



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**MODELO CINÉTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES  
(ANTIBIÓTICOS) PRESENTES EN UN AGUA RESIDUAL, BAJO UN SISTEMA DE  
TRATAMIENTO SECUENCIAL VERMIFILTRACIÓN –TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN  
AVANZADA**

**Edison Alexander Agudelo**

**Universidad Nacional de Colombia.**

**Sede Medellín**

**Facultad de Minas**

**Escuela de Geociencias Y Medio Ambiente**

**Medellín, Colombia**

**2019**



**MODELO CINÉTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES  
(ANTIBIÓTICOS) PRESENTES EN UN AGUA RESIDUAL, BAJO UN SISTEMA DE  
TRATAMIENTO SECUENCIAL VERMIFILTRACIÓN –TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN  
AVANZADA**

**Edison Alexander Agudelo**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Doctor en Ingeniería en Recursos Hidráulicos**

Director:

**Ph.D Santiago Alonso Cardona Gallo**

Línea de Investigación:

Calidad del Agua

Grupo de Investigación: Posgrado en Aprovechamiento en Recursos Hidráulicos. PARH

**Universidad Nacional de Colombia**

Facultad de Minas

Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2019

**(Dedicatoria o lema)**

*Quiero dedicar este trabajo a todos los que, de una u otra manera, ayudaron a construir el proyecto, a aquellos que creyeron o no en mí, a aquellos que dedicaron, en algún momento, su energía y pensamiento para que todo o nada me resultara. Pero sobre todo, quiero dedicar este trabajo a mis hijas; espero les sirva de inspiración a ellas para que sean conscientes de que siempre se puede empezar de nuevo y nunca es tarde para correr tras los sueños.*

*“El mundo es para quien nace para conquistarlo y no para quien sueña que puede conquistarlo, aunque tenga razón”*

*Tabaquería.*

*Fernando Pessoa*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a Dios, a ese Dios que reencontré en mí cuando creí que todo estaba perdido y las causas me estaban cercando. Agradecimientos muy sinceros por la colaboración y acompañamiento de mi director y amigo Santiago Alonso Cardona Gallo por su paciencia y orientación en los momentos difíciles que fueron muchos. A mi madre y sobrina por su apoyo en tantos momentos complicados de mi vida doctoral. Al amor y mis amigos que aunque pocos son muy valiosos, Mónica, Daniel Hermelín, Fanny Penagos quienes con su voz allanaron el arduo camino de esta construcción. Mil y mil gracias por estar ahí, es bueno saber que no se camina solo en el camino. A mis hijas que fueron y son siempre, el motor que me empuja adelante y no me dejaron claudicar a media marcha. También quiero agradecer a los profesores Hernán Darío Álvarez, Andrés Osorio, Jaime Ignacio Vélez y Andrés Gómez Giraldo por su orientación y apoyo económico a través de la Escuela de Geociencias y Medio Ambiente y el Laboratorio de hidráulica el cual llegó en el momento más oportuno. A Colciencias por la adjudicación de la Beca-crédito en la convocatoria 617 de 2013. A la Facultad de Minas. A todos los que de una u otra manera vieron el progreso en la consecución de este objetivo, Catalina Trejos, Angélica Prada, Eliana Bohorquez, Lina María Ramírez, Alejandro Cáceres, Johan Vásquez, David Quintero, Jaime Alzate, Gloria Vanegas que me hacía reír tanto a todos mil gracias.



## Resumen

En este estudio, se construyó un modelo cinético que permite modelar y/o simular el nivel de remoción de un contaminante emergente, el antibiótico beta lactámico (Meropenem). El sistema utilizado fue una combinación de un sistema biológico (Vermifiltración) y un sistema de oxidación avanzada basado en ozono-carbón activado. Dicho modelo, se validó en un sistema a escala piloto, con agua residual hospitalaria sintética, de características similares a las de un agua residual de hospital de alto nivel de complejidad de la ciudad de Medellín. Se obtuvo la eliminación total del antibiótico y una reducción del 90% de la DQO inicial en el sistema. La toxicidad aguda del agua disminuyó el 100%, hasta hacerse inocua para los microorganismos prueba (*E. coli* y *Staphylococcus aureus*). Se presentó la propuesta de un índice de oxidación, que permitió encontrar una relación funcional entre las variables de proceso y la eficiencia de remoción del antibiótico Meropenem. Los resultados de esta investigación, mostraron una interrelación y sinergia con la combinación de ambas tecnologías, y su utilización conjunta con un pseudocatalizador (cemento Portland), que mejoró la eficiencia en la producción de radicales hidroxilo con respecto a otras tecnologías basadas en ozono. Esto se demostró con la oxidación de un compuesto prueba como lo es el ácido paraclorobenzoico.

La combinación de cemento Portland (en pasta), más carbón activado en polvo y ozono (ozonación catalítica alcalina) permite una mayor generación de radicales hidroxilos y una mayor degradación de la materia orgánica e inorgánica oxidable representada como DQO, de un agua residual sintética.

**Palabras clave: (Radicales hidroxilo, ácido oxálico, oxidación avanzada, ozono, carbón activado, cemento Portland, PCBa, Antibióticos, Meropenem).**

## Abstract

A kinetic model that allowed modeling and / or simulating the level of removal of an emerging contaminant, the beta-lactam antibiotic (Meropenem) was developed. The system used was a combination of a biological system (Vermifiltration) and an advanced oxidation system based on ozone-activated carbon. First of all was validated in a pilot scale system with synthetic hospital wastewater, similar to wastewater a hospital of high complexity in the city of Medellín. The total elimination of the antibiotic and a 90% reduction of the initial COD in the system was obtained. The acute toxicity of the water decreased 100% until it became harmless for the test microorganisms (*E. coli* and *Staphylococcus aureus*). The proposal of an oxidation index was presented, which allowed finding a functional relationship between the process parameters and the removal of the antibiotic Meropenem. The results of this research showed an interrelation and synergy with the combination of both technologies, and their joint use with a pseudocatalyst (Portland cement), which improved the efficiency in the production of hydroxyl radicals with respect to other ozone-based technologies. That was demonstrated with the oxidation of a test compound such as parachlorobenzoic acid.

The combination Portland cement (in paste), plus activated carbon powder and ozone (alkaline heterogeneous catalytic ozonation) allows a greater generation of hydroxyl radicals and a greater degradation of the organic and inorganic matter as COD of a synthetic wastewater.

**Keywords: (Hydroxyl radicals, oxalic acid, advanced oxidation, ozone, activated carbon, Portland cement, PCBa)**

## Tabla de contenido

1. EL PROBLEMA DE LOS COMPUESTOS RECALCITRANTES EN EL MEDIO AMBIENTE Y LA SALUD HUMANA _____	23
<b>1.1 Planteamiento del problema</b> _____	<b>23</b>
<b>1.2 Objetivos</b> _____	<b>24</b>
1.2.1 Objetivo General _____	24
1.2.2 Objetivos Específicos _____	24
<b>1.3 Preguntas de Investigación</b> _____	<b>24</b>
<b>1.4 Hipótesis de Investigación.</b> _____	<b>25</b>
<b>1.5 Justificación</b> _____	<b>25</b>
<b>1.6 Antecedentes</b> _____	<b>28</b>
2. ASPECTOS TEÓRICOS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES Y SU ELIMINACIÓN _____	33
<b>2.1 Orígenes del Problema</b> _____	<b>33</b>
<b>2.2 Los Contaminantes Emergentes en Colombia</b> _____	<b>34</b>
<b>2.3 Tratamiento y Transformación</b> _____	<b>34</b>
2.3.1 Biodegradación _____	35
2.3.2 Oxidación Química _____	35
<b>2.4 Selección de la Tecnología Biológica que se Complemente de Manera Adecuada con el Sistema de Oxidación Avanzada</b> _____	<b>35</b>
□ <b>Fundamentos Teóricos del Sistema Vermifiltración para el Tratamiento de Aguas Residuales.</b> _____	<b>36</b>
<b>2.5 Fundamentos Teóricos de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOx) Basados en Ozono.</b> _____	<b>37</b>
2.5.1 Conceptos de la cinética de las reacciones químicas. _____	39
2.5.2 Cinética de la Descomposición Catalítica Heterogénea del Ozono en Agua. _____	41
2.5.3 Ozonación Catalítica Heterogénea de Contaminantes Orgánicos en Agua _____	54
<b>2.6 Reactores Químicos para Reacciones Heterogéneas.</b> _____	<b>57</b>
2.6.1 Tipos de Reactores Ideales. _____	57
2.6.2 Influencia del tipo de flujo sobre el desempeño del reactor. _____	58
<b>2.7 Modelamiento cinético de procesos químicos</b> _____	<b>59</b>
3. MATERIALES Y MÉTODOS APLICADOS EN LA INVESTIGACIÓN _____	62
<b>3.1 Ozonación catalítica</b> _____	<b>62</b>
<b>3.2 Técnicas experimentales utilizadas en el proyecto</b> _____	<b>68</b>
3.2.1 Sistema de Vermifiltración _____	68
3.2.2 Sistema acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ _____	71
3.2.3 Sistema oxidación avanzada _____	72
3.2.4 Sistema acondicionamiento de pH entre 5-9 _____	73
3.2.5 Procedimiento para realizar la selección del catalizador más efectivo para generar radicales hidroxilo (*OH) _____	74
3.2.6 Reactividad de la Matriz de Agua Residual Sintética al Ozono _____	75

3.2.7 Procedimiento para Determinar el Régimen Hidráulico. _____	76
3.2.8 Técnicas analíticas _____	76
<b>3.3 Sistema Experimental _____</b>	<b>78</b>
3.3.1 Proceso de Vermifiltración _____	79
3.3.2 Proceso acondicionamiento de pH $\geq 10$ _____	79
3.3.3 Proceso de oxidación avanzada _____	79
<b>3.4 Materiales y Reactivos _____</b>	<b>80</b>
3.4.1 Materiales _____	80
3.4.2 Reactivos _____	81
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA INVESTIGACIÓN _____</b>	<b>82</b>
<b>4.1 Diseño Experimental del Sistema de Vermifiltración. _____</b>	<b>82</b>
4.2.2 Polinomio Característico Asociado a las Variables de Respuesta _____	89
<b>4.2 Selección del Tipo de Catalizador más Adecuado para Llevar a Cabo el Sistema de Oxidación _____</b>	<b>93</b>
<b>4.3 Pruebas de Tratabilidad _____</b>	<b>104</b>
<b>4.4 Propuesta de Mecanismo de Oxidación de la Sal de Meropenem Basado en Evidencias Experimentales en el Sistema de Oxidación Propuesto. _____</b>	<b>119</b>
<b>4.5 Toxicidad Remanente del Meropenem _____</b>	<b>128</b>
<b>4.6 Propuesta de Diseño del Nuevo Sistema de Oxidación Avanzada Presentado en este Trabajo de Investigación. _____</b>	<b>130</b>
4.6.1 Regímenes Cinéticos en el Sistema de Oxidación Propuesto _____	130
4.6.2 Régimen Hidráulico en el Sistema de Tratamiento Propuesto. _____	132
4.6.3 Régimen de Absorción del Ozono _____	132
<b>4.7 Índice de Oxidación de un Agua Residual _____</b>	<b>134</b>
4.7.1 Interacción de la Luz y la Materia _____	134
4.7.2 Correlación del Parámetro $A_2/A_4$ con Diferentes Tipos de Materia Orgánica e Inorgánica Oxidable _____	135
4.7.3 Diseño Experimental Central Compuesto para Encontrar una Relación Funcional de la Reactividad al Ozono _____	138
4.7.4 Construcción del Índice de Oxidación _____	143
4.7.5 Comparación del Índice de Oxidación Vs el Factor Rct _____	145
<b>4.8 Modelación Matemática del Proceso _____</b>	<b>147</b>
4.8.1 Modelo semifísico de base fenomenológica (M.S.B.F) para la degradación de contaminantes emergentes presentes en un agua residual hospitalaria, bajo un sistema de oxidación ozono-carbón activado. Caso de estudio: agua residual contaminada con Meropenem. _____	148
4.8.2 Elaborar una Descripción Verbal y un Diagrama de Flujo de Proceso que se Complementen _____	150
4.8.3 Nivel de Detalle del Modelo y Formulación de la Hipótesis de Modelado _____	150
4.8.4 Definir tantos Sistemas de Proceso (SdeP) sobre el Proceso que se modelará, como los exija el nivel de detalle y representar la relación de todos los SdeP en un diagrama de flujo en bloques (DB) _____	154
<b>4.9 Pruebas de Tratabilidad de un Agua Residual Hospitalaria Sintética, en el Sistema de Oxidación Avanzada Propuesto. _____</b>	<b>157</b>

4.9.1 Evaluación del Sistema de Tratamiento Propuesto	158
4.9.2 Análisis de resultados con respecto a lo reportado por el modelo (Validación)	163
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	175
<b>5.1 Conclusión General</b>	<b>175</b>
<b>5.2 Conclusiones Específicas</b>	<b>175</b>
<b>5.3 Recomendaciones</b>	<b>177</b>
6. BIBLIOGRAFÍA	179

## Lista de Tablas

Tabla 1. Evolución de indicador de contaminantes emergentes en la Legislación de Suiza. Fuente: Giannakis et al. 2015 _____	27
Tabla 2. Ventajas y desventajas del sistema de vermifiltración y de tanque séptico. Fuente: Salazar Miranda (2005) _____	36
Tabla 3. Potenciales de oxidación de diferentes agentes oxidantes. Tomada de Domènech et al. (2018) _____	38
Tabla 4. Constantes de velocidad $k$ ( $L \cdot \text{MOL}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) del Radical hidroxilo y el Ozono con diferentes compuestos orgánicos. Tomada de Domènech et al. (2018) _____	38
Tabla 5. Procesos Avanzados de Oxidación. Tomada de Domènech et al. (2018) _____	38
Tabla 6. Pruebas experimentales para la caracterización fisicoquímica y del agua residual hospitalaria Fuente: Elaboración propia. _____	65
Tabla 7. Valores máximos reportados para estos parámetros en las caracterizaciones previas. Fuente: Elaboración propia. _____	68
Tabla 8. Sustancias referencia y cantidad para utilizar por litro de agua residual sintética. Fuente: Elaboración propia. _____	69
Tabla 9. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de Vermifiltración. Fuente: Elaboración propia _____	76
Tabla 10. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ . Fuente: Elaboración propia _____	77
Tabla 11. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de Oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia. _____	77
Tabla 12. Técnicas Analíticas Utilizadas en el Proceso de Ajuste de pH entre 5-9. Fuente: Elaboración propia. _____	78
Tabla 13. Resumen del diseño experimental central compuesto aplicado al proceso de Vermifiltración. Fuente. Elaboración propia. _____	83
Tabla 14. Resumen ANOVA para el diseño experimental central compuesto del sistema de Vermifiltración. Modelo cuadrático para la variable de respuesta "Eliminación de DQO". Fuente: Elaboración propia. _____	83
Tabla 15. Resumen ANOVA para el diseño experimental Central compuesto para el sistema de Vermifiltración. Modelo cuadrático para la variable de respuesta "Eliminación de Meropenem". Fuente: Elaboración propia. _____	87
Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos probados _____	94
Tabla 17. Resumen ANOVA del diseño experimental central compuesto. _____	97
Tabla 18. Composición atómica del carbón activado de acuerdo al análisis SEM _____	99
Tabla 19. Resultados del análisis de X.R.F (Fluorescencia de rayos X) para una muestra de carbón activado en polvo. _____	99
Tabla 20. Características fisicoquímicas de la pasta de cemento Portland (Yokoseki et al. 2004) _____	100
Tabla 21. Propiedades Físicas y Químicas del Meropenem. Fuente: <a href="https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/meropenem#section=Isomeric-SMILES">https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/meropenem#section=Isomeric-SMILES</a> _____	104
Tabla 22. Energía libre de Gibbs de reacción para las reacciones posibles (ver Figura 48). _____	108
Tabla 23. Diferentes tipos de agua con presencia o ausencia de Meropenem (6 mg/L) y sus valores de absorbancia a distintas longitudes de onda. Fuente: Elaboración propia. _____	113
Tabla 24. Características fisicoquímicas del agua de red y agua de red ajustada con pasta de cemento Portland. Fuente: Elaboración propia. _____	119
Tabla 25. Propiedades fisicoquímicas del agua inicial y tratada en las diferentes configuraciones del sistema. Fuente: Elaboración propia. _____	121
Tabla 26. Producción de radicales hidroxilo para diferentes tecnologías. Fuente: Elaboración propia _____	124

Tabla 27. Valores de concentración del Meropenem para aguas hospitalarias, salidas de plantas de tratamientos de aguas residuales y superficiales. Al-Ahmad et al. (1999)	128
Tabla 28. Resultados de la prueba de inhibición de actividad antimicrobiana. Fuente: Elaboración propia.	129
Tabla 29. Cálculo del número de Hatta1 y 2 para diferentes tipos de matriz de agua. Fuente: Elaboración propia.	131
Tabla 30. Resumen del diseño experimental central compuesto aplicado al proceso de ozonación catalítica. Fuente: Elaboración propia.	138
Tabla 31. Resumen ANOVA para el diseño experimental central compuesto, superficie de respuesta modelo cuadrático para el sistema de ozonación catalítica. Fuente: Elaboración propia.	139
Tabla 32. Caracterización de los puntos de descarga de la institución universitaria de primer nivel. Fuente. Monitoreo efectuado entre el 15-16 y 21-22 de noviembre de 2017 en la institución Hospitalaria.	148
Tabla 33. Parámetros simulados en el agua residual sintética. Agua de acueducto sin cloro. Fuente: Elaboración propia.	159
Tabla 34. Datos cinéticos de remoción de materia orgánica e inorgánica oxidable. Fuente: Elaboración propia.	159
Tabla 35. Parámetros de salida del agua residual sintética de cada subsistema en el sistema de tratamiento propuesto. Fuente: Elaboración propia.	160
Tabla 36. Absorbancias Características de un Agua Residual. Fuente: Elaboración propia.	162
Tabla 37. Error RMSE para la eliminación de Meropenem en pasta de cemento Portland. Fuente: Elaboración propia.	165
Tabla 38. Error RMSE para el sistema de Vermifiltración. Fuente: Elaboración propia.	167
Tabla 39. Datos del proceso de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ (experimental y predicho) y Cálculo del error para el subsistema acondicionamiento de pH para dos etapas del proceso. Fuente: Elaboración propia.	168
Tabla 40. Datos del proceso de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ (experimental y predicho) y Cálculo del error para el subsistema acondicionamiento de pH en el modelo ajustado. Fuente: Elaboración propia	170
Tabla 41. Reacciones ácido- base comunes en aguas residuales y/o naturales. Fuente: Hofmann et al. (2007).	170
Tabla 42. Comparación de datos reales y teóricos (modelo) en un sistema de oxidación catalítica alcalina. Fuente: Elaboración propia.	171
Tabla 43. Datos del subsistema de ajuste de pH entre 5-9 (experimental y predicho) y Cálculo del error para este subsistema. Fuente: Elaboración propia.	173

## Lista de Figuras

Figura 1. Ecotoxicidad Aguda de Algunos Compuestos Farmacéuticos. Fuente. Tomado de <i>Petrie et al.</i> (2014).	28
Figura 2. Estructuras de Resonancia de las moléculas de Ozono. Pereira et al. (2014)	41
Figura 3. Mecanismo de reacción catalítica Gas-Líquido-Sólido Fuente: Traducido de Beltrán 2004).	42
Figura 4. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen cinético lento. Fuente Beltrán (2004).	43
Figura 5. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen cinético Rápido. Fuente Beltrán (2004).	45
Figura 6. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen Difusión interna. Fuente Beltrán (2004).	47
Figura 7. Evolución de la concentración remanente adimensional del ácido oxálico con respecto al tiempo. (Rombos, adsorción sola; cuadrado, ozonación sola y triángulos, ozonación catalítica con carbón activado). Condiciones experimentales: Concentración inicial de ácido oxálico $8 \times 10^{-3}$ , $C_{O_3}$ (gas)=30 mg/L, masa de catalizador=1,25g/L, tamaño del carbón=1-1,6 mm, flujo de gas=15 L/h, agitación= 200 r.p.m, T= 20°C, pH=2.5. Fuente: Beltrán (2004).	50
Figura 8. Evolución de la concentración remanente adimensional del ácido oxálico con respecto al tiempo, correspondientes a experimentos de ozonación catalítica con un catalizador $TiO_2/Al_2O_3$ a diferentes tamaño de partículas. Condiciones experimentales: Concentración inicial de ácido oxálico $8 \times 10^{-3}$ , $C_{O_3}$ (gas)=40 mg/L, masa de catalizador=g/L, flujo de gas=15 L/h, agitación= 300 r.p.m, T= 20°C, pH=2,5, tamaño de partícula (Rombos 1-1,6 mm, cuadrado 1,6-0,5 mm, y triángulos 2-2,5 mm). Fuente: Beltrán (2004).	53
Figura 9. Esquema de las principales rutas de reacción producidas durante la ozonización catalizada con carbón activado (AC). Tomado de Pereira et al. (2014).	54
Figura 10. Reacción de los grupos cromeno y Pirrona. Tomado de Pereira et al. (2014)	55
Figura 11. Reacciones en cadena tipo radical Elovitz and Von Gunten (1999), Pereira et al (2010), Beltrán et al. (2009), Pocostales et al. (2010).	55
Figura 12. Variación de $k_{Het}$ . con las propiedades texturales indicadas de los carbones activados. ACN2 es el carbón activado original y ACgxh, donde x indica la duración en horas de la gasificación a 900 °C con $CO_2$ , son las muestras tratadas. Tomado de Pereira et al. (2014)	56
Figura 13. Tanque Reactor Completamente Agitado.	57
Figura 14. Reactor Flujo Pistón	58
Figura 15. Modelo conceptual para la contrucción de un sistema de tratamiento que permita la degradación de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en un agua residual hospitalaria, bajo un sistema de oxidación ozono- carbón activado. Caso de estudio: degradación y mineralización del antibiótico beta-lactámico Meropenem. Fuente: Elaboración propia.	64
Figura 16. Sistema de Vermifiltración a escala de laboratorio de 4" de Diámetro Nominal. Fuente: Elaboración propia.	66
Figura 17. Foto interna del Vermifiltro donde se aprecian las capas. Fuente: Elaboración propia.	70
Figura 18. Composición vertical del Vermifiltro. Fuente. Elaboración propia.	70
Figura 19. Pasta de cemento en agua residual. Fuente: Elaboración propia	72
Figura 20. Esquema del sistema de tratamiento de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración Propia.	72
Figura 21. Equipo de ozono utilizado en la experimentación. Fuente: Elaboración propia	73
Figura 22. Cuarzo en agua residual. Fuente: Elaboración propia	74
Figura 23. Esquema del sistema experimental original contemplado en el proyecto. Fuente: Elaboración propia	75

Figura 24. Reactor donde se realizó el proceso de Vermifiltración a escala laboratorio. Fuente: Elaboración propia.	79
Figura 25. Reactor donde se realizó el proceso de acondicionamiento de pH. Fuente: Elaboración propia.	79
Figura 26. Sistema de oxidación avanzado preliminar. Fuente: Elaboración propia	80
Figura 27. Valores medidos y predichos por el modelo propuesto para la variable de respuesta "Eliminación de DQO". Elaboración propia.	85
Figura 28. Superficie de contorno para la variable de respuesta "Eliminación de DQO". Fuente: Elaboración propia	86
Figura 29. Lombrices utilizadas en el experimento treinta (30) días después de iniciado la corrida experimental. Fuente: Elaboración propia.	86
Figura 30. Cubo experimental de la variable de respuesta "pH de salida". Fuente: Design Expert v10.	88
Figura 31. Superficie de contorno de la variable de respuesta "pH de salida". Fuente: Design Expert v10.	88
Figura 32. Superficie de respuesta para la variable de respuesta "Eliminación de DQO". Fuente: Design Expert v10.	89
Figura 33. Superficie de respuesta para la variable de respuesta "Eliminación de Meropenem". Fuente: Design Expert v10.	90
Figura 34. Superficie de contorno para la variable de respuesta "Eliminación de Meropenem". Fuente: Design Expert v10.	91
Figura 35. Representación gráfica del punto de trabajo óptimo del modelo general. Fuente: Design Expert v10.	92
Figura 36. Superficie de respuesta para la variable de respuesta "pH de salida". Fuente: Design Expert v10.	92
Figura 37. Montaje experimental para la toma de muestras (A) y sistema de agitación dentro de incubadora (B). Fuente: Elaboración propia.	94
Figura 38. Porcentaje de eliminación de ácido oxálico por cada 250 mg de catalizador, a 25 °C y pH inicial 10. 1 mg de ozono. 1000 mg de ácido oxálico	95
Figura 39. Superficie de contorno para el experimento con el catalizador compuesto.	97
Figura 40. Análisis SEM para carbón activado en polvo A y fijo en perlas de vidrio B.	99
Figura 41. Relación catalizador compuesto (Carbón activado y polvo-cemento Portland (1:1))/ Ozono=2000. Tiempo de reacción 1 hora. 1 mg de ozono. Masa inicial de ácido oxálico 1000 mg. Volumen de reacción 500 ml.	101
Figura 42. Perlas de vidrio, limpias, con resina y con el carbón activado fijo en su superficie. Fuente: Elaboración propia.	102
Figura 43. Estructura Química del Meropenem. Fuente: Elaboración propia.	104
Figura 44. Primera disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración Propia.	105
Figura 45. Segunda disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración Propia.	105
Figura 46. Reacciones de descomposición del Meropenem en pasta de cemento. Fuente: Elaboración Propia.	106
Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis de agua residual sintética (agua de red, carbonato de sodio y caolín), con ajuste y sin él, de pH con pasta de cemento y 6 mg/L. Fuente: Elaboración propia.	107
Figura 48. Orden de las reacciones en el sistema de alcalinización. Fuente: Elaboración propia.	109
Figura 49. Mecanismo de ruptura del núcleo betalactámico por hidrólisis básica. Fuente: Elaboración propia.	109
Figura 50. Primera disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración propia.	110
Figura 51. Degradación de la molécula de Meropenem en pasta de cemento en el tiempo. $C_0 = 6$ mg/L. Fuente: Elaboración propia.	111

Figura 52. Estructura química del Meropenem y de los compuestos formados en la hidrólisis básica. Tomada de Hrabák et al. (2011). _____	112
Figura 53. Espectro de masas del Meropenem (A) y de las sales sódicas y el meropenem con el anillo amida abierto (B). Tomado de Hrabák et al. (2011). _____	112
Figura 54. Espectro del agua desionizada ajustada con carbonato de sodio, Hidróxido de sodio (NaOH) contaminada y sin contaminar con 6 mg/L de Meropenem. Fuente: Elaboración propia _____	114
Figura 55. Espectro del agua sintética, contaminada y sin contaminar con 6 mg/L de Meropenem. Fuente: Elaboración propia. _____	114
Figura 56. Espectro de absorción UV-Vis de una muestra de agua sintética contaminada con 6 mg/L de Meropenem antes del ajuste de pH (curva negra), acondicionada en pasta de cemento (Curva azul) y oxidada veinte (20) minutos (curva morada). Fuente: Elaboración propia. _____	115
Figura 57. Espectro de absorción del agua destilada y agua destilada con carbonato de sodio. Fuente: Elaboración propia. _____	116
Figura 58. Espectro de absorción del sulfato de amonio. Fuente: Elaboración propia. _____	116
Figura 59. Degradación de la sal de Meropenem en el tiempo. Fuente: Elaboración propia. _____	117
Figura 60. Cromatograma análisis HPLC. Fuente: Mendez et al. (2008). _____	118
Figura 61. Cambios en la concentración normalizada de la DQO para el mismo tipo de agua (DQO= 6651 ppm) y diferentes combinaciones del sistema. Flujo de ozono (43,2 mg/min), caudal de aire ozonado (5 L/min). Caudal de recirculación de agua 1,3 L/min. Fuente: Elaboración propia. _____	121
Figura 62. Cambios en la concentración de PCBA en diferentes tipos de agua en el sistema de oxidación avanzado propuesto. Fuente: Elaboración propia _____	123
Figura 63. Prueba de actividad antimicrobiana del Meropenem (6 mg/L) con los microorganismos E. Coli y St. Aureus. Fuente: Elaboración propia. _____	130
Figura 64. Espectro Electromagnético. Tomado de Thomas and Burgess (2004) _____	134
Figura 65. Correlación entre la DQO de un agua residual y el parámetro $A_2/A_4$ . Fuente: Elaboración propia. _____	136
Figura 66. Parámetro sustituto $A_2/A_4$ a diferentes concentraciones de yoduro de potasio en agua destilada. Fuente: Elaboración propia. _____	136
Figura 67. Parámetro sustituto $A_2/A_4$ a diferentes concentraciones de Fenol en agua destilada. Fuente: Elaboración propia. _____	137
Figura 68. Parámetro sustituto $A_2/A_4$ a diferentes concentraciones de Ácido oxálico en agua destilada. Fuente: Elaboración propia. _____	137
Figura 69. Ajuste de los valores reales y los predichos por el modelo. Fuente: Designe expert. V10. _	140
Figura 70. Errores residuales de la respuesta del modelo. Fuente: Fuente: Designe expert. V10. _____	140
Figura 71. Espacio de variación de la variable de respuesta. Fuente: Designe expert. V10. _____	141
Figura 72. Constante cinética observada de pseudo primer orden en función de la reactividad. Fuente: Elaboración propia. _____	141
Figura 73. Parámetro Rendimiento de ozono (Roz) para diferentes tipos de agua ( $A_2/A_4$ ). Fuente: Elaboración propia. _____	144
Figura 74. Modelación Matemática del Proceso. Fuente: Elaboración propia. _____	147
Figura 75A. Diagrama de flujo de proceso de tratamiento de un agua residual contaminada con Meropenem (Vermifiltración). Fuente: Elaboración propia. _____	152
Figura 76. Diagrama de procesos por corrientes. Fuente: Elaboración propia _____	156
Figura 77. Degradación de materia orgánica e inorgánica oxidable representada como DQO en función del tiempo para diferentes tipos de aguas. Fuente: Elaboración propia. _____	158
Figura 78. Montaje de planta piloto para probar la eliminación de materia orgánica e inorgánica oxidable. Fuente: Elaboración propia. _____	159
Figura 79. Cambio en la DQO en función del tiempo. Flujo de ozono 15.85 mg/min. Caudal del agua residual 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia. _____	160

Figura 80. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual sintética para la prueba de eliminación de materia orgánica e inorgánica oxidable, a la salida de los diferentes subsistemas _____	162
Figura 81. Degradación de la molécula de Meropenem en un sistema de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ . Fuente: Elaboración Propia _____	164
Figura 82. Degradación de materia orgánica en un sistema de Vermifiltración, con un agua residual sintética de DQO inicial de 1600 ppm. Valor de pH entre 5-9. Caudal 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia. _____	166
Figura 83. Degradación de materia orgánica en un sistema de Vermifiltración, con un agua residual sintética de DQO inicial de 2500 ppm. Valor de pH entre 5-9. Caudal 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia. _____	166
Figura 84. Comparación entre los valores medidos y los predichos de pH para el subsistema de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ . Fuente: Elaboración propia. _____	167
Figura 85. Cambios en el pH en agua destilada con pasta de cemento Portland una relación 1:10 en función del tiempo. Fuente: Elaboración propia. _____	169
Figura 86. Comparación entre los valores medidos y los predichos de pH para el subsistema de acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$ , modelo ajustado Fuente: Elaboración propia. _____	170
Figura 87. Comparación entre los valores medidos y los predichos de DQO para el sistema de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia. _____	171
Figura 88. Cambio en la densidad para el sistema de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia. _____	172
Figura 89. Representación de los datos experimentales y del modelo en el subsistema de ajuste de pH entre 5-9. Fuente: Elaboración propia. _____	173

### Lista de Símbolos y Notación

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Alúmina.
2. AMVA: Área Metropolitana del Valle de Aburra.
3. AOP's: Advanced Oxidation Process
4. BET: Isoterma, Área superficial
5. BID: Banco Interamericano de Desarrollo.
6. CE: Contaminantes Emergentes.
7. CRETIB: Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable, Biológico-infeccioso.
8.  $\text{CO}_2$ : Gas carbónico.
9.  $\text{CO}_3^{2-}$ : ion carbonato.
10. CSTR: Continuous Stirred-Tank Reactor.
11. CV: Porcentaje de covariancia.
12. D.N= Diámetro nominal.
13. DNP: Departamento Nacional de Planeación.
14.  $\text{DBO}_5$ : Demanda Biológica de Oxígeno (5 días).
15. DQO: Demanda Química de Oxígeno.
16. EPA: Environmental Protection Agency de EE.UU.
17. EEC: European Economic Community.
18. EU: European Union.
19. F-TIR: Fourier transform infrared.
20. gr/ml: Gramos por mililitros
21.  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Peróxido de Hidrógeno.
22.  $\text{HCO}_3^-$ : ion bicarbonato
23. IMS: Institute for Healthcare Informatics.
24. INS: Instituto Nacional de Salud de Colombia.
25.  $K_{\text{obs}}$ : Constante cinética observada.
26. MAVDT: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
27. MADS: Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

28. MICROPOLL: Micropollutants  
(Microcontaminante)
29. OMS: Organización Mundial de la Salud.
30. ONU: Organización de la Naciones Unidas.
31. \*OH: Radical hidroxilo.
32. OH: ion hidroxido.
33. P<sub>A</sub>: presión parcial de A.
34. PAOx: Proceso avanzado de oxidación.
35. pK<sub>a</sub>: Constante de disociación.
  
36. PNUD: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo.
37. PTAR: Planta de tratamiento de Aguas Residuales.
38. pH: Potencial de Hidrógeno.
39. R<sub>ct</sub>: Exposición al radical hidroxilo/Exposición al ozono.
40. SdeP: Sistema de Proceso.
41. UCI: Unidad de Cuidados Intensivos.
  
42. UNICEF: (Iniciales en inglés) Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia).
43. UV: Ultravioleta- Visible.
44. UVV: Ultravioleta al vacío.
45. WHO: World Health Organization.
46. XRF: Fluorescencia de rayos X.

## **Anexos**

Anexo A. Mecanismos y Parámetros de Diseño de la Vermifiltración

Anexo B. Ozonación Catalítica

Anexo C. Tablas de Datos Cinéticos y Termodinámicos

Anexo D. Caracterización del agua residual del hospital. Noviembre de 2017

Anexo E. Curvas de calibración de diferentes compuestos utilizados para caracterizar el sistema de ozonación catalítica.

Anexo F. Diseño hidráulico de la bomba para la planta de tratamiento de agua.

Anexo G. Sistemas de proceso

## INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso finito fundamental para el bienestar de todos los seres vivos y su disponibilidad es cada vez más escasa. Una gestión ambiental adecuada del recurso hídrico es un prerrequisito del desarrollo sostenible, debido a que el agua juega un papel esencial en reforzar la resiliencia de los sistemas económicos, sociales y ambientales, ayudándoles a responder a cambios impredecibles (ONU, 2015). De acuerdo con datos reportados en el informe “Progresos en materia de agua potable, saneamiento e higiene” (OMS-UNICEF, 2017), 2,1 billones de personas carecen de acceso a servicios de agua potable y 4,5 billones de personas carecen de servicios de saneamiento, ambos gestionados de forma segura.

El informe “Impactos Económicos del Cambio Climático en Colombia” (DNP, 2014), presenta un estudio prospectivo acerca del posible impacto económico generado por el cambio climático en Colombia. En el informe se presenta un panorama negativo para el país en materia de precipitación y temperatura promedio. Conociendo que la precipitación es la manera natural que tiene el medio ambiente de recargar acuíferos profundos y ríos, la situación es alarmante. Los escenarios estudiados para la precipitación en este informe, sugieren una disminución sobre todas las regiones Andina, el Caribe y el sur del Pacífico que se intensificaría a lo largo del siglo. Incluso algunos informes hablan de una disminución hasta del 30% del régimen actual de lluvias (PNUD, 2009). Hacia el final del siglo (2071-2100) las disminuciones de precipitación en la Cordillera Oriental y la Guajira serían las más pronunciadas y podrían ser de hasta 70% menos, respecto del clima actual. Por su parte, en algunos sectores de la Región Amazónica, del Litoral Pacífico y del Magdalena Medio se presentarían aumentos en la precipitación de entre 10% y 40%. Es decir, zonas menos habitadas tenderán a recibir más precipitación y las zonas más pobladas presentarán escasez de agua. Ante este panorama, las políticas públicas deben ir encaminadas a contener, corregir, mitigar y controlar la contaminación de las fuentes hídricas. En particular, en América Latina, donde es necesario proteger todas las fuentes de agua, tanto superficiales como subterráneas (BID, 2018).

En los últimos años, se han identificado una serie de compuestos en las aguas residuales, los cuales por sus características químicas no pueden ser degradados completamente (e incluso ni en forma parcial), a través de los procesos biológicos convencionales (plantas de tratamiento de aguas residuales PTAR). Estos compuestos se llaman contaminantes emergentes (CE) o compuestos recalcitrantes (Meffe y De Bustamante, 2014; Johnson et al. 2015; Xu et al. 2013; Petrie et al. 2014; Alexy et al. 2004). En este grupo se identifican, entre otros, los antibióticos, los disruptores endocrinos, productos para el cuidado personal, pesticidas (Prosser and Sibley, 2015; Muñoz et al. 2008). Estos son compuestos de origen natural y/o sintético de uso masivo en humanos y animales, no solo como medicamentos, sino también como coadyuvantes en la nutrición animal. Investigaciones recientes han documentado que los CE están presentes a escala global, incluso en zonas poco habitadas (Glassmeyer, 2007). Existen numerosos trabajos que han estudiado el efecto de los antibióticos en el ambiente y en la aparición de cepas de bacterias más resistentes a los tratamientos profilácticos convencionales (Homem y Santos, 2011. Wellintong et al. 2013. EPA, 2013; Gust et al. 2012; Gutiérrez, 2009; Pallares y Martínez, 2012). Esto convierte la contaminación de aguas residuales por antibióticos, en un asunto de salud pública que tiene actualmente toda la focalización de las autoridades sanitarias no solo a nivel nacional, sino también internacional.

La resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, presenta los límites máximos permisibles para la descarga a fuentes de agua superficiales y a la red de alcantarillado público de parámetros sanitarios característicos de las aguas residuales (DQO; DBO<sub>5</sub>, Sólidos suspendidos totales etc). No obstante, esta norma no presenta ningún tipo de límite para contaminantes emergentes del tipo

antibióticos, disruptores endocrinos, preservantes presentes en cosméticos para el cuidado personal, entre otros. El decreto 4741 de 2005, presenta los criterios para definir un residuo peligroso (CRETIB) lo cual categoriza los contaminantes emergentes en este nivel, dadas sus características tóxicas (mutagénicos, teratogénicos). A pesar de ello, se debe avanzar en la identificación y valoración de este tipo de contaminantes en las fuentes de agua superficial y subterránea, puesto que muchas de estas fuentes son el abastecimiento de agua potable para la población. Esta investigación presenta una tecnología de bajo costo, capaz de tratar y degradar este tipo compuestos, que se perfilan como un grave problema de salud pública en el mundo. Para lograr este objetivo, se definieron las tecnologías de tratamiento más aplicadas internacionalmente para tratar estos contaminantes, y se encontró que los procesos de oxidación avanzada son capaces de degradarlos de manera rápida y económica. Luego de la selección de un sistema de tratamiento apropiado, se procedió a diseñar y probar el sistema y por último, se definió un modelo cinético que permitió modelar, simular y predecir de manera correcta el mecanismo cinético de degradación del antibiótico prueba (Meropenem), en términos de variables “macro” como la DQO.

El capítulo 1 de esta investigación comprende el planteamiento del problema, en donde se define el impacto generado por este tipo de contaminante en Colombia y el mundo, y se presenta la hipótesis de la investigación y los objetivos que se pretenden alcanzar. El capítulo 2 define la información teórica existente sobre el proceso de oxidación avanzada y Vermifiltración. El capítulo 3 presenta los materiales y métodos aplicados en la investigación. El capítulo 4 plantea los resultados y análisis de la propuesta tecnológica evaluada. Los resultados arrojados en este trabajo muestran que la combinación del proceso de oxidación avanzada con la Vermifiltración, resultó ser más adecuada desde el punto de vista técnico para tratar este tipo de contaminante, debido a que por sí solos no alcanzan los niveles de remoción de materia orgánica e inorgánica oxidable, representada como DQO y de eliminación del Meropenem. El capítulo 5 enumera las conclusiones y recomendaciones generadas en la investigación.



## 1. EL PROBLEMA DE LOS COMPUESTOS RECALCITRANTES EN EL MEDIO AMBIENTE Y LA SALUD HUMANA

La contaminación por compuestos de características recalcitrantes, es una problemática que gran parte de la población aún hoy desconoce y las autoridades ambientales avanzan a una velocidad diferente a la aparición de nuevos compuestos de uso diario, como medicamentos, preservantes de productos cosméticos, compuestos hormonales, etc. No existe a la fecha en el país un estudio serio acerca de la inter-relación entre el consumo de compuestos como antibióticos con presencia en alimentos y fuentes de agua y la aparición de enfermedades. No obstante, a nivel internacional se han adelantado investigaciones y se ha limitado su uso tanto en actividades humanas como pecuarias. Ante esa carencia de investigación nacional y ante la evidencia científica recopilada, la autoridad ambiental podría hacer uso del principio de precaución, esbozado en el Artículo 9 de la ley 99 de 1993, para regular de manera directa actividades potencialmente generadoras de estas sustancias, como en el caso de Hospitales, Clínicas, empresas farmacéuticas y de productos químicos, entre otros.

### 1.1 Planteamiento del problema

Los contaminantes emergentes son una categoría de compuestos presentes en las aguas residuales tratadas y sin tratar, a concentraciones del orden de nano y microgramos, entre ellos podemos nombrar: los antibióticos, los disruptores endocrinos, drogas ilícitas, productos cosméticos, etc. Su presencia en el ambiente acuático es preocupante debido a su posible impacto ecológico sobre la biota acuática y la salud humana (Petrie et al. 2014). Por tal razón, la implementación de tecnologías de eliminación de contaminantes emergentes, se convierte en un requisito clave para cumplir la meta del reúso y uso eficiente del agua.

Las tecnologías para la depuración de aguas residuales basadas en procesos biológicos, no alcanzan a eliminar los contaminantes emergentes, debido a que muchos de ellos son diseñados desde su concepción para resistir el ataque biológico, como los preservantes de productos cosméticos o los compuestos antimicrobianos para tratar enfermedades. La cobertura de tratamiento de aguas residuales en Colombia, aunque ha mejorado (pasando del 22% en el año 2013 a 48,2 % en el 2016) en su mayoría solo aplican procesos de pretratamiento y tratamientos primarios (separación de materia orgánica gruesa) (DNP, 2017). Dichos sistemas muchas veces no operan adecuadamente (Lizarazo y Orjuela, 2013) y, además, no eliminan los contaminantes de tipo recalcitrante a los tratamientos biológicos, que contaminan sin remedio las fuentes de agua superficial y subterránea donde se descargan. A propósito de este asunto, (Botero-Coy et al. 2018) evaluaron veinte (20) productos farmacéuticos característicos en las aguas residuales en diferentes ciudades del país (Bogotá, Medellín, Florencia y Tumaco). En todos los sitios monitoreados, se encontró presencia de todos los compuestos farmacéuticos analizados, en concentraciones hasta de 50 µg/L para el caso del acetaminofén.

Los procesos de tratamiento de aguas basados en el radical hidroxilo han tomado gran relevancia, dado que este compuesto posee un alto poder oxidante, solo superado por el flúor. Los principales subproductos de su reacción son CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y agua. Actualmente, los procesos de oxidación avanzada (radical hidroxilo) son una alternativa interesante para el tratamiento de compuestos recalcitrantes o emergentes presentes en aguas residuales. Este trabajo de investigación presenta un modelo cinético para la degradación de un tipo de contaminante emergente (antibiótico Meropenem), desde una perspectiva de parámetros agrupados (*surrounding*), donde se muestra la eficiencia de este tipo de tecnología en la eliminación del compuesto, como una técnica novedosa, promisoriosa y viable desde el punto de vista energético y ambiental con respecto a otras técnicas de oxidación avanzada.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo General

Desarrollar una tecnología basada en la combinación de procesos de oxidación avanzada con procesos biológicos, que permita degradar y mineralizar un contaminante emergente tipo antibiótico (Meropenem) presente en las aguas residuales, que sea eficiente desde el punto de vista económico y ambiental.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar el tipo de carbón activado más adecuado, para maximizar la producción de radicales hidroxilo.
- Seleccionar la tecnología biológica más adecuada que sea complementaria al proceso físico-químico seleccionado
- Implementar la configuración de un sistema de tratamiento biológico-fisicoquímico más adecuada, para maximizar la generación de radicales hidroxilo, en el sistema ozono- carbón activado.
- Diseñar la mejor configuración seleccionada, con agua residual sintética contaminada con Meropenem.
- Validar el modelo matemático con datos experimentales y evaluar la toxicidad remanente en el agua residual tratada.
- Simular matemáticamente el proceso de tratamiento de un agua residual contaminada con Meropenem un antibiótico representativo del mercado Colombiano.

## 1.3 Preguntas de Investigación

- ¿Los sistemas de tratamiento de agua combinados (procesos físico-químicos y/o biológicos), son capaces de llevar un agua residual hospitalaria, a unas condiciones de contaminación y toxicidad adecuadas para su descarga en una red pública de alcantarillado, o a una fuente de agua superficial?
- ¿Qué papel desempeña el contenido y tipo de materia oxidable disuelta presente en el agua residual en la eficiencia del proceso?
- ¿Qué efecto produce la no combinación de diferentes tecnologías (biológica-fisicoquímica) en la eliminación de la toxicidad generada por un antibiótico beta-lactámico (Meropenem)?
- ¿Qué influencia tienen en la eficiencia de generación de radicales hidroxilos, distintos tipos de materiales catalíticos?

#### 1.4 Hipótesis de Investigación.

Un modelo cinético basado en el tipo y concentración de la materia orgánica e inorgánica oxidable, en un agua residual hospitalaria, permitirá predecir la eficiencia de eliminación y la toxicidad remanente de un tipo de contaminante emergente (el antibiótico beta-lactámico, Meropenem) presente en un agua residual. Dicho modelo cinético se compone de un sistema biológico y otro físico-químico que se complementan, ambos sistemas trabajarán de manera acoplada para reducir la toxicidad.

La propuesta en este trabajo de investigación, es encontrar una relación funcional entre las variables de proceso y la eficiencia de remoción del contaminante (el antibiótico Meropenem), teniendo como variable de respuesta de dicho modelo cinético, la DQO remanente en el agua residual tratada. Lo novedoso de esta tecnología, será la interrelación y sinergia alcanzada con la combinación de ambas tecnologías en un equipo compacto, escalable, que permita una mayor degradación de este contaminante, que la obtenida por estas tecnologías de manera separada.

#### 1.5 Justificación

La combinación de procesos de oxidación avanzada con procesos biológicos, se ha convertido en una línea de investigación interesante para conseguir mejores estándares de descontaminación, desde el punto de vista de contaminantes emergentes en aguas residuales (Sanz et al. 2012). Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, no logran llevar las aguas tratadas allí a unas condiciones de limpieza adecuadas para pensar en un reúso directo (Meffe y De Bustamante, 2014; Johnson, et al. 2015; Xu et al. 2013; Petrie et al. 2014; Alexy et al. 2004). La implementación de sistemas conjuntos de oxidación avanzada y procesos biológicos de “fácil operación”, se presentan como una alternativa viable para combatir el problema de contaminación de aguas naturales por causa de aguas residuales sin tratamiento, que amenaza la salud pública.

Jans and Hoigné (1998) presentaron el proceso de oxidación avanzada “carbozone”, basado en la generación de radicales hidroxilo bajo la influencia del carbón activado. Este proceso ha mostrado ser tan eficiente en la generación de radicales hidroxilo como otros sistemas ya probados, como por ejemplo el usado con peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta  $H_2O_2/UV$  (Sánchez-Polo et al. 2007). En el trabajo adelantado por Sánchez-Polo et al. (2005), se demostró que los carbones activados con gran área superficial y de carácter básico, eran los más eficientes para convertir el ozono en radical hidroxilo, a través de la interacción del ozono con los grupos pirrol presentes en la superficie del carbón, lo cual conlleva a un aumento del radical superóxido ( $O_2^-$ ) y este a su vez, aumenta la transformación del ozono en radical hidroxilo. Se demostró que la incorporación de centros metálicos, especialmente iones metálicos reducidos ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) entre las capas de carbón, al igual que los grupos superficiales básicos, contribuyen principalmente a la descomposición del ozono en la superficie del carbón activado. Los autores demostraron que se presenta una baja adsorción de la materia orgánica e inorgánica oxidable en el carbón activado, y que esto no afecta sustancialmente las reacciones de iniciación y promoción que transforman el ozono en radical hidroxilo.

El sistema de oxidación avanzada basado en ozono, es ideal para el tratamiento de contaminantes emergentes del tipo antibióticos, debido a la evidencia que existe sobre la efectividad del ozono tanto para tratar este tipo de contaminantes específicos (Lee et al. 2014), como la alta reactividad y poca selectividad que presenta el radical hidroxilo. A partir de los más recientes trabajos de eliminación de antibióticos con ozono y radical hidroxilo en aguas residuales reales (Lee et al. (2014), Yong and Lin (2012), De la Cruz et al. (2012). Lee et al. (2010)), se ha encontrado una fuerte dependencia del tipo y cantidad de la materia

orgánica e inorgánica oxidable presente en el agua residual, con la eficiencia del proceso. El sistema de tratamiento que se pretende diseñar y construir, busca ser un sistema adecuado a la realidad colombiana, debido no solo a que nuestras aguas residuales son producto de una mezcla de distintos procesos, sino también a la carencia de sistemas de tratamiento, lo cual hace, necesariamente, que las condiciones de materia orgánica e inorgánica oxidable en las aguas residuales, sean diferentes a las estudiadas por esos autores. El sistema desarrollado se acoplará a un sistema de tratamiento biológico, para tratar un agua residual de características similares a las encontradas en un agua residual hospitalaria.

Existen numerosos trabajos científicos acerca de la afectación de los antibióticos en ambientes acuáticos y, en especial, sobre los productores primarios de la cadena trófica, en donde se demuestra el impacto negativo de estos compuestos en concentraciones del orden de nano y microgramos (Rizzo et al. 2013; González-Pleiter et al. 2013; EPA, 2013; Díaz et al. 2008; Gust et al. 2012; Crane et al. 2006). Se ha encontrado que los antibióticos pueden trabajar de manera sinérgica aumentando la toxicidad sobre el medio ambiente acuático (Meffe y De Bustamante, 2014; Johnson et al. 2015; Xu et al. 2013). Estos compuestos contaminan las fuentes de agua superficiales y subterráneas, tanto por medio de las excreciones humanas y manejo inadecuado de medicamentos vencidos, como por la producción ganadera y avícola (Cruz-Morató et al. 2014; EPA, 2013; Meffe y De Bustamante; 2014).

En estudios realizados sobre los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales de varios países europeos, específicamente de España, Italia, Alemania, así como también en EE.UU, se han encontrado una amplia gama de casi todos los antibióticos usados por el hombre para combatir las infecciones, lo cual demuestra que este tipo de tecnología no es capaz de degradar esa clase de sustancias (Johnson et al. 2015; Rizzo et al. 2013). Más notorio aún, es el hecho de que los antibióticos en el medio ambiente, contribuyen a la aparición de cepas de bacterias más resistentes a los tratamientos profilácticos convencionales y por lo tanto, tienen un impacto negativo en la salud pública global (Homem y Santos., 2011; EPA, 2013; Gust et al. 2012; Gutiérrez., 2009; Pallares y Martínez., 2012. Wellington et al. 2013).

La industria de producción ganadera y avícola, también es una de las principales generadoras de contaminantes emergentes (tipo antibióticos), puesto que dicha industria utiliza grandes cantidades de antibióticos como coadyuvantes en la alimentación de los animales. Aun en países desarrollados como EE.UU, en donde la regulación de estos compuestos en aguas residuales es muy fuerte, existe gran riesgo de contaminación del suelo, las aguas superficiales y subterráneas por un manejo inadecuado de purines y estiércoles utilizados como fertilizantes orgánicos. Se estima que esta industria consumió alrededor de 29 millones de libras (más de 13000 toneladas) de antibióticos en el año 2010, sólo en Estados Unidos; la mayoría de ellos utilizados como coadyuvantes para mejorar la asimilación de nutrientes y favorecer un rápido crecimiento de los animales. Esta cantidad representa de tres (3) a cuatro (4) veces más, de la cantidad de antibióticos consumida para uso en humanos en EE.UU (EPA, 2013). Aún no están claros los efectos que el consumo de carne y vegetales con antibióticos pueden hacer en el cuerpo humano (EPA, 2013; Petrie et al. 2014). No obstante, la salida de antibióticos al medio ambiente, representa tanto una amenaza para la atención de los pacientes como para el control de las enfermedades en todo el mundo (WHO, 2011).

En Europa, aunque existen estándares de concentración máxima permitida de antibióticos en alimentos de origen animal, y de algunos contaminantes emergentes como el diclofenaco y algunos Estradioles (Petrie et al. 2014), la norma frente a este tipo de contaminantes en agua es aún incipiente. La norma *EU directive 93/67/EEC (comisión of the european communities 1996)* reporta la concentración máxima de ciertos compuestos, los cuales representan algún riesgo para la salud de las personas y el medio ambiente. En Suiza, por ejemplo, se vienen tomando acciones para minimizar la contaminación por contaminantes emergentes por parte de la Agencia Federal del Medio Ambiente de Suiza (Giannakis et

al.2015) desde el año 2006, con la adopción de una estrategia denominada *MICROPOLL* (*iniciales en inglés de micro contaminantes*), se ha planteado eliminar cerca del 80% de la cantidad presente de algunos micro contaminantes en sus aguas residuales, específicamente seis (6) sustancias de las doce (12) listadas en la Tabla 1, y divididas en muy bien eliminadas y bien eliminadas. Esta estrategia se implementó desde enero de 2016.

Tabla 1. Evolución de indicador de contaminantes emergentes en la Legislación de Suiza. Fuente: Giannakis et al. 2015

Nombre del contaminante	Tipo de contaminante
<b>Muy bien eliminado</b>	
Amilsuprida	Antidepresivo
Carbamazepina	Antiepiléptico
Citalopram	Antidepresivo
Claritromicina	Antibiótico
Diclofenaco	Analgésico
Hidroclorotiazida	Diurético
Metoprolol	Betabloqueador
Venlafaxina	Antidepresivo
<b>Bien eliminado</b>	
Benzotriazole	Anticorrosivo
Candesartan	Angiotensin II antagonist
Irbesartan	Angiotensin II antagonist
Mecoprop	Herbicida

No obstante, el tema es de primera línea de investigación en estas regiones. En el caso de América Latina, el asunto es más dramático, puesto que solo algunos países como Chile tienen una normativa al respecto, producto de su fuerte presencia en el mercado internacional del Salmón, lo cual le exige un manejo sanitario adecuado de este tipo de compuestos (Fortt, 2007). En Colombia es extendido el uso de abonos orgánicos de origen animal (heces porcinas, heces bovinas, gallinaza, etc.) para la fertilización de pastos y cultivos. Estos “enmendantes” de suelo son ricos en antibióticos, que pueden lixiviar hacia las fuentes de agua subterráneas y superficiales por efecto de la escorrentía, lo que genera su contaminación (EPA. 2013). La resolución 631 de marzo de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), es bastante restrictiva para algunos contaminantes como los pesticidas. En ella se permite una concentración máxima de plaguicidas totales a la salida de las descargas de agua residual del orden de 1 mg/L (MADS 2015).

El término de “contaminantes emergentes”, aparece con la refinación de las técnicas de análisis instrumental, que hicieron posible detectar contaminantes en muestras de agua y de suelo en el orden de micro y nanogramos, con lo cual fue posible darse cuenta de que muchas materias primas como bactericidas, por ejemplo, salen al medio ambiente aun después de pasar por sistemas de tratamiento de agua convencionales. Otros compuestos como los antibióticos, se han detectado en fuentes de agua superficial y subterránea. Estas aguas son usadas como fuentes de abastecimiento de agua para potabilizar. Los biosólidos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales y ricos en este tipo de contaminantes, se han utilizado para “abonar” cultivos, los cuales acumulan en sus tejidos dichos compuestos. Hoy en día no se tienen claros los efectos potenciales sobre la salud de las personas expuestas a frutos y tallos crecidos en estas condiciones (Prosser y Sibley, 2015). La Figura 1, presenta la toxicidad aguda media, para un mínimo de cinco muestras por contaminante, catalogados en las escalas de muy tóxico para organismos acuáticos, tóxicos y perjudiciales. Como puede observarse en dicha figura,

de los antibióticos analizados el más tóxico de ellos es la Eritromicina, el cual empieza a ser muy tóxico desde 1 mg/L.

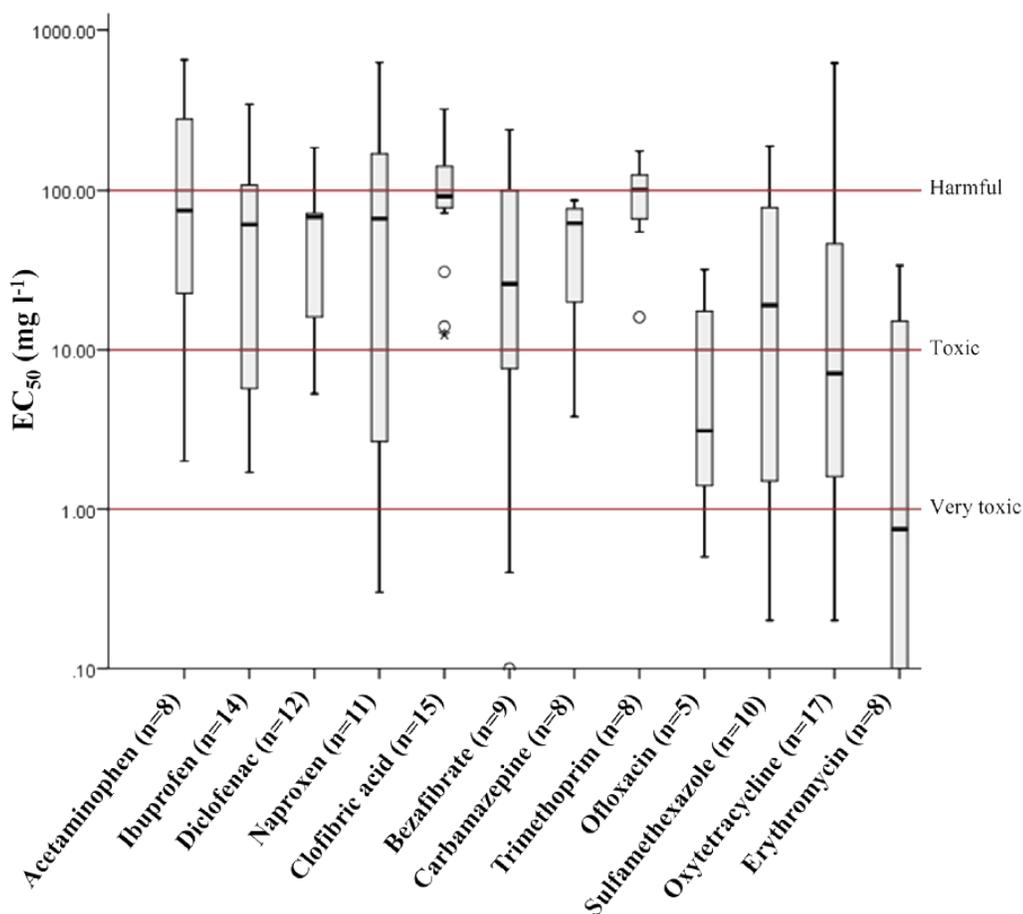


Figura 1. Ecotoxicidad Aguda de Algunos Compuestos Farmacéuticos. Fuente. Tomado de *Petrie et al.* (2014).

Se han detectado más de 200 compuestos farmacéuticos diferentes en ríos a nivel global, en concentraciones hasta de 6.5 mg/L para el compuesto Ciprofloxacina (Hughes et al. 2013). La presencia de estos compuestos químicos en el ambiente, es más preocupante debido a que ellos no aparecen en forma individual, sino que se presentan en forma de mezclas complejas, que pueden conducir a efectos sinérgicos no deseados.

## 1.6 Antecedentes

El consumo total de antibióticos a nivel global, está estimado entre 100.000- 200.000 ton/año, y representó un mercado para la industria farmacéutica mundial de entre 18-21 billones de dólares para el año 2018, de acuerdo con sus proyecciones (IMS, 2014). Solo China consume alrededor de 22000 ton/año de antibióticos. Xu et al. (2013) muestrearon más de 10 tipos en aguas oceánicas y dulces en la desembocadura del río Perla en el sur de China. Estos autores encontraron concentraciones que oscilaron entre 0.7 y 127 ng/L de los grupos de antibióticos más representativos, los Macrólidos, Fluoroquinonas y Sulfonamidas. El grupo de las fluoroquinonas mostró un relevante riesgo ecológico para los organismos acuáticos. Compuestos como la Ofloxacina, la Eritromicina y la Ciprofloxacina tuvieron alto riesgo

ecológico en los ambientes acuáticos estudiados. Esta conclusión es muy importante, puesto que esta zona es la más poblada del mundo y puede mostrar una radiografía de lo que pasa en países emergentes y superpoblados como India y otros países asiáticos. Johnson et al. (2015) presentaron estadísticas del consumo de antibióticos *per cápita* para algunos países europeos. De los antibióticos analizados, el más consumido en estos países fue la Eritromicina, del grupo de los macrólidos.

En América Latina los datos de consumo de antibióticos no son muy abundantes, pero se tienen algunos estudios comunitarios en donde para el año 2007, Argentina ocupó el primer lugar de consumo, seguido por Venezuela y México. Colombia ocupó el séptimo lugar de ocho países evaluados (INS, 2014). Los últimos datos del consumo de antibióticos en Colombia en el año 2018 (INS, 2018) muestran que los antibióticos más consumidos en servicios UCI (Unidad de Cuidados Intensivos) en hospitales de tercer nivel, para las principales regiones del país fueron el Meropenem, Piperacilina Tazobactam, Vancomicina del grupo Glicopéptido, Ceftriaxona del grupo Cefalosporina y el Imipenem del grupo Betalactámico (penicilinas). En los servicios no UCI de las principales ciudades del país fueron Vancomicina, Ciprofloxacina, Ceftriaxona, Piperacilina Tazobactam, Meropenem e Imipenem. En el trabajo de tesis presentado por Gutiérrez (2009) sobre la “Relación entre el Consumo de Antibióticos y la Resistencia Bacteriana en Instituciones Colombianas”, se encontró, mediante el análisis de series de tiempo, que dicha relación existe y es una de las causas más importante de mortalidad en hospitales colombianos.

En trabajos recientes reportados en la literatura científica, sobre el uso de procesos de oxidación avanzada para la degradación de antibióticos (Klavarioti et al. 2009; Homem and Santos. 2011; Rizzo et al. 2013), se presenta la necesidad de buscar la combinación de algunas de estas tecnologías con el fin de lograr no solo la degradación del contaminante específico, sino también su mineralización, puesto que muchas veces, aunque estos procesos pueden degradar el compuesto de interés, se generan subproductos más tóxicos que el compuesto original (El Najjar et al. 2014). El objetivo final de los procesos de oxidación avanzada debe ser la máxima mineralización e inocuidad para cuando el compuesto tratado se libere al ambiente (Beltrán et al. 2008; González-Pleiter et al. 2013; Gust et al. 2012). De acuerdo con Homem y Santos (2011) la ozonación y la oxidación Fenton, son las metodologías más aplicadas para tratar compuestos recalcitrantes.

En la oxidación Fenton en fase homogénea, se producen precipitados de oxihidróxidos (sí el pH no está bien controlado) que generan residuos sólidos y además, se debe recuperar el catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Este proceso ha mostrado ser altamente efectivo para tratar antibióticos del tipo betalactámico, sobre todo cuando se combina con luz ultravioleta. En estos casos, la degradación va acompañada de una alta mineralización y una mayor biodegradabilidad del efluente. Una alternativa para la generación de residuos en la oxidación Fenton en fase homogénea, sería fijar el catalizador (oxidación Fenton heterogénea). La combinación de diferentes tecnologías de oxidación avanzada no es una práctica muy común, pero es una poderosa técnica para la remoción de antibióticos, lo cual reduce drásticamente la toxicidad de los efluentes tratados.

Elmolla y Chaudhuri (2010), realizaron un estudio comparativo con diferentes técnicas de generación de radicales hidroxilo para tratar antibióticos tales como: Ampicilina, Amoxicilina y Cloxacilina. La técnica que mejor resultados presentó, desde el punto de vista económico y de efectividad, fue el proceso Foto-Fenton, frente a los procesos Fenton, dióxido de titanio fotocatalizado y óxido de Zinc. Esto permite explorar más este tipo de sistemas. Homem et al. (2010) trataron la Amoxicilina por medio de un proceso Fenton y lograron la mineralización total de este tipo de antibiótico al cabo de treinta (30) minutos. Gonçalves et al. (2012) trabajaron la degradación del antibiótico Sulfametoxazola (beta-lactámico) catalizado con ozono y carbón activado y obtuvieron muy buenos resultados.

Los procesos de oxidación avanzada que utilizan el radical hidroxilo y el ozono como compuestos oxidantes, han mostrado alta eficiencia en la remoción de antibióticos y de muchos de sus compuestos intermedios generados. Trabajos como los de Alaton y Dogruel (2004), donde se usaron distintos procesos de oxidación avanzada para la generación del radical hidroxilo (basados en ozono, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta), mostraron la completa eliminación del antibiótico Penicilina. Esto se evidencia también en el trabajo de Lange et al. (2006), en donde se oxidó Claritromicina, un antibiótico del tipo Macrólido con ozono; este tipo de antibiótico presenta un grupo dimetilamino característico, el cual es atacado fácilmente por el ozono; no obstante, se forma un compuesto intermedio con un grupo N-óxido que no reacciona fácilmente al ozono, aunque con dosis 100 veces mayores de ozono se puede mineralizar el compuesto.

Conocer la toxicidad remanente es vital, González-Pleiter et al. (2013) analizaron la toxicidad sobre dos organismos acuáticos característicos (*cyanobacterium anabaena* y el alga verde (*Pseudokirchneriella subcapitata*) por parte de los antibióticos Amoxicilina, Eritromicina, Levofloxacin, Norfloxacin y Tetraciclina. Los autores encontraron que la Eritromicina resultó ser la más tóxica de todos los antibióticos ensayados para ambos organismos, pero el resultado más relevante fue la comprobación de que existía un efecto sinérgico que elevaba la toxicidad cuando se combinaban ciertos tipos de antibióticos en las dosis que comúnmente aparecen en las aguas residuales.

En el trabajo de Lee et al. (2014), se presentó una propuesta innovadora al generar un modelo cinético que predice la eliminación de antibióticos de una mezcla real, presente en un agua residual de hospital. La generación de los radicales hidroxilos se dio mediante la irradiación del ozono con luz ultravioleta (UV), y el agua objeto de trabajo fue el efluente de un biorreactor de membrana, presente en el hospital seleccionado. No obstante, el trabajar con este tipo de agua revestía un reto, por la presencia de numerosos compuestos de diversas estructuras, lo que dificultó la generación del modelo analítico. Estos autores hicieron uso del concepto QSAR, (*Quantitative structure-activity relationships*). Este método desarrollado por Lee and Gunten (2012) permite predecir constantes de velocidad del ozono y el radical hidroxilo (como principales oxidantes) con distintos compuestos, basado en grupos o estructuras químicas características como fenoles, aminas, olefinas y anilinas, esto permitió saltar el escollo de conocer las constantes de velocidad específicas del oxidante con algún compuesto de interés, e incluyeron el concepto de dosis de materia orgánica disuelta como parámetro influyente en la dosis de oxidante necesaria. También hicieron uso del concepto de factor  $R_{ct}$  (\*OH expuesto/Ozono expuesto), una relación del radical hidroxilo que reacciona con el contaminante de interés y el ozono utilizado para formarlos. El modelo permitió predecir eliminaciones de hasta el 96% para algunos de los contaminantes estudiados. Los autores reportaron que de los 56 contaminantes analizados en el agua residual de estudio, 38 (2/3 del total) reaccionan fácilmente con el ozono, más que con el radical hidroxilo. Resaltaron esos autores que a pesar de los buenos resultados, el modelo es muy incipiente puesto que no hace un estudio de los distintos tipos de materia orgánica para poder generar un modelo más global y aplicable. Otra dificultad hallada en el modelo, es que no aborda el componente de toxicidad, que es clave a la hora de fijar una verdadera eficiencia del proceso. La gran conclusión que sale de este trabajo, es que la materia orgánica presente en el agua residual, puede ejercer un efecto dual sobre el consumo del radical hidroxilo (como consumidor preferencial del radical *Scavenger*) y en la iniciación de las reacciones de cadena, necesarias para producir y propagar este radical en el proceso, hecho que debe probarse.

En Colombia, se han realizado algunos trabajos sobre la degradación de contaminantes emergentes, en especial los antibióticos, por medio de procesos de oxidación avanzada, específicamente procesos fotocatalíticos heterogéneos (Escorcia y Flórez; 2013; Palomino et al. 2009; Giraldo et al. 2010; Martínez et al. 2013). Se reportan resultados favorables desde el punto de vista de la degradación y de la eliminación de toxicidad; no obstante, los diversos autores no se plantean el interrogante acerca de cómo funcionaría la tecnología de fotocatalisis en la degradación de este tipo de contaminantes con un agua residual real,

en la cual se tendrán obstáculos en la penetración de la luz, si se tienen altas concentraciones de turbiedad y color, lo que conlleva una dificultad técnica importante.

Las condiciones de turbiedad y color limitan la eficiencia de absorción de la luz ultravioleta, además de acuerdo con trabajos como los de Rosenfeldt et al. (2006), en donde se comparó la eficiencia de la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  durante la ozonación y los procesos de oxidación avanzada ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  y UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), se halló que el proceso basado en ozono era más eficiente energéticamente, que el basado en peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta, aunque la generación de radicales hidroxilo fue un poco mayor en este último. Por su parte, en el trabajo de Sánchez-Polo et al. (2007), en donde se trataron varios ácidos naftalensulfónicos mediante diferentes técnicas de oxidación avanzada (UV,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 / \text{carbón activado}$  y UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), se encontró que los procesos basados en  $\text{O}_3 / \text{carbón activado}$  y UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentaron eficiencias de eliminación muy similares, y muy poca eliminación con el ozono solo y con la luz ultravioleta sola. Esto se debe a la alta reactividad de este tipo de ácidos con el radical hidroxilo, compuesto formado en los procesos de oxidación avanzada, lo que demostraría cualitativamente que ambos procesos ( $\text{O}_3 / \text{carbón activado}$  y UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tienen eficiencias de formación de radicales hidroxilo muy similares.

El concepto de toxicidad remanente es muy importante, dado que en nuestro país solo se trata el 48,2% de los vertimientos, en medio de deficiencias como la poca capacidad, procesos incompletos o nula operación (Lizarazo y Orjuela, 2013. DNP, 2017). Los sistemas de saneamiento que existen tratan aguas residuales procedentes de procesos industriales, domésticos, hospitalarios, etc., todas al tiempo, lo que conlleva una gran variedad de contaminantes estructuralmente distintos y que hacen mucho más complejo modelar el proceso a gran escala. Ledakowicz and Goneva (1999) afirmaron que los biotest o pruebas de toxicidad con microorganismos de referencia, son un método simple y adecuado para la optimización de oxidantes en los procesos de oxidación de aguas residuales industriales. La gran mayoría de trabajos presentados sobre la degradación de antibióticos y contaminantes emergentes en general, bajo las técnicas de oxidación con ozono y radical hidroxilo, solo tienen en cuenta la eficiencia del proceso en términos de eliminación del contaminante de interés y su objeto de estudio son aguas limpias "contaminadas" con el compuesto. Sin embargo, se ha dejado de lado el componente toxicidad remanente como un parámetro clave para fijar dosis las óptimas del compuesto oxidante (ozono y/o radical hidroxilo).

El Najjar et al. (2013) trabajaron con un proceso de ozonación y oxidación avanzada, específicamente Peróxido de Hidrógeno catalizado con luz ultravioleta, para remover el antibiótico Levofloxacin. Los autores observaron que el antibiótico fue completamente destruido por el ozono y que el radical hidroxilo no tuvo una incidencia fuerte en la degradación del mismo. Se detectó un aumento de la toxicidad después de la ozonación, lo que interpretan los autores como una generación adicional de compuestos intermedios no identificados, pero que son resistentes al ozono y tóxicos al organismo de prueba, (*Vibrio fischeri*). Esos autores, trataron Paracetamol (acetaminofén) bajo este mismo sistema (ozono y radicales hidroxilo), encontrando que el sistema con ozono solo fue capaz de degradar este compuesto aunque sin una incidencia fuerte del radical hidroxilo en su degradación, no obstante el agua oxidada final presentó mayor toxicidad que el agua original para el mismo microorganismo de prueba (*Vibrio fischeri*).

Esta propuesta de investigación pretende desarrollar un modelo cinético que posibilite extrapolar los resultados hallados en el laboratorio a una escala mayor. Tomando como criterio de diseño no solo los parámetros básicos del agua como el pH, carga contaminante, materia orgánica disuelta y eficiencia de eliminación, entre otros, sino también la toxicidad remanente en el agua tratada. Lo anterior trabajando en un agua con características similares a las de un agua real de hospital, con parámetros comparables como la materia orgánica e inorgánica oxidable, pH y con un contaminante de referencia, el antibiótico Meropenem (carbapenémico- betalactámico), del cual se posee un historial de mayor consumo en el país INS, (2013, 2014, 2018). Lo más representativo y novedoso del modelo es la inclusión de un índice de

oxidación que considera el tipo y la concentración de materia orgánica e inorgánica oxidable y su efecto en la generación y consumo del radical hidroxilo, como uno de los principales agentes oxidantes.

La propuesta incluye el diseño y pruebas de un prototipo de sistema de tratamiento y validación de sus resultados en el modelo matemático desarrollado, comparando los resultados obtenidos con un agua residual sintética de características similares a las de un agua residual hospitalaria. Esta tecnología, en principio, podría ser extensible a otro tipo de contaminantes emergentes, como productos de aseo personal (nonilfenol, parabenos), disruptores endocrinos y pesticidas, entre otros.

En consecuencia, la contaminación de aguas residuales por contaminantes emergentes, en el caso particular por antibióticos, es una problemática de alcance global que pone en riesgo la salud pública mundial, dada la facilidad de trasladarse de una región a otra del globo y ocasionar así la importación o exportación de microorganismos patógenos resistentes a los tratamientos profilácticos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada basados en el radical hidroxilo, son una tecnología fisicoquímica eficiente en la eliminación de este tipo de contaminantes y de su toxicidad remanente.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES Y SU ELIMINACIÓN

La investigación acerca de los contaminantes emergentes, es una de las líneas de investigación más importantes en el tratamiento de aguas residuales en el mundo. Colombia, por su parte, está adentrándose en conocer su propia problemática mediante la evaluación de tecnologías que generan radicales hidroxilo y especies oxidantes (Escorcia y Flórez; 2013; Palomino et al. 2009; Giraldo et al. 2010; Martínez et al. 2013 entre otros). El escaso conocimiento que existe en el país, acerca de la afectación de los contaminantes emergentes (recalcitrantes) al medio ambiente y a la salud humana, se convierte en un factor limitante, en el sentido de que no se tiene conciencia del peligro latente; lo que dificulta la financiación de proyectos de investigación. A pesar de ello, se han realizado algunos trabajos de caracterización de compuestos farmacéuticos, en aguas residuales de varias ciudades del país (Botero-Coy et al. 2018).

### 2.1 Orígenes del Problema

La contaminación puede definirse como la alteración de los niveles existentes de una sustancia. Cuando esta alteración se debe a la intervención del ser humano, se conoce como contaminación antrópica. Existen cuatro fuentes principales generadoras de aguas residuales que son potenciales contaminadores de los cuerpos de agua.

- **Aguas domésticas:** Son las generadas en las actividades diarias de los hogares, lavado de ropa, uso del baño, aseo en general, etc. Estas aguas son ricas en dos fuentes de contaminantes importantes; la primera son los contaminantes químicos, por el uso de detergentes, grasas, aceites y productos químicos y farmacéuticos en general, ya sea que se usen dentro de los hogares o se generen como procesos intermedios en su transporte hasta el cuerpo receptor, como el gas metano, el sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, fósforo, etc. Y la segunda fuente es la contaminación biológica. En la materia fecal abunda una diversidad enorme de microorganismos desde bacterias hasta virus. Un solo gramo de materia fecal puede albergar cientos de miles de ejemplares cuya presencia es inadmisibles en las aguas potables, dado que un solo individuo puede colonizar y enfermar a un huésped sano en cuestión de horas.
- **Aguas de escorrentía urbana:** Son las provocadas por la escorrentía superficial en las ciudades. Se caracterizan por dar grandes aportes a los caudales de aguas residuales en picos horarios y con una alta carga contaminante en los primeros 15-20 minutos de la precipitación.
- **Aguas industriales:** Son las procedentes de las actividades industriales en las ciudades, entre ellas podemos enumerar la preparación de materias primas, elaboración y acabados de productos, transmisión de calor y frío, lubricantes, etc.
- **Agricultura y Ganadería:** La contaminación de las aguas por actividades procedentes del sector agrícola o ganadero es muy importante, debido a la alta concentración de contaminantes que puede llegar a tener como por ejemplo los fertilizantes (nitrógeno y fósforo), pesticidas, excrementos, etc. Actualmente, se les atribuye a los efluentes agrícolas la gran contaminación de lagos, por exceso de nitrógeno y fósforo procedente de los fertilizantes utilizados; esta contaminación se conoce como eutrofización. La eutrofización es la formación exagerada de algas en la superficie de las aguas, lo cual ocasiona una disminución en los niveles de oxígeno y luz solar que afectan la vida acuática. También está el problema de la contaminación de acuíferos con sulfatos y nitratos, los cuales pueden

generar una enfermedad de la sangre llamada Metahemoglobinemia que es mortal, sobre todo en niños, si se bebe agua contaminada con nitritos.

## **2.2 Los Contaminantes Emergentes en Colombia**

La resolución 631 de marzo de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (M.A.D.S), fijó los valores límite para cierto tipo de contaminantes presentes en el agua residual, que descargan a cuerpos de agua superficial o al alcantarillado público. No obstante, en la construcción de dicha norma no se tuvieron en cuenta, sustancias de interés prioritario como los contaminantes emergentes, por una u otra razón, estas sustancias quedaron excluidas en la fijación de umbrales permitidos. A pesar de esto se sabe con suficiente documentación, que la salida de estas sustancias al medio ambiente reviste un riesgo potencial para la salud pública (MINSALUD, 2018).

Con un tratamiento relativamente reducido de las aguas residuales en el país, es prioritario la generación de conocimiento básico para el diseño e implementación de sistemas secuenciales que permitan eliminar este tipo de contaminantes en el agua residual. De acuerdo con el PLAN NACIONAL DE RESPUESTA A LA RESISTENCIA A ANTIMICROBIANOS (2018), para principios del año 2019 se debe contar con planes operativos sectoriales, encaminados a crear estrategias para contener la resistencia a antimicrobianos (RAM). En dicho plan nacional, es claro que existe una preocupación real por parte de las autoridades sanitarias del país por la resistencia a los antimicrobianos, por lo tanto esta propuesta de investigación puede verse como un enfoque complementario, que contribuye a esa estrategia nacional de controlar la resistencia a estos compuestos.

Los procesos de oxidación avanzada (ozonación catalítica), han probado su eficacia en la eliminación de los contaminantes emergentes, en especial los antibióticos. Por esto, el desarrollo de un modelo cinético de un sistema secuencial biológico (vermifiltración), seguido por el proceso de ozonación catalítica, permitirá extrapolar los resultados hallados a escala laboratorio a una escala mayor y facilitará el diseño de este tipo de sistemas.

El antibiótico Meropenem (carbapénemico- betalactámico), poseía para el año 2014 un historial de mayor consumo en el país según INS, (2014). Aún hoy en 2018, es el antibiótico más usado en unidades de cuidados intensivos (INS 2018). Este compuesto fue el contaminante emergente (antibiótico) de referencia seleccionado.

Lo más representativo y novedoso de esta propuesta de investigación, es la inclusión en el modelo cinético de variables tales como tipo y concentración de materia orgánica disuelta, que tienen en cuenta el efecto de dichas variables en la generación y consumo del radical hidroxilo, como uno de los principales agentes oxidantes al igual que el ozono.

## **2.3 Tratamiento y Transformación**

El tratamiento es el componente de la gestión ambiental que puede ser desarrollado en forma exclusiva o en combinación con otras alternativas. Tiene como objetivo principal separar y concentrar los residuos, con el fin de recuperar materias primas para su incorporación al ciclo económico productivo y reducir la cantidad y el volumen previo a una disposición final. Una tecnología de tratamiento para un agua contaminada hace uso de una serie de operaciones básicas unitarias que buscan reducir, eliminar o inmovilizar el contaminante a través de acciones químicas, físicas, biológicas o una combinación de ellas y poder así, disponerla adecuadamente sin afectar el medio ambiente y la salud de las personas.

### 2.3.1 Biodegradación

La biodegradación es un proceso natural, resultado de los procesos de digestión, asimilación y metabolización de un compuesto orgánico llevado a cabo por bacterias, hongos, protozoos y otros microorganismos. En principio, todo compuesto sintetizado biológicamente puede ser descompuesto biológicamente. Sin embargo, muchos compuestos biológicos (lignina, celulosa, por ejemplo) son difícilmente degradados por los microorganismos, debido a sus características químicas. La biodegradación permite la eliminación de compuestos nocivos impidiendo su concentración y, además, es indispensable para el reciclaje de los elementos en la biosfera, lo que permite la restitución de elementos esenciales en la formación y crecimiento de los organismos (carbohidratos, lípidos, proteínas). La descomposición puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno (aeróbica) o en su ausencia (anaeróbica). La primera es más completa y libera energía, dióxido de carbono y agua, y es la de mayor rendimiento energético. Los procesos anaeróbicos son oxidaciones incompletas y liberan menos energía.

### 2.3.2 Oxidación Química

Este método de tratamiento, se basa en el poder oxidativo de algunos químicos específicos. A través de sucesivas reacciones, un compuesto carbónico es transformado en varios intermediarios con menor estado de valencia, para el caso del carbono, hasta llevarlo a  $\text{CO}_2$  y agua (mineralización). Los oxidantes más comunes utilizados en la oxidación son el radical hidroxilo, radical sulfato, ozono, persulfato de sodio, cloro, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno y oxígeno.

## 2.4 Selección de la Tecnología Biológica que se Complemente de Manera Adecuada con el Sistema de Oxidación Avanzada

Actualmente, cada vez es más evidente la escasez del recurso hídrico, por diversas razones desde climáticas hasta antrópicas, zonas que antes no sufrían el problema de la escasez hídrica hoy la padecen. En ese sentido, los sistemas de tratamiento de aguas residuales pueden ser una manera técnica para gestionar este tipo de aguas, y contribuir de esta forma a la preservación de la calidad de las fuentes de aguas superficiales y subterráneas. No obstante, el endurecimiento de las normas ambientales en cuanto a vertimientos de aguas residuales es cada vez mayor, y muchos de los sistemas de tratamiento de agua convencionales no alcanzan a cumplirlas. Además, en muchos casos los costos asociados a la operación y mantenimiento de este tipo de sistemas, muestran la necesidad de buscar alternativas viables, tanto técnica como económicamente (Singh, 2017).

Existen varios métodos físicos, químicos y biológicos para el tratamiento de aguas residuales. Los métodos físicos y químicos resultan costosos o ineficientes en la remoción de muchos contaminantes. Los métodos biológicos han demostrado ser de alguna manera más efectivos en el tratamiento de aguas residuales; entre estos métodos mencionados, los sistemas biológicos aeróbicos, han sido reportados como relativamente mejores que los sistemas anaeróbicos, en términos de asimilación de desequilibrios en el pH, temperatura y tratamiento de altas tasas de carga orgánica, Singh (2017). Entre los métodos biológicos aeróbicos para el tratamiento de aguas residuales, la Vermifiltración se presenta como una técnica atractiva no solamente desde el punto de vista de costos de operación y menor generación de residuos, sino también de aireación constante, esto último por la acción de cavado por parte de las lombrices, al alimentarse de los sólidos retenidos en el medio filtrante.

Aunque hasta la fecha, la Vermifiltración ha sido aplicada en gran parte en el tratamiento de aguas residuales municipales y domésticas, recientemente varios investigadores han comenzado a tratar las aguas residuales industriales (Bharambe, 2006; Sinha et al. 2008).

➤ Fundamentos Teóricos del Sistema Vermifiltración para el Tratamiento de Aguas Residuales.

De acuerdo con Sing et al. (2017), un sistema de Vermifiltración es un sistema aeróbico de tratamiento de aguas residuales, compuesto de dos elementos, un vermilecho filtrante y lombriz de tierra. El vermilecho se compone de diferentes materiales filtrantes que facilitan la separación física de gran parte de los sólidos (suspendidos y disueltos) según el tamaño de poro del material. Estos sólidos retenidos se convierten en alimento para las lombrices, las cuales trabajan de manera simbiótica con microorganismos y enzimas que ellas mismas excretan, para degradar este material orgánico hasta llevarlo a un material sólido estabilizado llamado vermicompost. Este vermicompost es rico en macro y micro nutrientes, que puede utilizarse como un enmendante de suelos.

El vermilecho se compone de arriba hacia abajo en grava, carbón activado, tierra *Fuller*, Aserrín con carbón activado, compost con lombrices, aserrín y gravas de diferentes granulometrías como soporte y filtrado de sólidos. La capa de compost es inoculada con lombrices de una especie específica (generalmente *Eisenia Foétida*); luego de su aclimatación, las lombrices generan túneles y cuevas que airean el sistema, lo cual ayuda a la remoción de los contaminantes del agua residual, por medio de un consorcio simbiótico de lombrices, microorganismos y enzimas. El agua residual es alimentada por la parte superior del sistema e inmediatamente comienza por una parte, un proceso físico de separación y por otra, un proceso biológico de degradación por parte de las lombrices y los microorganismos presentes. Este sistema de tratamiento, presenta varias ventajas con respecto a un sistema convencional como el de tanque séptico. En la Tabla 2 se presenta un comparativo de las ventajas y desventajas de ambos sistemas.

Tabla 2. Ventajas y desventajas del sistema de vermifiltración y de tanque séptico. Fuente: Salazar Miranda (2005)

Parámetro	Sistema	
	Séptico	Vermifiltro
Consumo de energía eléctrica	No requiere energía eléctrica	Su gasto energético es bajo: Costo operacional de los equipos de bombeo.
Calidad del efluente.	No apto para riego, debido a que el efluente cuenta con una alta presencia bacteriana, no eliminable con la aplicación de cloro. En consecuencia, existe un alto riesgo, al contaminar las aguas subterráneas.	Apto para riego.
Contaminación de aguas subterráneas.	Sí	No
Generación de residuos.	Lodo contaminante, el cual debe ser retirado de manera periódica.	Humus, el cual puede ser utilizado como abono natural.
Operarios	Sí. Requiere de inspección de la planta para verificar el estado de ésta.	Sí. Requiere de un operario a cargo de la planta para realizar las labores de remoción de la viruta

Parámetro	Sistema	
	Séptico	Vermifiltro
		superficial, extracción de sólidos retenidos en el canastillo, limpieza de regadores, etc.
<b>Capacidad de infiltrar las aguas tratadas al suelo.</b>	No se garantiza la permeabilidad del suelo a lo largo del tiempo, ya que es un índice extremadamente inestable, depende de las características del suelo, de las condiciones de operación y mantenimiento de la planta, por lo tanto, son de exclusiva responsabilidad del usuario de la misma.	No requiere de infiltrar el agua al suelo.
<b>Requiere desinfección de efluente.</b>	No.	Sí.
<b>Visibilidad del sistema de tratamiento.</b>	Baja. Las fosas sépticas se ubican generalmente enterradas	Alta. Requiere más espacio para el emplazamiento del sistema (lombrifiltro, cámara UV, planta elevadora, etc.).

Para ampliar más la información acerca de los parámetros de diseño del sistema de Vermifiltración, remitirse al Anexo A.

## 2.5 Fundamentos Teóricos de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOx) Basados en Ozono.

La aparición y el destino de los antibióticos en el ambiente acuático (mares, ríos, lagos, lagunas) ha sido recientemente reconocido como uno de los problemas de contaminación ambiental más importantes que existen (Xu et al. 2013). Los procesos avanzados de oxidación (PAOx), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOx como procesos que involucran la generación y el uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ).

El radical hidroxilo ( $\text{*OH}$ ) puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar), o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica e inorgánica oxidable. Algunos PAOx, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas recurren además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech et al. 2018).

El radicales hidroxilo ( $\text{*OH}$ ), tiene la característica de ser uno de los compuestos más oxidantes que existen, más aun que el cloro y solo superado por el flúor (Tabla 3), con la ventaja de que es un oxidante poco selectivo, lo que significa poder degradar gran variedad de contaminantes que actualmente y gracias a las diversas actividades económicas del hombre, constantemente estamos arrojando a las fuentes hídricas con las gravísimas consecuencias de la contaminación.

Tabla 3. Potenciales de oxidación de diferentes agentes oxidantes. Tomada de Domènech et al. (2018)

Especie	E° (V, 25°C)	Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical Hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de Hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical Perhidroxilo	1.70	Yodo	0.54

Según Domènech et al. (2018), los procesos de oxidación avanzados se dividen en dos grandes grupos, los procesos de oxidación fotoquímicos y no fotoquímicos. Ambos con características propias y recomendados para cierto tipo de aplicaciones. Los procesos de oxidación avanzada son recomendables como un pretratamiento del agua contaminada antes de ingresar a un tratamiento biológico propiamente dicho, para mejorar la biodegradabilidad de la materia contaminante o como un postratamiento antes de descargar en los cuerpos de agua. Su éxito radica en su poca selectividad y la relativa alta velocidad de reacción, lo que le posibilita oxidar casi cualquier compuesto orgánico a velocidades del orden de  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que otro oxidante de referencia como el ozono. En la Tabla 4 se presentan las velocidades de reacción promedio del radical hidroxilo y el ozono con diferentes compuestos orgánicos.

Los principales procesos fotoquímicos y no fotoquímicos utilizados para generar radicales hidroxilo, se presentan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Constantes de velocidad  $k$  ( $L \cdot \text{MOL}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) del Radical hidroxilo y el Ozono con diferentes compuestos orgánicos. Tomada de Domènech et al. (2018)

Compuesto	*OH
Alquenos Clorados	$10^9$ - $10^{11}$
Fenoles	$10^9$ - $10^{10}$
Aromáticos	$10^8$ - $10^{10}$
Cetonas	$10^9$ - $10^{10}$
Alcoholes	$10^8$ - $10^9$
Alcanos	$10^6$ - $10^9$

Tabla 5. Procesos Avanzados de Oxidación. Tomada de Domènech et al. (2018)

Procesos de Oxidación Avanzada	
No Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonación en medio alcalino $\text{O}_3$ / $\text{*OH}$	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozonación con peróxido de hidrógeno $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Procesos Fotoquímicos
Ozonación catalítica homogénea y heterogénea (carbón activado, Zeolitas, Alúmina, $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ etc)	Fotólisis del agua en el Ultravioleta al vacío UVV
Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	UV/Peróxido de hidrógeno.
Oxidación electroquímica	UV/ $\text{O}_3$
Radiólisis y y tratamientos con haces de electrones.	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis Heterogénea
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido.	

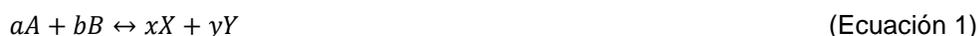
Todas estas técnicas presentan sus ventajas y desventajas, pero su fin último es generar radicales hidroxilo (\*OH) para ser utilizados como oxidantes; en el caso de la ingeniería ambiental, pueden ser aprovechados para mineralizar compuestos de difícil degradación, que por los métodos convencionales no pueden ser tratados (recalcitrantes). A continuación se presenta la fundamentación teórica implícita en los procesos de oxidación avanzada, desde los conceptos termodinámicos básicos, hasta los conceptos de diseño de reactores implicados en la implementación de este tipo de sistemas.

### 2.5.1 Conceptos de la cinética de las reacciones químicas.

La cinética química estudia los cambios de una propiedad química en el tiempo, debido a una reacción química en el sistema; contrario a la termodinámica, que no se encarga de esas cuestiones sino que trabaja con propiedades de estado del sistema.

#### ➤ Equilibrio en una reacción química

Técnicamente, puede decirse que una reacción química ha alcanzado el equilibrio, si no hay cambios apreciables en el tiempo en las concentraciones de los productos y los reactivos. En este punto, el proceso se puede caracterizar por la constante de equilibrio de la reacción ( $K_d$ ); para una reacción general representada por la ecuación estequiométrica 1.



La constante de equilibrio está definida por

$$K_{eq} = \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde  $a$  es la actividad, y está definida como

$$a = \gamma_i * [i] \quad (\text{Ecuación 3})$$

$\gamma_i$  = Es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ .

$[i]$  = Es la concentración molar (mol/L) de la especie  $i$  en solución o la presión parcial de  $i$ , si es en gases.

Por lo tanto,

$$K_{eq} = \frac{[X]^x * [Y]^y \gamma_X^x * \gamma_Y^y}{[A]^a * [B]^b \gamma_A^a * \gamma_B^b} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Una relación estequiométrica general que describe una reacción química tal como la ecuación 1 es:

$$\sum_i \vartheta_i M_i = 0 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde  $\vartheta_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ , y  $M_i$  es el peso molecular de esa especie. Por convención  $\vartheta_i$  es positivo para los productos y negativos para los reactivos. A presión y temperatura

constantes, el cambio en la energía libre debido a una reacción química, que involucra cambio en las moles de un compuesto  $i$  ( $dn_i$ ) esta dado por

$$dG = \sum_i u_i * dn_i \quad (\text{Ecuación 6})$$

Si se define el término avance de una reacción  $\varepsilon$  como

$$n_i = n_i^0 + \nu_i * \varepsilon \quad (\text{Ecuación 7})$$

$n_i^0$  = Número de moles iniciales de la especie  $i$ , cuando  $\varepsilon = 0$ .  $\varepsilon = 1$ , cuando todos los reactivos son convertidos en productos, derivando (7) se tiene:

$$dn_i = \nu_i * d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 8})$$

Por lo tanto, el cambio en la energía libre de la reacción está dado por la expresión

$$dG = \sum_i \mu_i * \nu_i * d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 9})$$

El término  $\sum_i \mu_i * \nu_i$  se conoce como el cambio de estado de la energía libre de una reacción. Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación (9) se tiene

$$\Delta G = \frac{dG}{d\varepsilon} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Lo que significa que el cambio en la energía libre de una reacción es igual a la velocidad del cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción con respecto al avance de la reacción. En el equilibrio  $\frac{dG}{d\varepsilon} = 0$ , es decir que  $\Delta G = 0$ , lo que significa que termodinámicamente el sistema reactivo no puede avanzar más. En los sistemas oxidativos (en especial con el radical hidroxilo) este equilibrio termodinámico se alcanza pronto, debido a las altas velocidades de reacción.

De la termodinámica (Valsaraj, 2009) se tiene

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT * \ln(K) \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde  $K$  es el cociente de reacción. En el equilibrio  $\Delta G = 0$ , y por lo tanto,  $K=K_{eq}$ . En ese punto se tiene

$$\Delta G^0 = -RT * \ln(K_{eq}) \quad (\text{Ecuación 12})$$

Por lo tanto,

$$\Delta G = \frac{dG}{d\varepsilon} = RT * \ln\left(\frac{K}{K_{eq}}\right) \quad (\text{Ecuación 13})$$

De la expresión 13, se puede concluir que si  $\Delta G = \frac{dG}{d\varepsilon} < 0$ , significa que  $K < K_{eq}$ , y la reacción será espontánea. Mientras que si  $\Delta G = \frac{dG}{d\varepsilon} > 0$ , la reacción no es espontánea. De ahí que la fuerza impulsora para cualquier cambio químico es  $\Delta G$ .

En las reacciones de óxido reducción, como es el caso de los procesos avanzados de oxidación con el radical hidroxilo, siempre la energía libre de los productos es menor que las de los reactivos, por lo tanto dichas reacciones serán espontáneas de izquierda a derecha en la ecuación 1.

Las reacciones directas, son las reacciones del ozono molecular con otros tipos de especies químicas. Estas pueden dividirse en 3 categorías.

- Reacciones de Oxidación –Reducción.
- Reacciones de Cicloadición dipolar
- Reacciones de Sustitución electrofílica.

Las reacciones indirectas, son aquellas dadas entre el radical hidroxilo formado de la descomposición del ozono, o desde reacciones directas del ozono con compuestos presentes en el agua. Puede decirse que las reacciones directas, son el paso inicial que conduce a las reacciones indirectas. Para conocer más acerca de estas reacciones remitirse a Beltran, (2004)

### 2.5.2 Cinética de la Descomposición Catalítica Heterogénea del Ozono en Agua.

La reactividad del ozono depende fuertemente de la configuración electrónica de la molécula, las dos formas extremas de estructuras resonantes son mostradas en la Figura 2.

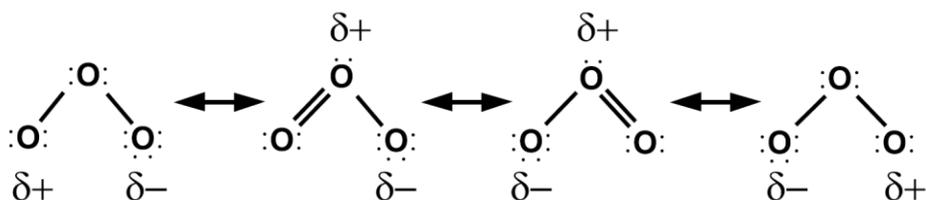


Figura 2. Estructuras de Resonancia de las moléculas de Ozono. Pereira et al. (2014)

La ausencia de electrones en uno de los átomos terminales de oxígeno, confirma la naturaleza electrofílica del ozono. En sentido contrario, el exceso de cargas negativas en algunos de los átomos de ozono, le imparte el carácter nucleofílico a la molécula. La estabilidad del ozono en agua, depende fundamentalmente de la matriz del agua, especialmente de su pH, temperatura y composición química tales como la presencia de materia orgánica natural (NOM siglas en inglés), y de iones carbonato/bicarbonato. (Pereira et al. 2014)

Una tecnología no fotoquímica para generar radicales hidroxilo es la ozonación catalítica; esta tecnología es bastante promisoría para la oxidación de compuestos recalcitrantes, dado el poder oxidante del ozono, como su facilidad de manipulación y su capacidad de transformación en otras especies más oxidantes (Shahidi et al. 2015). Cuando el sistema utiliza catalizadores sólidos para la transformación del ozono (carbón activado, Alúmina, Zeolitas etc), se convierte en un sistema de ozonación catalítica heterogénea. En este tipo de sistema, el ozono es transformado no solo debido a las reacciones heterogéneas que se dan sobre la superficie del catalizador, sino también por las reacciones directas con los iones disueltos como el hierro.

Como en el proceso de ozonación clásico, uno de los puntos importantes de la ozonación catalítica heterogénea (HeCO, por sus siglas en inglés) tiene que ver con la cinética de oxidación. El sistema de oxidación catalítica heterogénea, es un sistema compuesto por un gas (aire u oxígeno ozonado), agua y un catalizador sólido; donde se debe considerar la transferencia de masa y los pasos de reacción química para una adecuada formulación de la velocidad del proceso.

Las reacciones catalíticas gas, sólido y líquido, son sistemas reactivos heterogéneos que involucran una serie de pasos en serie y en paralelo de transferencia de masa, y de reacciones químicas sobre la superficie del catalizador. La superficie del catalizador constituye un parámetro clave para mejorar la velocidad de la reacción. Por lo tanto, en muchos procesos catalíticos, el catalizador es usualmente soportado en un material poroso con áreas superficiales internas que varían del orden de cientos (en el caso de alúmina soportada) a más de 1000 m<sup>2</sup>/g de catalizador (para el caso del carbón activado). El área superficial interna es la zona donde ocurre la reacción. La Figura 3 muestra los pasos de este proceso.

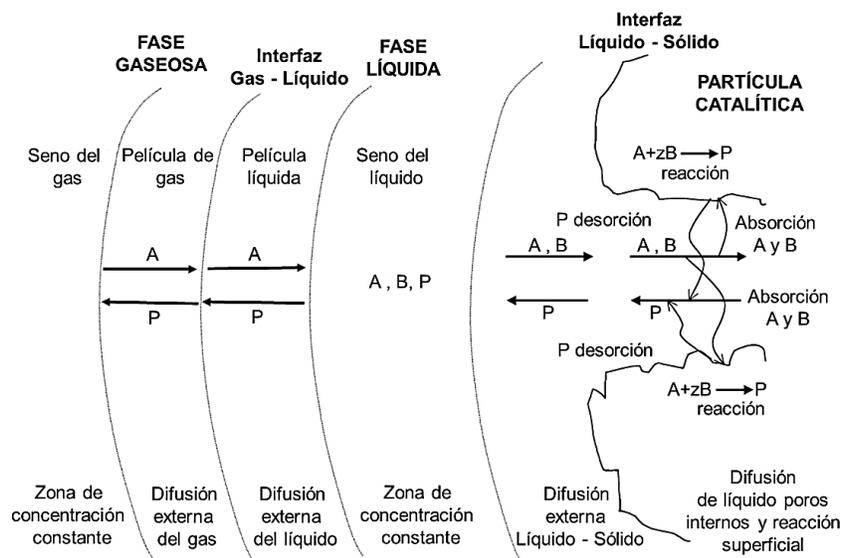


Figura 3. Mecanismo de reacción catalítica Gas-Líquido-Sólido Fuente: Traducido de Beltrán 2004).

En una reacción catalítica general:



Donde se asume que esta se desarrolla sobre la superficie del catalizador. Los pasos dados para que ocurra la reacción se pueden resumir así:

- Difusión externa de las moléculas de gas reaccionante A, desde el seno del gas hasta la interface gas-líquido.
- Difusión externa de las moléculas reactantes A, en el líquido desde la interface gas-líquido al seno del líquido.
- Difusión externa de las moléculas reaccionantes A y B desde el seno del líquido hasta alcanzar la superficie del catalizador (boca del poro).
- Difusión interna de moléculas reactantes a través de los poros del catalizador, con reacción superficial simultánea sobre la superficie interna del catalizador.
- Reacción superficial catalítica que involucra tres (3) pasos consecutivos:
  1. Adsorción de las moléculas reactantes sobre centros activos de la superficie del catalizador.
  2. Reacción superficial de las moléculas adsorbidas, para producir los productos adsorbidos.
  3. Desorción de los productos adsorbidos.

Para reacciones reversibles, existen adicionalmente estos pasos

- Difusión interna de moléculas de producto, a través de los poros del catalizador; desde la superficie interna del catalizador, hasta la boca del poro o superficie externa.
- Difusión externa de las moléculas de producto, desde la superficie del catalizador, hasta alcanzar el seno del líquido.

El mecanismo propuesto para reacciones catalíticas heterogéneas, solo está considerando reacciones irreversibles, porque se asume que la difusión de los productos no influencia la velocidad del proceso.

Las ecuaciones de velocidad para reacciones catalíticas, son establecidas de acuerdo con el régimen cinético. Es decir, en concordancia con la importancia relativa de la transferencia de masa (superficie) y los pasos de reacción química. Estos regímenes cinéticos pueden ser clasificados así:

- Régimen cinético lento.
- Régimen cinético rápido o régimen cinético de difusión externa.
- Régimen cinético de difusión interna.

### ➤ Régimen Cinético Lento

En este tipo de régimen, la resistencia a la transferencia de masa es despreciable debido a que las difusiones interna y externa son unos pasos muy rápidos, comparados con el paso de reacción en la superficie. En el régimen cinético lento, las altas velocidades de difusión hacen que la concentración de reactivos en cualquier punto del líquido, tanto por fuera como por dentro de los poros del catalizador, sea igual a la concentración en el seno del líquido. El perfil de concentraciones en este régimen cinético se presenta en la Figura 4.

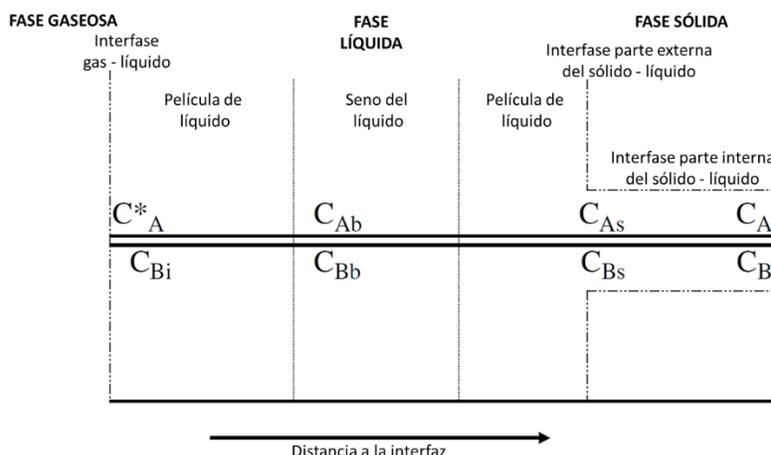


Figura 4. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen cinético lento. Fuente Beltrán (2004).

La ecuación de velocidad de desaparición del reactante, depende exclusivamente del paso más lento sobre la superficie de reacción, reacciones 15, 16 y 17.



$$r_{O_3} = z_{O_3} k C_{O_3}^n C_B^m \quad (\text{Ecuación 16})$$

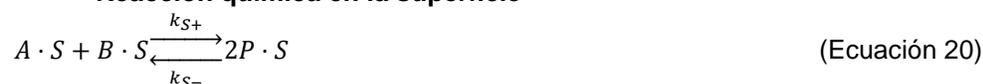
$$r_B = z_B k C_{O_3}^n C_B^m \quad (\text{Ecuación 17})$$

En este régimen, los pasos controlantes de la velocidad del proceso son la adsorción, la reacción química en la superficie y la desorción. La ecuación de velocidad, se establece a partir del mecanismo propuesto por Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual involucra estos tres pasos consecutivos. Si se supone  $Z=1$  en la ecuación 14, un posible mecanismo es el siguiente:

✓ **Adsorción de los reactantes**



✓ **Reacción química en la superficie**



✓ **Desorción**



Donde  $S$  representa un centro activo libre de la superficie del catalizador.

Una vez se establece el mecanismo, a través de resultados experimentales se establece el paso más lento o controlante (experimentos catalíticos, análisis de F-TIR, análisis termogravimétricos por ejemplo). Si se supone que las reacciones químicas en la superficie son el paso controlante, la velocidad del proceso o la cinética de la reacción catalítica es

$$-r' = -r'_s = k_S \cdot \left[ C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{P \cdot S}^2}{K_S} \right] \quad (\text{Ecuación 22})$$

Donde la cinética es expresada por masa de catalizador, como una función de la concentración de las 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 superficial. Estas concentraciones pueden ser expresadas como una función de la concentración general y los otros pasos (adsorción y desorción) son considerados en equilibrio, lo cual es una consecuencia esperada por su rapidez. Teniendo en cuenta esta consideración del equilibrio en los pasos de adsorción y desorción, las concentraciones de las especies adsorbidas son:

Del equilibrio de la ecuación 18.

$$C_{A \cdot S} = K_A C_A C_V \quad (\text{Ecuación 23})$$

Del equilibrio de la ecuación 19.

$$C_{B \cdot S} = K_B C_B C_V \quad (\text{Ecuación 24})$$

Del equilibrio de la ecuación 20

$$C_{P \cdot S} = \frac{C_P C_V}{K_P} \quad (\text{Ecuación 25})$$

Donde  $C_V$  es la concentración de los centros activos libres sobre la superficie del catalizador. Haciendo los reemplazos correspondientes, la cinética se transforma en una función de las concentraciones de las especies en el seno del líquido, y la concentración de los centros libres activos. Finalmente, esta concentración puede también ser expresada como una función de las otras concentraciones si es considerado el balance total de los sitios activos:

$$C_t = C_V + C_{A^*S} + C_{B^*S} + C_{P^*S} \quad (\text{Ecuación 26})$$

Donde  $C_t$  es la concentración total de los centros activos. Estos de acuerdo con la teoría de Langmuir-Hinshelwood permanecen constantes. Al hacer los reemplazos correspondientes, la velocidad del proceso finalmente se convierte para este caso en:

$$-r' = -r'_s = k_s + C_t \frac{(K_A K_B C_A C_B - \frac{C_P^2}{K_P^2 K_S})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + \frac{C_P}{K_P})^2} \quad (\text{Ecuación 27})$$

Esta ecuación debe de ser verificada con datos experimentales. La complejidad de este tipo de ecuación cinética, se puede simplificar según lo hallado experimentalmente, para producir por ejemplo, cinéticas de segundo orden con un tratamiento matemático más simple:

$$-r' = -r'_s = k_s + C_t^2 K_A K_B C_A C_B = k_T C_A C_B \quad (\text{Ecuación 28})$$

### ➤ Régimen cinético Rápido o Régimen Cinético de Difusión Externa

En este régimen cinético, la difusión interna y las reacciones químicas de superficie son consideradas pasos rápidos, comparado con el paso de transferencia de masa externa. Aquí la concentración de las especies varía dentro de la película cercana a las interfaces gas-líquido y/o líquido-sólido, y la concentración dentro de los poros es la misma que en la superficie externa del catalizador. En la Figura 5 se ilustra esta situación

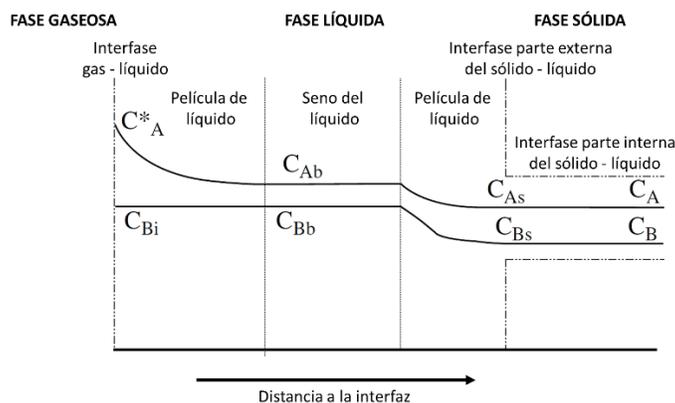


Figura 5. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen cinético Rápido. Fuente Beltrán (2004).

De acuerdo con la Figura 5, se tienen hasta 3 pasos consecutivos de transferencia de masa externa. Por lo tanto, la velocidad del proceso es igual en cada una de ellas. En estos pasos la velocidad es expresada con el producto del coeficiente de transferencia de masa y la fuerza impulsora.

Para el gas, el paso de transferencia de masa es

$$N_A = k_G(P_A - P_{Ai}) \quad (\text{Ecuación 29})$$

Para el líquido (cercano a la interface gas-líquido), el paso de transferencia de masa es

$$N_A = k_L(C_A^* - C_A) \quad (\text{Ecuación 30})$$

Para el líquido (cercano a la interface líquido-sólido) el paso de transferencia de masa es

$$N_A = k_c(C_A - C_{As}) \quad (\text{Ecuación 31})$$

Donde  $P_{Ai}$  y  $C_{Ai}$  están relacionadas mediante la constante de la ley de Henry, y  $C_{As}$  es la concentración de A en la superficie del catalizador. Note que en este modelo cinético, se considera las reacciones no homogéneas entre A y B, así la transferencia de masa externa a través de la película líquida cercana a la interface liquido-sólido, estará simultáneamente acompañada por reacción química en el seno del agua, de este modo se convierte la ecuación (31) en:

$$N_A a = k_c a(C_A - C_{As}) + k_h C_A C_B \quad (\text{Ecuación 32})$$

Donde el segundo término de la derecha representa la contribución de la reacción homogénea entre A y B, con  $k_h$  como la constante de velocidad de esta reacción que tomaría lugar en el seno del líquido, y  $a$  es la superficie externa del catalizador por volumen de solución. Se puede ver en este caso, que se asumió una ecuación de velocidad de primer orden con respecto a A y B. Las ecuaciones de velocidad 30-32 son también la velocidad de desaparición de A dentro de la partícula del catalizador, así

$$N_A a = -r' w = k_T C_{As} C_{Bs} w \quad (\text{Ecuación 33})$$

Donde  $w$  es la masa del catalizador por volumen de solución. En muchas situaciones, el paso de transferencia de masa externa a través de las películas de gas y líquido cercanas a la interface gas-agua es muy rápido, por tanto, la velocidad del proceso está dada por la ecuación 31. Una combinación de la ecuación 31 y la ecuación 33 junto con la ecuación 34 (para la difusión sólido- líquido de B), conduce a la ecuación cinética final para este régimen cinético, como una función de los coeficientes de transferencia de masa y la concentración en el seno del líquido de A y B, con  $Z$  como la relación estequiométrica de la reacción catalítica.

$$N_A a = z k_c a(C_B - C_{Bs}) \quad (\text{Ecuación 34})$$

### ➤ Régimen Cinético de Difusión Interna.

En ausencia de limitaciones externas en la transferencia de masa, las reacciones catalíticas gas-líquido-sólido son controladas por la difusión interna de los reactantes a través de los poros del catalizador. La difusión de los reactantes en los poros, se desarrolla simultáneamente con los pasos de reacción en la superficie mencionados previamente, así que la cinética final dependerá de la importancia relativa de los pasos de difusión y reacción. En este régimen cinético, existe una caída en la concentración del reactante a través del poro, desde la superficie externa hasta el centro del poro; usualmente el centro de la partícula del catalizador. En la Figura 6 se ilustra esta situación, en algunos casos, las reacciones superficiales son tan rápidas que la difusión interna controla exclusivamente la velocidad del proceso. En estos casos, las reacciones de superficie se desarrollan solamente en la sección externa del poro. En otros, cuando las reacciones de superficie son extremadamente lentas, la difusión interna no afecta la velocidad, esto en condiciones ideales, puesto que las reacciones de superficie deberían tomar lugar en toda la superficie interna de los poros; debido a que el régimen cinético de difusión interna, representa procesos simultáneos de transferencia de masa y reacción química.

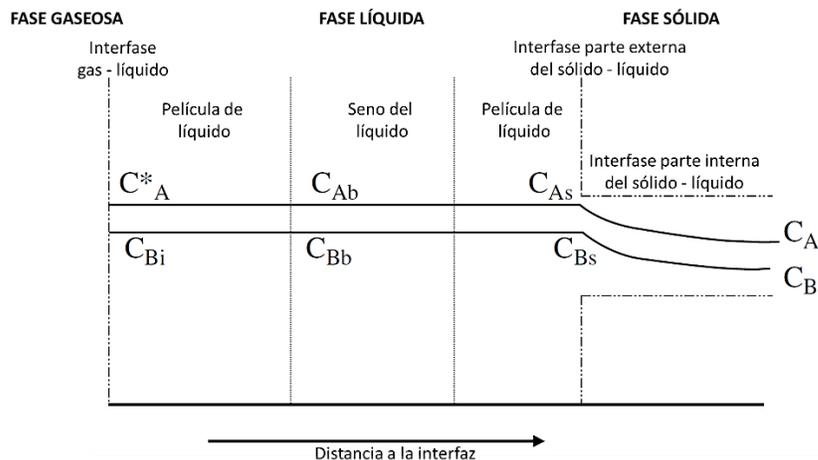


Figura 6. Perfil de concentraciones de una reacción catalítica gas-líquido-sólido en un régimen Difusión interna. Fuente Beltrán (2004).

Los pasos seguidos para obtener la ecuación cinética de velocidad, son similares a las reacciones rápidas gas-líquido. Aquí se considera una partícula esférica de catalizador, la velocidad del proceso está dada por la ley de Fick, aplicada a la superficie externa de la partícula de catalizador.

$$N_A|_{r=R} = -D_{eA} \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (\text{Ecuación 35})$$

Donde  $D_{eA}$  es la difusividad efectiva de A, la cual en el caso de líquidos puede ser calculada desde la difusividad molecular, una vez que la porosidad y la tortuosidad de la partícula han sido calculadas.

$$D_{eA} = D_A \frac{\varepsilon_P}{\tau_P} \quad (\text{Ecuación 36})$$

Como puede deducirse de la ecuación 35, el perfil de concentración del reactante A tiene que ser determinado para encontrar la velocidad del proceso. El perfil de concentración de A, es obtenido de la solución de la ecuación del balance de masa microscópico de A, aplicado a la partícula del catalizador. Esta ecuación para una difusividad efectiva constante, difusión en la dirección radial y estado estacionario es

$$-D_{eA} \frac{d\left(r^2 \frac{dC_A}{dr}\right)}{dr} + r^2 S_g \rho_p r_A'' = 0 \quad (\text{Ecuación 37})$$

Donde  $r_A''$  representa la velocidad de reacción química superficial por superficie interna del catalizador,  $S_g$  es la superficie interna por masa de catalizador (comúnmente conocida como superficie BET), y  $\rho_p$  es la densidad aparente del catalizador. La ecuación 37, una vez desarrollada debería ser expresada en forma adimensional con los siguientes cambios

$$\varphi_A = \frac{C_A}{C_{As}} \quad (\text{Ecuación 38})$$

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad (\text{Ecuación 39})$$

Las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 & \lambda &= 1 \\ \lambda &= 0 & \frac{d\varphi}{d\lambda} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 40})$$

No existe una solución analítica para la ecuación 37 para una cinética de segundo orden. Pero para una cinética de primer orden es

$$\varphi = \frac{\sinh(\phi_1 \lambda)}{\lambda \sinh(\phi_1)} \quad (\text{Ecuación 41})$$

Donde  $\phi_1$  es el número de *Thiele* para una reacción de primer orden definido como

$$\phi_1 = R * \sqrt{\frac{k_T S_g \rho_P}{D_{eA}}} \quad (\text{Ecuación 42})$$

El cuadrado de este número de *Thiele*, es la relación entre la máxima velocidad de reacción de superficie y la difusión interna. Lo que indica que a valores altos de este número, la velocidad del proceso será preferencialmente controlada por la difusión interna. A valores bajos del número *Thiele*, la reacción en la superficie es la que controla (Beltrán, 2004). Conociendo el perfil de concentración de A y aplicando la ley de *Fick*, se obtiene la ecuación de la cinética de reacción. Para reacciones de primer orden, la cinética es:

$$N_A|_{r=R} = -D_{eA} \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{D_{eA} C_{As}}{R} \left. \frac{d\varphi_A}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = -\frac{D_{eA} C_{As}}{R} (\phi_1 \cosh \phi_1 - 1) \quad (\text{Ecuación 43})$$

La velocidad del proceso, usualmente es definida como una función de otro parámetro, el factor de efectividad  $\eta$ , el cual representa el número de veces que la máxima velocidad de reacción de superficie (evaluada en la máxima concentración externa de la superficie del catalizador,  $C_{As}$ ) es disminuida dado los efectos de la transferencia de masa interna. Entonces la ecuación cinética es

$$-r_A'' = \eta (-r_A'')_{C_{As}} \quad (\text{Ecuación 44})$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \cosh \phi_1 - 1) \quad (\text{Ecuación 45})$$

$$(-r_A'')_{C_{As}} = k_T C_{As} S_e \quad (\text{Ecuación 46})$$

De la ecuación 45, se puede deducir que a valores bajos de  $\phi_1$ , se obtienen valores altos para  $\eta$ . La velocidad de reacción actual es más cercana a la velocidad máxima dada en la ecuación 46. Los efectos de la difusión interna deberían ser limitados tanto como sea posible.

#### ➤ Ecuación Cinética General para las Reacciones Catalíticas Gas-Líquido-Sólido.

En secciones previas, se presentó la ecuación de velocidad para reacciones Gas-Líquido-Sólido para diferentes regímenes cinéticos. Aunque si todos los pasos (difusión interna y externa, y reacción superficial), que constituyen el mecanismo de este tipo de reacciones proceden a velocidades similares, todos ellos tendrán un efecto sobre la velocidad del proceso. Para estos casos, se define un factor de efectividad global así

$$\Gamma = \frac{-r_A'}{(-r_A')_{C_{Ab}}} = \frac{-r_A''}{(-r_A'')_{C_{Ab}}} \quad (\text{Ecuación 47})$$

Este nuevo parámetro, representa el número de veces que la velocidad de reacción máxima de superficie (evaluada a la concentración en el seno del líquido,  $C_{Ab}$ ), disminuye debido a los efectos de la transferencia de masa interna y externa. El factor de efectividad global, es obtenido desde la ecuación de velocidad para la transferencia de masa externa y la difusión interna más la reacción en la superficie, una vez las áreas superficiales interna y externa se han determinado. Dado que la transferencia de masa

externa y la difusión interna con reacción en la superficie son pasos consecutivos, los procesos pueden ser expresados como:

$$k_{cA}(C_{Ab} - C_{As})a_c = \eta(-r_A'')_{C_{As}}S_g = \eta k_T C_{As} S_g \quad (\text{Ecuación 48})$$

Donde  $a_c$  es el área superficial externa de la partícula de catalizador por masa del mismo. De estas ecuaciones la velocidad general del proceso es:

$$-r_A'' = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_T S_g}{k_{cA} a_c}} k_T C_{Ab} \quad (\text{Ecuación 49})$$

En las ecuaciones anteriores, se considera que la transferencia de masa externa a través de las películas de gas y líquido cercanas a la interface gas-líquido es despreciable.

### ➤ Criterios para encontrar el Régimen Cinético

Las condiciones que permiten establecer el régimen cinético, dependen principalmente tanto de los valores del coeficiente de transferencia de masa externa, como de la difusividad efectiva y la constante de velocidad de la reacción superficial. Existen dos criterios principales que se siguen en las reacciones catalíticas Gas-Líquido-Sólido, para distinguir el régimen cinético correcto. El primero es el **criterio de Weisz-Prater**, el cual distingue entre la difusión interna y la reacción química superficial. Este criterio depende del producto entre el factor de efectividad y el cuadrado del número *Thiele*:

$$E = \eta \phi_1^2 = \frac{(-r_A')_{exp} \rho_P R^2}{D_{eA} C_{As}} \quad (\text{Ecuación 50})$$

Donde E es la relación entre la velocidad del proceso actual o experimental y la máxima velocidad de difusión interna y  $\phi_1$  es el número de Thiele (Beltrán, 2004).

Cuando  $E \ll 1$ , la velocidad del proceso es controlada por la química de la superficie. Al contrario, cuando  $E \gg 1$  la difusión interna es el paso controlante de la velocidad de reacción catalítica. Se debe notar que el **criterio de Weisz-Prater**, es aplicado cuando la transferencia de masa externa a la superficie del catalizador sólido es despreciable. Para confirmar que el régimen de transferencia de masa externa no controla la velocidad del proceso, se usa el **criterio de Mears**. De acuerdo con este criterio, la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable, cuando se cumple la siguiente condición:

$$\frac{(-r_A')_{exp} \rho_b R n}{k_{cA} C_{Ab}} < 0.15 \quad (\text{Ecuación 51})$$

Donde  $n$  es el orden de la reacción y  $\rho_b$ , es la densidad del lecho catalítico en el reactor usado.

La cinética de muchas reacciones catalíticas gas-líquido-sólido, depende fuertemente de la temperatura, así que las ecuaciones cinéticas para procesos catalíticos no isotérmicos, se deducen de la solución simultánea de las ecuaciones del balance de masa y energía microscópico. Estas ecuaciones pueden conducir a desviaciones importantes, con respecto a las correspondientes ecuaciones isotérmicas. No obstante, se presentan los fundamentos de las cinéticas de reacciones isotérmicas, porque la reacción catalítica del ozono no presenta variaciones significantes de temperatura en el agua.

En cuanto a la cinética de la ozonación catalítica heterogénea, se deben considerar dos aspectos: La cinética de descomposición del ozono y la ozonación catalítica de compuestos.

### ➤ Cálculo de los regímenes cinéticos en un proceso ozonación catalítica heterogénea con un compuesto prueba.

La cinética en los procesos de ozonación, es una herramienta básica para establecer la reactividad del ozono. Algunos estudios cinéticos son llevados en reactores semibatch, donde el ozono se alimenta continuamente como una mezcla aire-ozono u oxígeno-ozono. Los reactores batch cargados con solución acuosa y el compuesto prueba no son recomendados en este caso, debido a que el ozono es probablemente consumido en un periodo muy corto de tiempo, y no sería posible coleccionar datos de concentración de ozono en solución para un estudio riguroso. El reactor semibatch es cargado con la solución y el catalizador. El catalizador puede estar en forma de polvo o pellets. Los estudios cinéticos son ejecutados a diferentes regímenes cinéticos, eso permite la determinación de datos tales como la constante de velocidad, la transferencia de masa y la difusividad efectiva, que podrían ser usados luego en el modelamiento cinético.

En el tratamiento de un compuesto B en solución acuosa, por medio de ozono y un catalizador sólido se considera la siguiente reacción



Para un manejo matemático sencillo, se supone una cinética de primer orden para el ozono y una de orden cero para el compuesto B, aunque este comportamiento se ha observado en muy pocos estudios cinéticos sobre reacción catalítica del ozono.

#### ➤ El régimen cinético lento.

La determinación de la constante de velocidad de la reacción catalítica, es el principal objetivo en este régimen cinético; lo primero que hay que considerar es que las reacciones catalíticas procedan en el régimen cinético específico, por lo tanto, se deben establecer las condiciones experimentales para evitar limitaciones en la transferencia de masa. Pero los primeros experimentos deben de ir enfocados, a verificar que la ozonación catalítica es el proceso adecuado, comparado con el proceso de ozonación no catalítica o solo adsorción. En la Figura 7, se muestra cómo el ácido oxálico puede ser removido significativamente con ozono en presencia de carbón activado, en contraposición a la ozonación libre de catalizador y la adsorción. Lo que indica que el proceso de ozonación catalítica es un proceso recomendado para seguir en este caso.

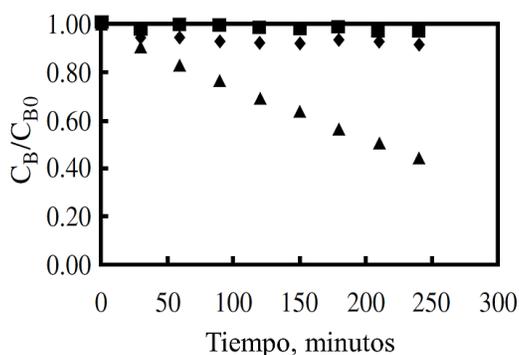


Figura 7. Evolución de la concentración remanente adimensional del ácido oxálico con respecto al tiempo. (Rombos, adsorción sola; cuadrado, ozonación sola y triángulos, ozonación catalítica con carbón activado). Condiciones experimentales: Concentración inicial de ácido oxálico  $8 \times 10^{-3}$ ,  $C_{O_3} (gas) = 30$  mg/L, masa de catalizador = 1,25g/L, tamaño del carbón = 1-1,6 mm, flujo de gas = 15 L/h, agitación = 200 r.p.m,  $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 2.5$ . Fuente: Beltrán (2004).

El siguiente paso, es el desarrollo de diferentes experimentos a diferentes velocidades de agitación y tamaños de partícula del catalizador (cuando el catalizador está en forma de pellets). Sin embargo, en este caso se deberían desarrollar una serie de experimentos, donde se varíen diferentes flujos de entrada de gas ozonado y diferentes velocidades de agitación. Altos valores de estas variables hacen que el proceso no se vea afectado por la transferencia de masa externa.

En estos experimentos, el objetivo es determinar el flujo de gas crítico o mínimo para diferentes flujos de gas y velocidades de agitación; valores altos de estos parámetros aseguran que la velocidad del proceso no se vea afectada por la transferencia de masa externa. Cuando el catalizador está en forma de pellets, se deben desarrollar experimentos para diferentes tamaños de partícula con el objetivo de encontrar el máximo tamaño de partícula, la cual minimiza los efectos de la difusión interna. El siguiente paso sería incluir experimentos a diferentes concentraciones, temperaturas y pH, con una velocidad de flujo de gas fija y un tamaño de partícula máximo (en el caso de que el catalizador esté en forma de pellets).

Los efectos de estas variables sobre el compuesto prueba, así como la concentración de ozono junto con otros datos complementarios como la adsorción, FT-IR, y/o análisis termogravimétricos deberían ayudar a proponer un mecanismo de Langmuir- Hinshelwood (L-H).

#### ➤ Régimen Cinético de Transferencia de Masa Externa

La velocidad de transferencia de masa externa en reacciones catalíticas gas-sólido-líquido, esta condicionada en sentido estricto por tres resistencias a la transferencia de masa. Para los sistemas de ozonación sin embargo, estas resistencias se reducen a dos, pues la resistencia de transferencia de masa en el seno del gas, para transferir ozono hasta la interface gas-líquido es despreciable. Los pasos para la transferencia de masa externa pueden ser reducidos a solamente uno, lo que correspondería a la resistencia a la transferencia de masa del ozono a través de la película de agua cercana a la interface gas-agua cuando el catalizador es usado en forma de polvo.

#### Catalizador en Forma de Polvo

Cuando el catalizador está en forma de polvo, la resistencia a la transferencia de masa externa que cruza la película de agua, en los alrededores de la partícula es despreciable. Con un tamaño de partícula pequeño, el coeficiente de transferencia de masa  $k_c$  es muy alto y el perfil de concentración a través de la película de agua indicada es uniforme ( $C_{O_3}^* = C_{O_3}$ ). La resistencia a la transferencia de masa externa, es reducida a la que corresponde a la película cercana a la interface gas-líquido.

$$N_{O_3} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) \quad (\text{Ecuación 53})$$

Una manera para determinar el coeficiente de transferencia de masa, es mediante el conocimiento de la constante de velocidad de la reacción catalítica. Para una reacción catalítica del ozono de primer orden la ecuación 53 se convierte en

$$(-r'_{O_3})_s w = k C_{O_3 s} w = k C_{O_3} w \quad (\text{Ecuación 54})$$

Donde  $w$  representa la masa de catalizador por volumen de lodo. De las ecuaciones 53 y 54 la velocidad catalítica para la reacción de primer orden del ozono se convierte:

$$N_{O_3} = \frac{C_{O_3}^*}{\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{wk}} \quad (\text{Ecuación 55})$$

La velocidad de desaparición del ozono,  $N_{O_3}$ , no se aplica usualmente para determinar  $k_{La}$  en la ecuación 55. Esta ecuación es usada para determinar la velocidad de ozonación catalítica de un compuesto B.

En un reactor semibatch, un balance de masa de B está dado por la ecuación 56, considerando la ecuación 55:

$$-\frac{dC_B}{dt} = z \frac{C_{O_3}^*}{\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{wk}} = k_0 \quad (\text{Ecuación 56})$$

Al integrar la ecuación anterior con la condición inicial,

$$t = t_i \quad C_B = C_{B_s} \quad (\text{Ecuación 57})$$

Conduce a la siguiente ecuación:

$$C_B = C_{B_s} - k_0(t - t_i) \quad (\text{Ecuación 58})$$

Donde  $t_i$  es el tiempo en el cual la concentración de ozono en el gas a la salida del reactor se vuelve constante ( $=C_{O_{3gs}}$ ), y  $C_{B_s}$  es la concentración del compuesto B en ese mismo tiempo  $t_i$ . De la ecuación 58 una gráfica de la concentración de B contra  $(t - t_i)$  debería conducir a una línea recta de pendiente  $-k_0$ , lo que posibilita calcular la constante de velocidad del proceso catalítico,  $k$ , o el coeficiente de transferencia de masa  $k_L a$ . Este procedimiento fue aplicado a resultados experimentales de ozonación catalítica de ácido oxálico en presencia de dióxido de titanio en polvo ( $TiO_2$ ), cuando se mantuvieron las condiciones para que hubiera una resistencia a la transferencia de masa externa significativa.

#### ➤ Catalizador en forma de Pellets

La resistencia a la transferencia de masa externa a través de la película de agua, cercana a las interfaces gas-agua y agua-sólido puede ser la responsable de las limitaciones de la difusión externa. En ausencia de reacciones de ozonación homogénea, la ozonación heterogénea de tres pasos secuenciales y la velocidad de ozonación pueden ser expresadas así:

$$N_{O_3} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) = k_c a_p (C_{O_3} - C_{O_{3s}}) = \eta (-r'_{O_3})_s w \quad (\text{Ecuación 59})$$

Donde  $a_p$  es el área superficial externa del catalizador por volumen de solución. Si las condiciones experimentales son tales que los efectos de la difusión interna son despreciables (pequeño tamaño de las partículas del catalizador), la efectividad interna es 1, y para una reacción de primer orden  $(-r'_{O_3})_s = k C_{O_3}$ ; la combinación de estas 3 ecuaciones de velocidad en la ecuación 58 conduce a

$$N_{O_3} = \frac{C_{O_3}^*}{\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_c a} + \frac{1}{wk}} \quad (\text{Ecuación 60})$$

La ecuación 60 unida al balance de masa del compuesto B en el sistema semibatch, una vez integradas con las condiciones iniciales (ecu. 57), permite la determinación de uno de los dos coeficientes de transferencia de masa  $k_c a$  o  $k_L a$ , siempre que se conozca  $k$ .

#### ➤ Régimen Cinético de Difusión Interna

Si la difusión interna del ozono a través de los poros del catalizador es un paso lento, la resistencia ofrecida por la transferencia de masa externa es despreciable. La velocidad de ozonación catalítica está dada por la ecuación 44, con el factor de efectividad interno, y para el caso de una reacción de primer orden, dado por la ecuación 45. Entonces el uso simultáneo del balance de masa de B y la ecuación 44, ecuación 45 y la ecuación 42 (ecuación para el número de Thiele), permite determinar la constante de velocidad de la reacción catalítica,  $k$ , o la difusividad efectiva del ozono en los poros del catalizador.

➤ **Determinación de la Difusividad Efectiva y el Factor de Tortuosidad en Catalizadores Porosos**

Este procedimiento requiere resultados experimentales de ozonación catalítica a diferentes tamaños de partículas, una vez el flujo de gas mínimo o crítico y la velocidad de agitación han sido determinados, para evitar limitaciones en la transferencia de masa externa. La Figura 8 muestra como ejemplo, los resultados experimentales de la concentración de ácido oxálico en el tiempo, en un proceso de ozonación catalítica y en presencia de un catalizador de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de partícula. Se observó que existe un valor crítico para el tamaño de partícula (1mm), abajo del cual la velocidad de descomposición del ácido oxálico no se ve afectada. A tamaños de partícula mayores al tamaño crítico, la difusión interna influencia la cinética.

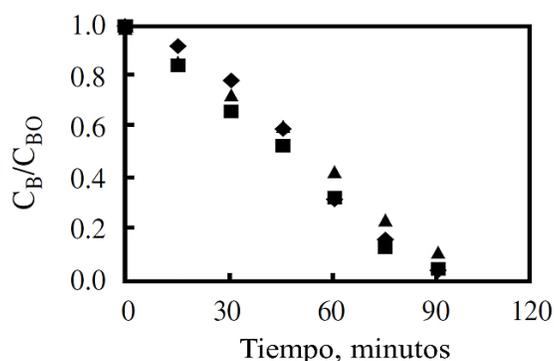


Figura 8. Evolución de la concentración remanente adimensional del ácido oxálico con respecto al tiempo, correspondientes a experimentos de ozonación catalítica con un catalizador  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes tamaño de partículas. Condiciones experimentales: Concentración inicial de ácido oxálico  $8 \times 10^{-3}$ ,  $C_{\text{O}_3}$  (gas)=40 mg/L, masa de catalizador=g/L, flujo de gas=15 L/h, agitación= 300 r.p.m,  $T= 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=2,5$ , tamaño de partícula (Rombos 1-1,6 mm, cuadrado 1,6-0,5 mm, y triángulos 2-2,5 mm). Fuente: Beltrán (2004).

Para una reacción catalítica de primer orden para el ozono y orden cero para el compuesto B (caso usual en ozonación catalítica heterogénea), y de acuerdo con la ecuación 44 y la ecuación 61.

$$-\frac{dC_{Bb}}{dt} = zN_{\text{O}_3}a \quad (\text{Ecuación 61})$$

De la pendiente de la línea recta resultante de la gráfica de la concentración del compuesto B contra el tiempo, se puede obtener el producto  $\eta k$ . El factor de efectividad interna por definición es también la relación entre la velocidad de ozonación actual, cuando el efecto de la difusión interna es significativo, y máxima velocidad de reacción del ozono en la superficie, cuando los efectos de la difusión interna son despreciables. Estas dos velocidades de ozonación, pueden obtenerse de la relación de pendientes de los perfiles de concentración de B con el tiempo, correspondiente a experimentos llevados a cabo en presencia de grandes tamaños de partícula y el tamaño de partícula crítica. Conociendo  $\eta$ , el número de Thiele  $\phi_1$  se puede obtener de la ecuación 42 y la difusividad efectiva del ozono con la ecuación 35. Con este procedimiento, se puede determinar la difusividad ( $D_e$ ) para el ozono, con el catalizador en forma de pellets. El factor de tortuosidad  $T_p$  se puede obtener de la ecuación 36.

➤ **Determinación de la constante de velocidad de la reacción catalítica heterogénea.**

Con resultados experimentales en el régimen cinético de difusión interna, la constante de velocidad de la reacción catalítica, se puede obtener conociendo otros parámetros tales como la difusividad efectiva. El método implica un ensayo-error, tal como se explica a continuación

- Asumir un valor de la constante de velocidad  $k$ .
- Con la ecuación 44 y el balance de masa aplicado a B (ecuación 61), para los resultados experimentales en el régimen cinético indicado, calcular el factor de efectividad interno,  $\eta$ .
- Con la ecuación 45 y  $\eta$ , determinar el número de Thiele  $\phi_1$ .
- Con la ecuación 42 y  $\phi_1$ ,  $S_g$ ,  $R$ ,  $De$  etc., determinar  $k$ .
- Comparar el valor asumido con el calculado, y decidir si comienza nuevamente el proceso o termina.

El estudio cinético anterior, puede ser aplicado para casos particulares de ozonación catalítica de compuestos modelos y también puede ser usado en aguas residuales moderadamente contaminadas con bajas DQO. En estos casos, el TOC (carbono orgánico total por sus siglas en inglés) puede ser usado como un parámetro general (sustituto), para seguir la mineralización del agua residual.

### 2.5.3 Ozonación Catalítica Heterogénea de Contaminantes Orgánicos en Agua

Entre los procesos de oxidación avanzada, la combinación de ozono y materiales carbonáceos mostró ser una alternativa eficiente para tratar aguas naturales y aguas residuales con presencia de contaminantes orgánicos. La gran variedad de compuestos probados en este proceso, incluyen moléculas pequeñas de ácidos carboxílicos, tales como los ácidos oxálico, oxámico, pirúvico y succínico, y compuestos aromáticos tales como anilina, ácido naftalensulfónico, compuestos aromáticos sulfonados, compuestos fenólicos y soluciones de benzotiasol. El uso simultáneo de ozono y carbón activado ha mostrado ser un método promisorio para la mineralización de soluciones de colorantes, y para el tratamiento de aguas residuales de textileras, especialmente cuando es usado como tratamiento de oxidación final para efluentes biotratados. Actualmente el uso simultáneo de ozono y carbón activado para remover contaminantes orgánicos emergentes está siendo investigado exitosamente.

Sobre la superficie del carbón activado, pueden suceder varias reacciones. Primero, la adsorción simultánea del ozono y la contaminación (DQO) sobre la superficie y su posterior reacción seguida por la desorción de los productos. En segundo lugar, reacción con los grupos oxígeno de la superficie del catalizador y formación del radical hidroxilo que se desprende y reacciona en solución. Finalmente, formación de peróxido de hidrógeno, tanto en la superficie del catalizador, el cual puede reaccionar en la superficie, como en el seno de la solución o en ambas, simultáneamente.

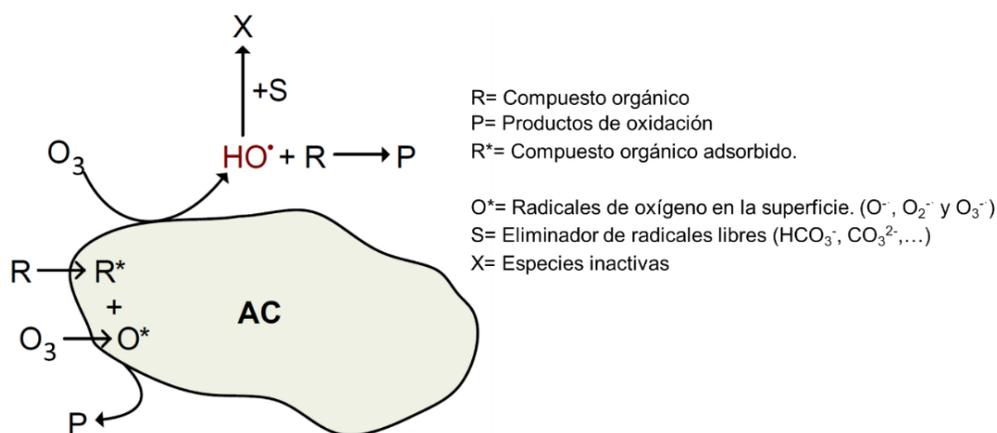


Figura 9. Esquema de las principales rutas de reacción producidas durante la ozonización catalizada con carbón activado (AC). Tomado de Pereira et al. (2014).

### ➤ Reacciones Heterogéneas

Entre el ozono y el carbón activado se han evidenciado las siguientes reacciones



Reacciones de los grupos grafénicos del carbón activado con el ozono (actuando como iniciador y promotor de las reacciones en cadena), Produce peróxido de hidrógeno, reconocido iniciador de las reacciones en cadena tipo radical.

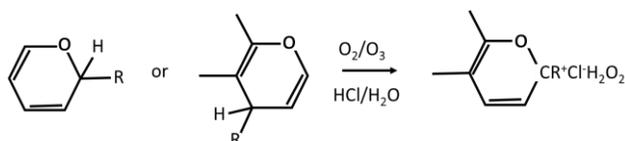


Figura 10. Reacción de los grupos cromeno y Pirrona. Tomado de Pereira et al. (2014)

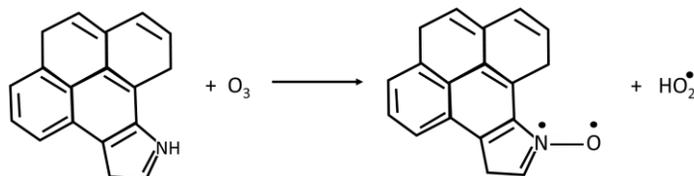


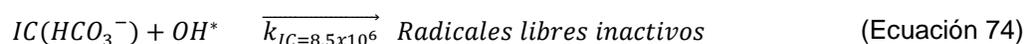
Figura 11. Reacciones en cadena tipo radical Elovitz and Von Gunten (1999), Pereira et al (2010), Beltrán et al. (2009), Pocostales et al. (2010).

Reacción del ozono con los grupos pirrólicos para producir grupos del tipo N-oxido y el radical hiperóxido, de reconocida actividad promotora de las reacciones en cadena. Tomado de Pereira et al. (2014).

### ➤ Reacciones Homogéneas

Con el peróxido de hidrógeno formado sobre la superficie del catalizador y también en el seno del líquido, se pueden dar las siguientes reacciones. Tomado de Pocostales et al. (2010), Beltrán et al. (2009)





También se generan radicales hidroxilo (\*OH) en fase homogénea, por el mecanismo del ion hidroxilo, como el presentado por Tomiyazu et al (1985) (citado en Beltrán, 2004).

### ➤ Influencia de las propiedades texturales del carbón activado

A partir de los trabajos realizados por Jans y Hoigné (1998), se tiene claro que el carbón activado actúa como un iniciador de las reacciones en cadena tipo radical, y existe un paso previo de adsorción de ozono sobre la superficie del carbón. En la actualidad, los trabajos más recientes apuntan a conocer la influencia de las características químicas y texturales del carbón activado sobre la descomposición del ozono. Experimentalmente se ha comprobado que carbones activados con gran área superficial favorecen las reacciones de descomposición del ozono. Álvarez et al., (2006) estudiaron la influencia de una serie de carbones activados modificados, preparados a partir de un mismo material inicial, difiriendo únicamente en sus propiedades texturales; para ello prepararon varios tipos de carbones con distintos tiempos de gasificación a 900 °C y en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. Encontraron una fuerte correlación entre la constante de velocidad aparente heterogénea (K<sub>Het</sub>) y el área superficial de mesoporos, así como con el volumen de microporos. Ver Figura 12.

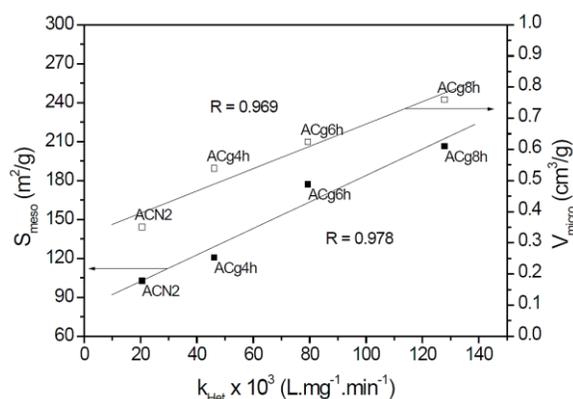


Figura 12. Variación de  $k_{Het}$  con las propiedades texturales indicadas de los carbones activados. ACN2 es el carbón activado original y ACg<sub>x</sub>h, donde x indica la duración en horas de la gasificación a 900 °C con CO<sub>2</sub>, son las muestras tratadas. Tomado de Pereira et al. (2014)

Aunque no hay evidencia experimental, es necesario considerar que los reactantes adsorbidos también pueden reaccionar con ozono disuelto o radicales hidroxilo en la fase acuosa. Se ha demostrado que la presencia de un eliminador de radicales (S) (scavenger), inducía diferentes resultados dependiendo del compuesto orgánico estudiado. El efecto del eliminador (scavenger) de radicales, se espera principalmente cuando las reacciones proceden en el seno de la solución.

Por lo tanto, de acuerdo con Pereira et al. (2014), en la ozonación catalítica mediada por carbón activado, pueden ocurrir dos vías catalíticas simultáneamente, 1) descomposición de O<sub>3</sub> en radical hidroxilo (\*OH) u otro radical que contenga oxígeno altamente reactivo en la superficie del carbón activado, con oxidación posterior en la fase homogénea; y 2) adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del

carbón activado, los cuales luego reaccionan en la superficie con  $O_3$  o radicales oxigenados. En consecuencia, la química de la superficie del carbón activado, juega un papel clave en la ozonación catalítica de contaminantes orgánicos. En general, ozonación catalítica es favorecida por carbones con propiedades básicas o neutras.

## 2.6 Reactores Químicos para Reacciones Heterogéneas.

Los catalizadores son sustancias usadas para acelerar la velocidad de diferentes reacciones químicas. En el tratamiento de aguas, la alta reactividad del ozono y las superficies activas de algunos materiales (óxidos metálicos, zeolitas, carbón activado), pueden ser usadas para incrementar la velocidad de la ozonación. Estos sistemas con el ozono constituyen los sistemas de ozonación catalítica. Estos se dividen en ozonación catalítica homogénea, cuando se utiliza sales de metales de transición solubles en agua y sistemas de ozonación heterogénea, cuando se utiliza catalizadores sólidos. El diseño de uno u otro sistema, pasa por comprender los conceptos básicos de diseños de reactores. Como regla general, las ecuaciones de diseño son básicamente las ecuaciones del balance de masa de las especies participantes en la reacción.

### 2.6.1 Tipos de Reactores Ideales.

Los reactores químicos están divididos en dos categorías, Reactores perfectamente mezclados y reactores en flujo pistón.

**Los reactores perfectamente mezclados**, son llamados también reactores de tanque continuamente agitados (CSTR por sus siglas en inglés). Son tanques agitados mecánicamente, donde se asume las siguientes hipótesis:

- Mezcla completa del reactivo.
- Las concentraciones de las especies (y su temperatura) en las fases que fluyen a través del reactor son uniformes y no dependen de su posición. En condiciones estables, estas propiedades intensivas no dependen del tiempo.
- Las concentraciones de las especies (y la temperatura) en la corriente efluente desde el reactor, es igual a aquella que existe en el interior del reactor.

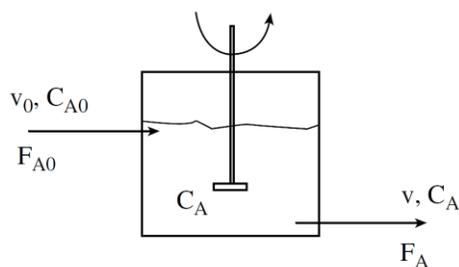


Figura 13. Tanque Reactor Completamente Agitado.

A partir de estas hipótesis, las ecuaciones de diseño para este tipo de reactores (o el balance de masa de las especies reactivas) son

$$F_{A0} - F_A + G_A V = \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{Ecuación 75})$$

Donde  $F_{A0}$  y  $F_A$  son las velocidades molares de A en la entrada y salida del reactor respectivamente,  $G_A$  es el término velocidad de generación (por ejemplo reacción química), y  $n_A$  es el número de moles de A en el reactor con  $dn_A/dt$  como la velocidad de acumulación de A en el volumen  $V$  del reactor. En términos de la concentración la ecuación 75 se convierte en

$$v_0 C_{A0} - v C_A + G_A V = \frac{d(V C_A)}{dt} \quad (\text{Ecuación 76})$$

Donde  $v_0$  y  $v$  son los flujos volumétricos de las corrientes de entrada y salida respectivamente, las cuales contienen la especie A. Para sistemas de volumen constante se convierte en:

$$C_{A0} - C_A + \tau G_A = \tau \frac{d(C_A)}{dt} \quad (\text{Ecuación 77})$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de residencia hidráulico definido como

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (\text{Ecuación 78})$$

En estado estacionario

$$C_{A0} - C_A + \tau G_A = 0 \quad (\text{Ecuación 79})$$

**Los reactores en flujo pistón**, son reactores tubulares en donde se tienen las siguientes hipótesis:

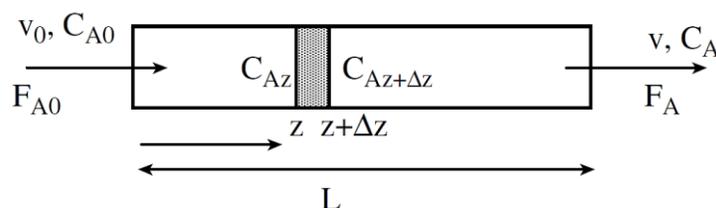


Figura 14. Reactor Flujo Pistón

- No existe mezcla axial o radial de elementos de fluidos en ningún punto del reactor.
- La concentración de las especies varían a lo largo del eje longitudinal del reactor.
- La concentración y la temperatura varían con la posición en el reactor.

Como resultado de estas hipótesis, la ecuación de diseño del reactor se construye a partir del balance de masa de la especie reactante A, a través de un volumen diferencial (ver Figura 14).

$$F_A|_V - F_A|_{V+\Delta V} + G_A \Delta V = \frac{\Delta n_A}{\Delta t} \quad (\text{Ecuación 80})$$

Considerando el estado estacionario y dividiendo por el volumen  $\Delta V$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = G_A \quad (\text{Ecuación 81})$$

En los reactores de flujo pistón se utiliza el tiempo de residencia hidráulico, mientras que en los reactores CSTR se utiliza el tiempo real.

### 2.6.2 Influencia del tipo de flujo sobre el desempeño del reactor.

El procedimiento más común para simular el flujo real en un reactor, es considerar su equivalencia al de una serie de  $N$  tanques perfectamente mezclados de igual tamaño o que sigue un modelo de dispersión

axial. La aplicación de estos modelos de flujo no ideal, requiere la realización de algunos experimentos especiales con trazadores y la determinación de la función de distribución del tiempo de residencia (RTD) de la fase a través del reactor.

Los elementos de fluido siguen diferentes caminos al interior de un reactor, por lo tanto, poseen diferentes tiempos de retención dentro del mismo: la distribución de tiempos de residencia (RTD por sus siglas en inglés) es una característica del tipo de mezcla que ocurre en el interior del reactor. La RTD no es única para un tipo de reactor particular, aunque presenta rasgos característicos sobre el tipo de mezcla que se tiene en el mismo.

La determinación del régimen hidráulico es un paso fundamental en el modelado de procesos químicos, puesto que de este depende la selección del tipo de modelo y sobre todo, la escogencia del régimen cinético, que define el tipo de etapa controlante dentro del modelo seleccionado. Para más información remitirse al Anexo E.

## 2.7 Modelamiento cinético de procesos químicos

Según Álvarez et al. 2009, en ingeniería un modelo se define como un conjunto de elementos de representación de información, que juntos replican una o más características de interés de un proceso. Se componen de Parámetros, símbolos que le pertenecen al modelo y pueden ser funcionales o estructurales. Variables, símbolos que le pertenecen al proceso real como una de sus características conocidas o no. Constantes, valores universales aceptados como un valor fijo para el proceso tratado. La estructura del modelo no es más que la relación entre los diferentes términos del modelo (constantes, parámetros y variables). Desde el punto de vista ingenieril, los modelos pueden tener algunos de los siguientes usos:

- Diseño de procesos.
- Optimización de la operación del proceso.
- Control del proceso.

Existen tres tipos de modelos.

- Los modelos fenomenológicos (caja blanca). Basados en fundamentos teóricos que permiten explicar perfectamente el comportamiento del proceso.
- Los modelos empíricos (caja negra). Construidos mediante experimentación y observación, usando luego los datos experimentales para ajustar parámetros en una estructura matemática dada.
- Los modelos semifísicos o caja gris. Los hay de base fenomenológica (si su estructura es fenomenológica) y de base empírica (si su estructura es empírica). Estos modelos son una combinación de los dos anteriores. Algunas de sus características: son usados para tareas extrapolativas, son óptimos para procesos reales, aplicables a sistemas dinámicos, requieren un menor número de datos, son descriptivos, esto los hace óptimos para el escalado.

Los modelos semifísicos de Base fenomenológica (MSBF) son un camino intermedio entre la fenomenología pura y el empirismo puro (caja blanca y caja negra). También conocidos como modelos caja gris, combinan la facilidad de los modelos caja blanca para obtener parámetros desde datos, por medio de la identificación de la estructura dada, por algún indicio que el investigador puede tener sobre el sistema. La aproximación tradicional de este tipo de modelo, asume que la estructura del mismo está dada directamente como una función matemática parametrizada, basada en principios físicos Arahall et al. (2008). Son una alternativa real para aquellos procesos para los cuales no se tiene un conocimiento

completo. Estos modelos son satisfactorios en sistemas dinámicos y permiten realizar con más certeza generalizaciones sobre el proceso estudiado Acuña et al. (2006).

➤ **Construcción de Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (M.S.B.F)**

Existen una serie de software especializados, que intrínsecamente generan modelos MSBF, algunos de código libre como el MODELICA, otros comerciales como el GPROMS, ECOSIMPRO, SUPERPRO DESIGNER. Pero el conocimiento básico de cómo generar el modelo no es muy explícito. No obstante, algunos autores como Álvarez et al. 2009. Ribas-García et al. 2011 exponen una metodología clara de cómo construirlos.

**Metodología propuesta para el modelado con M.S.B.F Álvarez et al. (2009)**

**1. Elaborar una descripción verbal y un diagrama de flujo del proceso que se complementen.**

Este paso implica la descripción de forma del objeto de estudio con todas sus características. El texto debe contener una descripción fiel de lo que ocurre en el proceso y de las características más importantes, dependiendo del objetivo del modelado. Esta descripción debe ser lo suficientemente clara, para que cualquier persona que lo lea pueda entender cómo es el proceso. Si esto se logra, es posible armar un diagrama de flujo del proceso, que esté acorde con lo que se quiere modelar.

**2. Fijar un nivel de detalle para el modelo, de acuerdo con su utilización ¿Qué preguntas contestará el modelo?**

Para este paso se tienen dos insumos, las características del proceso y el resultado esperado del proceso. Se debe revisar si existe homogeneidad en el sistema o regiones que son homogéneas con el fin de identificar posibles particiones del sistema. En cuanto al objetivo del modelo, este define qué variables e interacciones son de mayor importancia que otras. El nivel de detalle hace alusión a los alcances deseados del modelo, teniendo en cuenta las características importantes del sistema y el querer del modelador.

**3. Definir tantos sistemas de proceso (SdeP) sobre el proceso que se modelará, cómo los exija el nivel de detalle y representar la relación de todos los SdeP en un diagrama de bloques.**

El sistema de proceso (SdeP) es una porción del proceso que se toma como un sistema para facilitar su análisis. (Similar a los volúmenes de control).

Las siguientes consideraciones pueden ayudar a identificar un SdeP:

- Buscar separaciones físicas en el equipo de proceso, tales como paredes, membranas, etc.
- Buscar la existencia de diferentes fases en el equipo de proceso líquido, gas, sólido.
- Suponer límites arbitrarios cuando una porción del proceso requiere atención especial, como la capa límite por ejemplo.

**4. Aplicar el principio de conservación sobre cada uno de los sistemas de proceso (SdeP)**

Plantear balances dinámicos (considerar la acumulación) de alguna propiedad en el sistema (masa, energía, cantidad de movimiento). Verificar siempre que todas las suposiciones hechas para la deducción de las ecuaciones de balance sean razonables y estén de acuerdo con el proceso real. Este paso entrega la estructura fenomenológica del modelo dinámico.

**5. Seleccionar de las ecuaciones dinámicas de balance (EDB) aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo.**

Algunas ecuaciones del balance resultan redundantes y superfluas, por lo que la estructura (EDB) debe confrontarse con lo que se pedirá luego al modelo y, de este modo, depurar la estructura del mismo.

**6. Definir para la EDB esenciales los parámetros, las variables y las constantes conocidas en el sistema de proceso.**

**7. Hallar Ecuaciones constitutivas que permitan calcular el mayor número de parámetros en cada sistema de proceso.**

Esta es la etapa más laboriosa de la metodología.

**8. Verificar los grados de libertad del modelo.**

Cuando los grados de libertad (GL) del modelo matemático de cada SdeP, no se cumplen (más incógnitas que ecuaciones), es necesario eliminar incógnitas. Se hace necesario identificar parámetros en todo o en parte desde los datos experimentales hasta anular los grados de libertad. La identificación implica la obtención de un submodelo para el parámetro. Dicho submodelo generalmente es de carácter empírico.

**9. Obtener el modelo computacional o solución del modelo matemático.**

Simular matemáticamente el proceso, realizando cambios en el mismo y verificando el error del modelo.

**10. Validar el modelo para diferentes condiciones y evaluar su desempeño.**

Comprobar experimentalmente los resultados que arroja el modelo y determinar qué tanto se aleja de la realidad (error).

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS APLICADOS EN LA INVESTIGACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación, han evidenciado ser una tecnología adecuada para la correcta gestión ambiental de aguas residuales contaminadas con compuestos recalcitrantes, en el sentido que minimizan los riesgos tanto para la salud de los seres humanos, como para la preservación del medio ambiente, a través de la disminución de la cantidad y/o peligrosidad de los residuos que llegan a los sitios de disposición final. Esta gestión se requiere como una estrategia integral ambiental, para evitar transferir de un medio a otro los problemas generados por los contaminantes recalcitrantes (o emergentes). El trabajo experimental propuesto, pretende hallar una forma técnicamente factible de reducir la toxicidad de las aguas residuales contaminadas con Meropenem (contaminante recalcitrante), para ser validada luego a escala piloto.

#### 3.1 Ozonación catalítica

En las últimas dos décadas, ha habido un aumento significativo en los estudios sobre ozonación catalítica, con una amplia gama de catalizadores y compuestos objetivo. Mientras que las aplicaciones a gran escala ya estaban en uso para ciertos catalizadores al principio de la década de 1990, estos parecen haber disminuido en los últimos años. La investigación actual está más centrada en torno a las investigaciones a pequeña escala; donde se comparan varios catalizadores y tratan de dilucidarse los mecanismos complejos involucrados.

En ozonación catalítica, el carbón activado o las especies de metales disueltas en el agua, como iones dispersos o fijos en el material de soporte, inician una mejora cuantitativa de los procesos combinados al aumentar la producción de especies radicales altamente reactivas. Por lo tanto, la ozonación catalítica se puede considerar como un AOP (Proceso avanzado de oxidación por sus siglas en inglés). Aunque los radicales hidroxilo pueden jugar un papel importante, algunos estudios describen la formación de otras especies oxidantes (por ejemplo, radicales orgánicos o de oxígeno) sin la generación de radicales hidroxilo. El mayor rendimiento de radicales, puede usarse para lograr un mayor grado de eliminación del compuesto objetivo con la misma cantidad de ozono (o agentes oxidantes), o reducir la cantidad de oxidante requerida para alcanzar el mismo grado de eliminación. Las ventajas de esta "eficiencia de oxidación mejorada" con respecto a los AOP convencionales, deben sopesarse frente a los inconvenientes asociados con la adición de una etapa de tratamiento, para separar o recuperar los catalizadores. Dependiendo de cómo esté presente el catalizador en el sistema de reacción, la ozonación catalítica se puede caracterizar como

- Ozonación catalítica homogénea, donde los iones metálicos disueltos son los catalizadores; o
- Ozonación catalítica heterogénea, donde el carbón activo u óxidos metálicos se dispersan o fijan sobre el material de soporte y actúan como catalizadores.

El objetivo general de la ozonación catalítica, es superar la ozonación convencional en la eliminación de compuestos disueltos en el agua. Según el compuesto objetivo y las propiedades del catalizador, los objetivos específicos de la ozonación catalítica pueden desglosarse en los siguientes (los dos primeros son los predominantes)

- Mejorar la eficiencia de la oxidación para superar las limitaciones en la eliminación del compuesto objetivo y/o el uso eficiente del ozono, en comparación con la ozonación convencional.

- Lograr un mayor grado de mineralización, especialmente con respecto a los productos finales ya altamente oxidados de los procesos de oxidación, como los ácidos carboxílicos. Esto puede reducir o prevenir el rebrote bacteriano en los siguientes sistemas, que es un importante subgrupo en las aplicaciones de agua potable.
- Lograr una oxidación más selectiva del compuesto objetivo, especialmente por oxidación en el estado sorbido.
- Reducir la influencia de los eliminadores o “scavenger”, promotores de las reacciones de los radicales hidroxilo en condiciones inusuales. Si se cumplen estos objetivos, la ozonación catalítica puede dar como resultado un menor consumo de ozono y una mejor eficiencia económica Gottschalk et al. (2010).

El objetivo principal de este proyecto de investigación, es poder construir un modelo cinético e hidráulico que permita modelar y dimensionar un sistema de tratamiento de aguas residuales hospitalarias, en donde se evidencie la remoción de compuestos recalcitrantes a los tratamientos biológicos convencionales (como los antibióticos, por ejemplo). Para ello, la construcción de un modelo semifísico de base fenomenológica a escala macro, es un paso importante. En la Figura 15, se presenta un mapa conceptual acerca del contenido del presente capítulo.

El trabajo experimental, se llevó a cabo en varias etapas acorde con la fase del proyecto. Inicialmente se propuso hacer una conceptualización preliminar de la estructura del método entre el investigador, el director y los asesores expertos. Teniendo en cuenta lo anterior, se propusieron como objetivos específicos para lograr concretar el objetivo principal *“Desarrollar una tecnología basada en la combinación de procesos de oxidación avanzada con procesos biológicos, que permita degradar y/o mineralizar la materia orgánica presente en las aguas residuales, especialmente los antibióticos (el Meropenem, de amplio uso en el país y en el mundo) que sea eficiente desde el punto de vista económico y ambiental”*, los siguientes

- Caracterizar el tipo de carbón activado más adecuado, para maximizar la producción de radicales hidroxilo.
- Seleccionar la tecnología biológica más adecuada que sea complementaria al proceso físico-químico seleccionado
- Implementar la configuración de un sistema de tratamiento biológico-físicoquímico más adecuada, para maximizar la generación de radicales hidroxilo, en el sistema ozono-carbón activado.
- Diseñar la mejor configuración seleccionada, con agua residual sintética contaminada con Meropenem.
- Validar el modelo matemático con datos experimentales y evaluar la toxicidad remanente en el agua residual tratada.
- Simular matemáticamente el proceso de tratamiento de un agua residual contaminada con Meropenem un antibiótico representativo del mercado Colombiano.

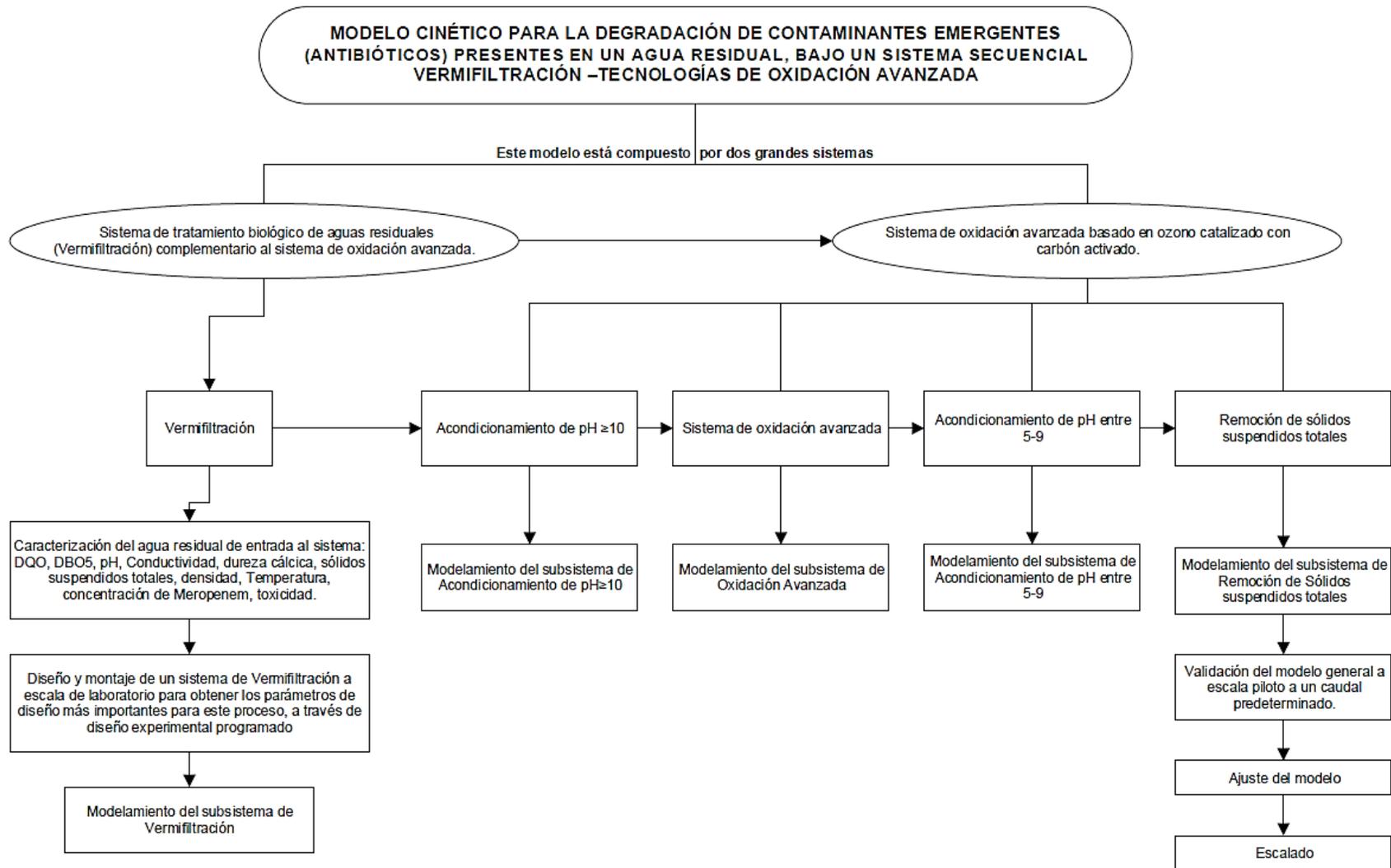


Figura 15. Modelo conceptual para la construcción de un sistema de tratamiento que permita la degradación de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en un agua residual hospitalaria, bajo un sistema de oxidación ozono- carbón activado. Caso de estudio: degradación y mineralización del antibiótico beta-lactámico Meropenem. Fuente: Elaboración propia.

Para seleccionar el proceso de oxidación avanzada más adecuado, para el tratamiento de un agua residual hospitalaria se siguieron los pasos descritos a continuación

- Búsqueda bibliográfica sobre sistemas de tratamiento, a nivel nacional como internacional. Caracterización del agua residual hospitalaria contaminada con Meropenem.
- Determinar las principales propiedades físicas, químicas y biológicas del agua residual. En la Tabla 6 se describen las propiedades determinadas y la técnica utilizada.

Tabla 6. Pruebas experimentales para la caracterización fisicoquímica y del agua residual hospitalaria  
Fuente: Elaboración propia.

<b>Prueba Experimental</b>	<b>Técnica Analítica</b>
Potencial hidrógeno, pH	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
DQO	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
DBO <sub>5</sub>	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Concentración de Meropenem	Método espectrofotométrico, Mendez et al. (2003)
Contenido de fósforo P	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Contenido de nitrógeno N (NO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> etc)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Toxicidad (Vibrio fischeri)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Potencial Redox	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Densidad	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Sólidos Totales	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Sólidos suspendidos totales	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Sólidos disueltos totales	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Conductividad eléctrica	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Alcalinidad	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Dureza cálcica	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.
Grasas y aceites	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. United states of America, 2012.

El proceso de oxidación avanzada seleccionado, fue la ozonación catalítica heterogénea. Esta técnica es relativamente novedosa y en la actualidad se está explorando en países como Suiza, como sistema terciario acoplado a sistemas de tratamiento biológico convencionales, para eliminar contaminantes emergentes. Esta técnica, ofrece la ventaja de poder trabajar con aguas con un grado alto de color y turbiedad. Además, el ozono es un oxidante que se genera in-situ, así se evita el transporte y la manipulación de grandes volúmenes de oxidante el cual puede llegar hacer peligroso.

Luego de la caracterización del agua residual hospitalaria, se determinó por revisión bibliográfica y por ensayos preliminares, que las cargas contaminantes usuales en este tipo de aguas eran altas (del orden 800-1000 ppm de DQO), para pensar solo en el uso de la técnica de ozonación catalítica, debido a que los tiempos y los costos de tratamiento serían elevados. Por tal motivo, se procedió a seleccionar una tecnología biológica que fuera complementaria al sistema catalítico, fácil de operar, muy eficiente y amigable con el medio ambiente. La tecnología seleccionada fue la Vermifiltración, la cual combina técnicas de filtración, adsorción, absorción y degradación biológica.

Para conocer los parámetros de operación más importantes del sistema de Vermifiltración, se procedió a diseñar un reactor a escala de laboratorio para la realización de las pruebas experimentales de tratabilidad, basado no solo en recomendaciones de la literatura sobre el sistema de tratamiento elegido, sino también en criterios de ingeniería. La metodología seguida para lograrlo fue la siguiente:

1. La realización de una búsqueda bibliográfica sobre el diseño de sistemas del tratamiento seleccionado.
2. El diseño de un reactor a nivel de laboratorio para tasas de riego ( $T.R \leq 1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ), basado en los principios de diseño de reactores químicos. En la Figura 16 se presenta el sistema de Vermifiltración experimental a escala de laboratorio.



Figura 16. Sistema de Vermifiltración a escala de laboratorio de 4" de Diámetro Nominal. Fuente: Elaboración propia.

3. Se realizaron las pruebas de tratabilidad propiamente dichas, utilizando agua residual sintética contaminada con Meropenem.

En esta etapa de la metodología, se determinaron las variables óptimas que intervinieron en el diseño del proceso de tratamiento a escala de laboratorio. La investigación aplicó el diseño central compuesto rotatable (*Montgomery, 2006*). Este tipo de diseño factorial permite explorar el espacio de respuesta de una variable con un mínimo de corridas experimentales. Los factores y sus niveles se determinaron por un lado, según las recomendaciones de diferentes autores que trabajaron sobre el tema y por el otro, basado en ensayos preliminares. Se usó el modelo de regresión y la superficie de respuesta para determinar las condiciones óptimas de operación del proceso. Esta metodología es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas

cuyo objetivo principal es optimizar una respuesta de interés influenciada por distintas variables. Generalmente al aplicar este modelo, se desconoce la relación entre la respuesta y las variables independientes.

El primer objetivo del modelo es determinar una relación funcional, real y apropiada para la respuesta y las variables independientes. Para ello se emplea un polinomio de bajo orden (primero o segundo orden) sobre alguna región de las variables independientes. Este modelo ha demostrado un buen funcionamiento en regiones relativamente pequeñas. El polinomio de primer orden funciona adecuadamente cuando existe poca curvatura en la superficie de respuesta, y el de segundo orden cuando es más pronunciada.

Este método permite determinar una región del espacio, que satisface las condiciones de operación y siguiendo un análisis secuencial, primero con un polinomio de primer orden (alrededores del óptimo) y luego con un polinomio de segundo orden (para ubicar el punto en la cima de la gráfica de la superficie de respuesta) determinar exactamente el óptimo de trabajo. Muchas veces, interesa conocer la región en la cual se cumple las condiciones de trabajo, más que un punto específico. El método de mínimos cuadrados permite estimar los parámetros de dichos polinomios de aproximación. Los resultados permitirán generar modelos lineales inicialmente de primer orden, para la remoción de materia orgánica y específicamente del compuesto prueba (Meropenem). Con el análisis de varianza se conocerá la significancia de cada uno de los factores evaluados en el proceso.

El modelo de regresión tiene la siguiente forma algebraica para tres factores:

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_4X_1X_2 + \beta_5X_1X_3 + \beta_6X_2X_3 + \beta_7X_1X_2X_3 \quad (\text{Ecuación 82})$$

Cada coeficiente de regresión se resuelve mediante el método de mínimos cuadrados. Los resultados obtenidos de remoción de materia orgánica y Meropenem fueron los valores de entrada al sistema de acondicionamiento de  $\text{pH} > 10$ .

Para seleccionar el mejor catalizador en términos de generación de radicales hidroxilo, se propuso la siguiente metodología

- Seleccionar mediante diseño factorial entre siete (7) posibles catalizadores, cual es el mejor en términos de mayor generación de radicales hidroxilo en solución. Esta cuantificación se realizará a través de un compuesto prueba, en este caso el ácido oxálico de reconocida afinidad con el radical hidroxilo, pero no con el ozono. Estos catalizadores se seleccionaron con base en trabajos anteriores reportados en la literatura.
- Probar si una combinación con los mejores catalizadores, representa mayores producciones del radical hidroxilo que por separado.
- Construir un modelo a escala de laboratorio, que permita probar este sistema (ozono- catalizador seleccionado) en la remoción de materia orgánica y del contaminante prueba (Meropenem).
- Mediante diseño experimental, determinar los parámetros adecuados para este tipo de proceso con el objetivo de modelarlo.

Luego de conseguir un modelo matemático del sistema completo, el siguiente objetivo es simularlo, y predecir las condiciones de salida para un agua residual real en cuanto al contenido de materia orgánica y a la concentración del compuesto prueba. Por último, la validación del modelo se hará en un sistema piloto, que manejará un caudal de agua residual hospitalaria sintética tal, que posibilite tener tasas de riego a la entrada del vermifiltro  $\leq 1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ .

### 3.2 Técnicas experimentales utilizadas en el proyecto

#### 3.2.1 Sistema de Vermifiltración

Para determinar el grado de eliminación de materia orgánica y del contaminante de prueba, se procedió a diseñar un agua residual sintética con parámetros similares a los encontrados en las últimas caracterizaciones realizadas con las aguas residuales del Hospital tomado como referencia para este estudio. Las caracterizaciones se realizaron en los años 2014, 2016, 2017, los resultados de la caracterización de 2017 se muestran en el Anexo D.

El agua residual sintética se preparó así:

De acuerdo con la información suministrada por el área de gestión ambiental del Hospital tomado como referencia para este estudio (tres muestreos realizados 2014-2016-2017), se tomaron los parámetros de interés sanitario y sus valores más representativos, desde el punto de vista de la normatividad (Resolución 631 de 2015); los cuales representan un reto para el hospital dado que reciben vigilancia de la autoridad ambiental.

Tabla 7. Valores máximos reportados para estos parámetros en las caracterizaciones previas. Fuente: Elaboración propia.

<b>Parámetros de interés sanitario y sus valores para el Hospital de acuerdo a la Resolución 631 de 2015</b>		
<b>Parámetro</b>	<b>Intervalo de valores (mínimo –máximo) entre los que oscila el parámetro.</b>	<b>Valores adecuados de acuerdo con la Resolución 631 de 2015</b>
DQO mg O <sub>2</sub> /L	318,2- 848,6	300,00
DBO <sub>5</sub> mg O <sub>2</sub> /L	236- 354,4	225,00
Grasas y aceites mg/L	20,5- 91,3	15
Sólidos suspendidos totales. mg/L	77,5- 86	75,00
Alcalinidad total mg CaCO <sub>3</sub> /L	61,3-851,3	Análisis y Reporte
pH	5,17 – 8,71	5.0-9.0
Temp. °C	21,2- 31,7	< 40°C
Caudal promedio L/s	0,0219- 1,27	-
Meropenem*	2,5 µg/L -3,57 mg/L	-

\* Según los estudios de Alexy et al. (2004), sobre la biodegradabilidad de varios antibióticos analizada en un test de botellas cerradas, las concentraciones esperadas de imipenem, una molécula de primera generación de los antibióticos carbapenémicos (muy parecida al Meropenem) en el agua residual hospitalaria oscilaba entre 3,5 µg/L y 3,57 mg/L. Observó que la biodegradabilidad de este compuesto después de 28 días alcanzó solo el 1% a la mayor concentración. Ahmad et al. (1999) trabajó la biodegradabilidad del Meropenem en un test de botellas cerradas, a una concentración de 2,5 µg/L y observó una biodegradabilidad al cabo de 40 días del 7%.

Estándares para preparar el agua sintética:

- Para la DBO<sub>5</sub>: Solución glucosa-ácido glutámico: Secar ambos reactivos (103°C, 1h). 150mg glucosa, 150mg ácido glutámico, diluir a 1L. Aunque la glucosa se oxida rápidamente, en presencia de ácido glutámico la tasa de degradación se estabiliza y asemeja a la que ocurre en un agua

residual doméstica típica. El valor obtenido debe ser de  $198 \pm 30,5$  mg/L. Chequeo de muestras estándar: Evalúe el valor de  $DBO_5$  de una solución al 2% de estándar glucosa-ácido glutámico en agua de dilución.

- Ajuste del pH. (soluciones de NaOH y HCl 1 M)
- DQO: Estándar de ftalato hidrógeno de potasio (KHP):  $HOOC_6H_4COOK$ . Triture los cristales y seque hasta peso constante a  $110^\circ C$ . Disuelva 425 mg en agua destilada y diluya a 1000ml. El KHP tiene una DQO teórica de  $1,175mg O_2/mg$  KHP y la solución una DQO teórica de  $500mg/L$ . Mantenga refrigerado y prepare semanalmente.
- Sólidos Suspendidos Totales (SST): Caolín coloidal. En un vaso de 250 mL coloque alrededor de 10 gramos de caolín y séquelo a  $103-105^\circ C$  durante dos horas, como mínimo. Deje enfriar dentro de un desecador, hasta temperatura ambiente, concentración  $50 mg/L$  prepárelo diariamente. Peso necesario de caolín para preparar 100 mL de suspensión =  $0,0050 g$ . Si mantiene el caolín en el desecador, no se requiere secarlo cada vez. Preparación: Pese directamente en un vaso de 250 mL,  $0.0050 g$  de caolín y adicione 100 mL de agua destilada medidos con una probeta. Agite para homogeneizar. Peso esperado de residuo seco =  $5 mg$
- Grasas y aceites: Aceite vegetal o mineral. Pese 10 g de aceite mineral en un vaso de precipitados y disuelva con hexano. Transfiera cuantitativamente a un balón de 50 mL y lleve a volumen con hexano, para obtener una concentración de  $200.000 mg/L$ . Almacene inmediatamente en un frasco tapa rosca y refrigere ( $- 18^\circ C$ ).
- Alcalinidad. Carbonato de sodio  $Na_2CO_3$ . Procedimiento de preparación de estándares: Secar de 3 a 5 g de  $Na_2CO_3$  estándar primario a  $250^\circ C$  durante 4 h y enfriar en un desecador. Pesar 5 mg, 20 mg, 100 mg, y transferir cada uno de estas cantidades a un balón aforado de 1000 mL. Mantener refrigerado y no conservar por más de una semana.

En la Tabla 8, se presenta la concentración de cada sustancia estándar para preparar un litro de agua residual sintética.

Tabla 8. Sustancias referencia y cantidad para utilizar por litro de agua residual sintética. Fuente: Elaboración propia.

Preparación del agua residual sintética 1L Agua destilada		
Parámetro	Valor	Cantidad estandar
DQO mg $O_2/L$	1000	950 mg KHP (Hidrógeno ftalato de potasio)
$DBO_5$ mg $O_2/L$	420	318mg glucosa, 318mg ácido glutámico
Alcalinidad mg $CaCO_3/L$	1000	1000 mg de carbonato de sodio
Grasas y aceites mg/L	100	Dispense de la solución stock 0,5 ml o $500\mu l$ . Solución de 10 gramos de aceite vegetal en 50 ml de n hexano.
Sólidos suspendidos totales. mg/L	200	200 mg de caolín seco.
pH	5	Soluciones buffer
pH	9	Soluciones buffer
Meropenem mg/L	6	

La técnica experimental implementada para realizar los experimentos en el sistema de Vermifiltración fue exactamente igual. El procedimiento fue el siguiente:

1. Montar el vermifiltro (4" diámetro nominal) con las capas y densidad de lombrices adecuadas a lo reportado en la literatura, variando el tiempo hidráulico de residencia, el pH y la materia orgánica (DQO) de entrada. En las Figuras 17 y 18 se presenta un esquema del mismo y una foto interna del vermifiltro donde se aprecian las capas.



Figura 17. Foto interna del Vermifiltro donde se aprecian las capas. Fuente: Elaboración propia.

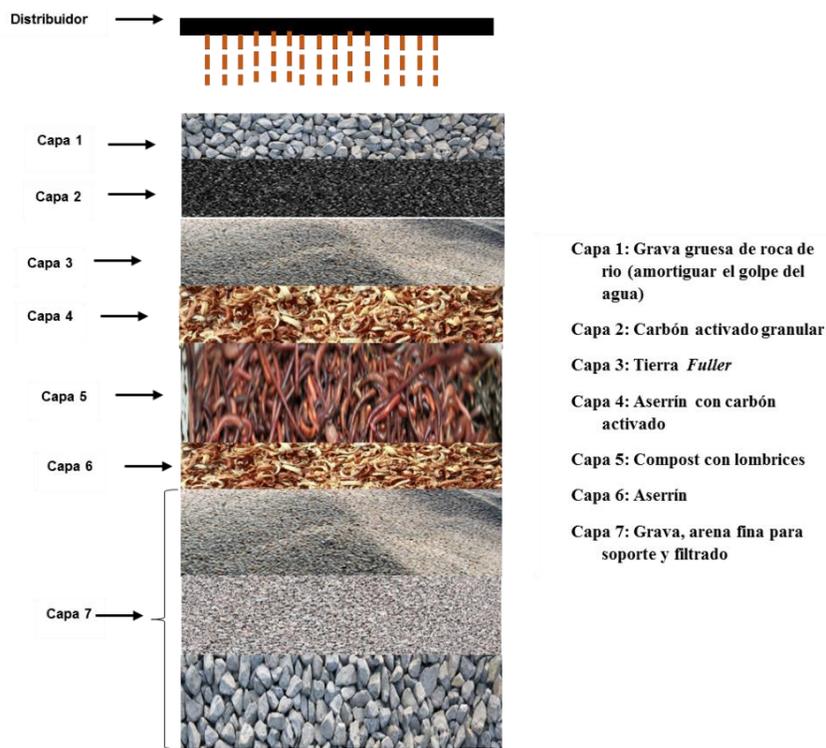


Figura 18. Composición vertical del Vermifiltro. Fuente. Elaboración propia.

2. Calcular la porosidad del sistema mediante el método propuesto por Garzón and Zuñiga et al. (2003). El método propone pruebas de vaciado respecto a los volúmenes de agua drenada, porcentaje de humedad retenido en los materiales y peso del material filtrante.
3. Para las condiciones de materia orgánica, pH de entrada y concentración de contaminante prueba (Meropenem) preparar el agua residual sintética a partir de agua destilada.
4. Calcular los requerimientos de agua residual sintética para 24 horas de operación, teniendo en cuenta el tiempo de retención hidráulica.
5. Ajustar el caudal de trabajo, mediante mediciones de caudal (probeta-cronómetro), para el tiempo de retención hidráulico (o tasas de riego) sugeridas en el diseño experimental.
6. Al cabo de veinticuatro (24) horas, tomar el último volumen del vermifiltro, en el cual se ha garantizado que al menos se ha evacuado el agua contenida del anterior experimento. Este volumen se toma como la salida del vermifiltro.
7. Determinar los parámetros medibles in-situ, pH de salida, temperatura, alcalinidad, concentración de Meropenem de salida.
8. Congelar el resto de la muestra para análisis posterior de DQO, sólidos totales, disueltos y suspendidos.

### 3.2.2 Sistema acondicionamiento de $\text{pH} \geq 10$

Para el diseño del sistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ , se realizaron básicamente dos (2) pruebas. La primera consistió en determinar la relación entre masa de pasta de cemento y masa de agua residual, que permitía obtener de manera más rápida y económica el pH de trabajo  $\geq 10$ . La segunda consistió en determinar para la relación masa de pasta de cemento-agua residual, la cinética de disolución de  $\text{OH}^-$  desde la pasta de cemento al agua residual.

La técnica experimental para la primera parte fue

1. Preparar la pasta de cemento en una relación agua destilada, cemento Portland de 0.55,  $\frac{w}{c} = 0.55$  Yokoseki et al. (2004).
2. Preparar el agua residual sintética a las condiciones de pH promedio de salida del sistema de Vermifiltración; este valor estuvo alrededor de 6.93.
3. Definir las relaciones de pasta de cemento: agua residual por ensayar. 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000.
4. Determinar el pH inicial para todas las soluciones y al cabo de 15 minutos se determina el pH de la solución a 5 cm por debajo de la superficie, la idea no es homogeneizarla, solo determinar la difusión de iones  $\text{OH}^-$  desde el fondo de la probeta de 1 Litro.

La técnica experimental para la segunda parte fue la siguiente, conocida la relación pasta de cemento-agua residual, lo cual permitió un adecuado cambio de pH desde el punto de vista no solo del tiempo de contacto, sino también de la cantidad de agua por tratar (1/10). Se realizó un experimento teniendo en cuenta la cinética de disolución de iones  $\text{OH}^-$  así

1. Preparar el agua residual sintética a las condiciones de pH promedio de salida del sistema de Vermifiltración, este valor estuvo alrededor de 6.93.
2. Pesar y medir la cantidad de pasta de cemento y agua residual sintética para tener un volumen de 1 Litro de solución aproximadamente.
3. Medir el pH inicial (antes de adicionar pasta de cemento). Este se considera el  $\text{pH}_0$ .
4. Poner la pasta de cemento y medir el pH a los 5 cm por debajo de la superficie.
5. Medir el pH de solución cada 15 minutos durante la primera hora y luego cada treinta (30) minutos en la segunda hora. Después cada hora hasta completar 24 horas mínimo.

En la Figura 19 se presenta un esquema del experimento realizado.

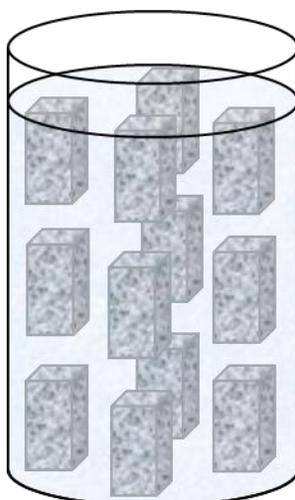


Figura 19. Pasta de cemento en agua residual. Fuente: Elaboración propia

### 3.2.3 Sistema oxidación avanzada

Antes de la implementación del sistema de oxidación avanzada propiamente dicho, se evaluaron una serie de catalizadores con la intención de encontrar los mejores en cuanto a mayor producción de radicales hidroxilo. Para ello se planteó un diseño experimental factorial, en el cual se evaluaron siete (7) catalizadores. Los que tuvieron mejores desempeños se evaluaron de manera conjunta, para mirar si existía algún tipo de sinergia entre ellos al trabajar juntos. Dicho diseño experimental se realizó bajo condiciones experimentales controladas de temperatura, concentración de oxidante (ozono) y cantidad de catalizador. Al final, el catalizador seleccionado se sometió a diferentes configuraciones de proceso en cuanto a pH, evaluando el aporte de procesos como la adsorción o la oxidación catalítica en la remoción del contaminante prueba. La cuantificación del radical hidroxilo se hizo a través del compuesto prueba (ácido oxálico).

En la Figura 20, se presenta el prototipo a escala de laboratorio utilizado para conseguir las ecuaciones cinéticas.

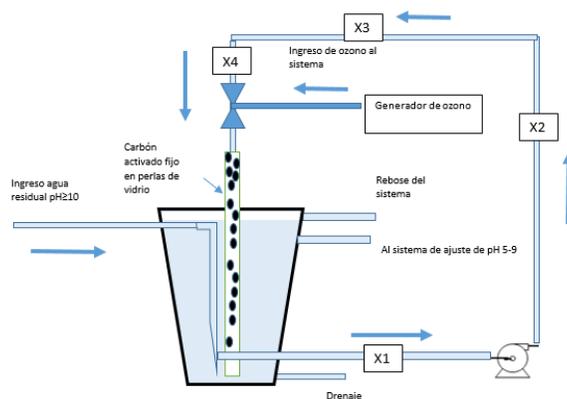


Figura 20. Esquema del sistema de tratamiento de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración Propia.

El equipo de ozono utilizado en la etapa de laboratorio se presenta en la Figura 21.



Figura 21. Equipo de ozono utilizado en la experimentación. Fuente: Elaboración propia

Este equipo de marca Bioteco, produce ozono por una descarga eléctrica de aproximadamente 5000 voltios (VAC) utilizando el aire ambiental o aire con oxígeno concentrado (aproximadamente 92-95% de oxígeno puro). Para ello, se hace pasar la corriente de aire o de oxígeno entre dos electrodos sometidos a un elevado potencial alterno, con el fin de evitar que se forme un arco eléctrico, se recubre uno de los electrodos o a veces los dos, con un dieléctrico (cuarzo por ejemplo) de espesor uniforme que crea una superficie equipotencial.

### **Funcionamiento del generador de Ozono por Efecto Corona**

Este sistema permite descomponer la molécula de oxígeno ( $O_2$ ) del aire, en dos átomos de oxígeno ( $O_1$ ), los cuales se unen a otra molécula de oxígeno ( $O_2$ ) para formar el Ozono ( $O_3$ ). El efecto corona se debe a la acumulación de cargas eléctricas de alto potencial en los conductores. Cuando esta acumulación de cargas eléctricas llega a la saturación, el aire circundante se vuelve ligeramente conductor y las cargas eléctricas escapan, produciendo un sonido característico y emitiendo luz.

Para la generación de ozono, las altas frecuencias (6.000-15.000 Hz) y a una alta tensión (3000-5000 VAC) son más eficientes. La generación de Ozono mediante el método de "Descarga de Corona", permite disponer de equipos en los que se reduce el consumo eléctrico, se reduce la temperatura, se prolonga la vida útil del equipo y se aumenta la producción ozono.

#### **3.2.4 Sistema acondicionamiento de pH entre 5-9**

Para el diseño del sistema de acondicionamiento de pH entre 5-9, se realizaron dos (2) pruebas básicamente. La primera consistió en determinar la relación masa de cuarzo/masa de agua residual, que permitía obtener de manera más rápida y económica el pH de trabajo entre 5-9. La segunda consistió en determinar para la relación masa de cuarzo/agua residual, la cinética de disolución de  $H^+$  desde el cuarzo al agua residual.

La técnica experimental para la primera parte fue,

1. Preparar el agua residual sintética a las condiciones de pH promedio de salida del sistema de oxidación avanzada, este valor siempre estuvo  $\geq 10$ .
2. Definir las relaciones de cuarzo: agua residual por ensayar. 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000.

- Determinar el pH inicial para todas las soluciones y al cabo de 15 minutos, el pH de la solución a 5 cm por debajo de la superficie, la idea no es homogeneizarla, solo determinar la difusión de iones  $H^+$  desde el fondo de la probeta de 1 Litro.

Conocida la relación cuarzo/agua residual, que permitió un adecuado cambio de pH desde el punto de vista del tiempo de contacto y de la cantidad de agua por tratar (1/5). Se realizó un experimento considerando la cinética de disolución de iones  $H^+$ , la técnica experimental para la segunda parte fue la siguiente

- Preparar el agua residual sintética a las condiciones de pH promedio de salida del sistema de oxidación avanzada, este valor siempre fue  $\geq 10$ .
- Pesar y medir la cantidad de cuarzo y agua residual sintética para tener un volumen de 1 Litro de solución aproximadamente.
- Medir el pH inicial (antes de adicionar el cuarzo). Este se considera el  $pH_0$
- Colocar el cuarzo y medir el pH a los 5 cm por debajo de la superficie.
- Medir el pH de solución cada 15 minutos durante la primera hora y luego cada treinta (30) minutos en la segunda hora. Después cada hora hasta completar 24 horas mínimo.

En la Figura 22 se presenta un esquema del experimento realizado.

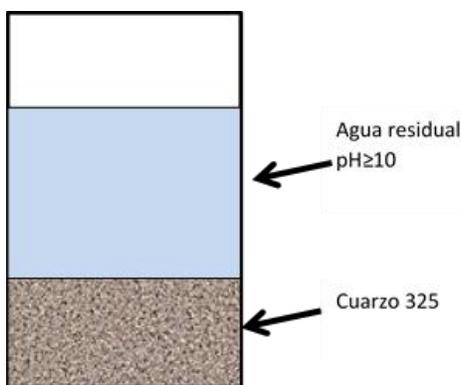


Figura 22. Cuarzo en agua residual. Fuente: Elaboración propia

### 3.2.5 Procedimiento para realizar la selección del catalizador más efectivo para generar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ )

- Colocar agua doblemente destilada a ozonar por espacio de una hora (burbujeo con una corriente de aire- ozono)
- Medir la concentración de ozono en el agua. Al cabo de 1 hora la concentración de ozono deber ser aproximadamente ser mayor a 2 mg/L de ozono (o la cantidad necesaria para tener en solución 1 mg de ozono). Volumen de reacción 500 ml.
- Medir pH y ajustar con solución buffer para adecuar a pH 10.
- Adicionar 1000 mg de ácido oxálico para obtener una concentración de 2000 mg/L.
- Acondicionar una relación en masa de catalizador/ozono en solución de 250. Por lo tanto, se requiere 250 mg de catalizador, lo que da una concentración de catalizador en 500 ml de solución de 0,5 g/l.

A partir de la adición del catalizador empiezan a correr los sesenta (60) minutos de la experimentación.

- Al final de los sesenta (60) minutos sacar 35 ml de solución (por duplicado). Se adicionan en un tubo Falcón de 50 ml, en donde se adicionó previamente 5 ml de solución de tiosulfato 0.025 M para neutralizar el restante ozono que pueda existir en la solución.
- Filtrar la solución de ozono sacada del reactor, a través de un filtro de tamaño 0.45  $\mu\text{m}$  y medir la concentración de ácido oxálico.
- Medir la concentración inicial de ácido oxálico en el espectrofotómetro.
- Montar el próximo experimento.

### 3.2.6 Reactividad de la Matriz de Agua Residual Sintética al Ozono

Para determinar la reactividad del agua residual al ozono en el sistema de oxidación catalítica, se hará uso del concepto de  $\frac{A_{254}}{A_{436}}$ , relación entre la Absorbancia 254 nm/Absorbancia 436 nm, el concepto fue presentado por Szabo and Tuhkanen (2016). Esta relación es una medida indirecta del contenido de materia orgánica en una muestra de agua fácilmente degradable por el ozono. Valor cercano a uno (1) corresponde a muestras de agua limpias y de difícil degradación con ozono, y valores alejados de la unidad son todo lo contrario. Se analizaron muestras preliminares fácilmente oxidadas por el ozono, como una solución de yoduro de potasio 2 gr/L y mostró una relación  $\frac{A_{254}}{A_{436}}$  de 37,28, mientras que una solución de difícil degradación con el ozono como el ácido oxálico, en una concentración de 1000 mg/L presentó una relación  $\frac{A_{254}}{A_{436}}$  de 7,03.

- **Procedimiento para conocer la reactividad de una matriz de agua residual al ozono usando el concepto  $A_{254}/A_{436}$**

Mediante el uso de un diseño experimental central compuesto, se formularon siete (7) experimentos en el sistema de oxidación avanzada a escala de laboratorio. El procedimiento fue el siguiente:

1. Luego de recubrir las perlas de vidrio con el carbón activado en polvo, y definir cómo se iba a cuantificar la eliminación de la materia orgánica, del agua residual sintética tratada (prueba de DQO) y del Meropenem (UV-Vis 298 nm) en solución, se procedió a construir el sistema experimental mostrado en la Figura 23.

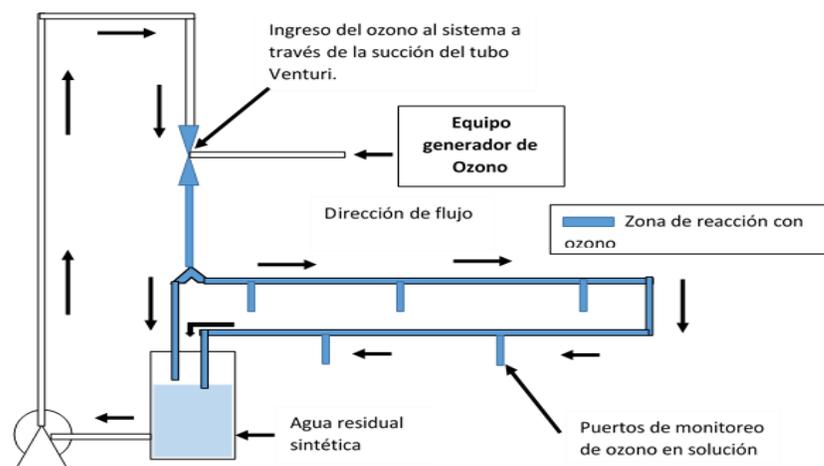


Figura 23. Esquema del sistema experimental original contemplado en el proyecto. Fuente: Elaboración propia

2. En el diseño experimental, se varió el tipo de agua residual, para ello se preparó una serie de aguas residuales basado en el criterio de un compuesto “fácilmente” degradable por el ozono (Fenol) y otro de “difícil” degradación como el ácido oxálico. Mediante ensayos preliminares se ajustó la dosis de una y otra sustancia para tener la relación  $A_2/A_4$  exigida en el diseño experimental. El diseño implementado se presenta en la sección 4.7

### 3.2.7 Procedimiento para Determinar el Régimen Hidráulico.

La determinación experimental de la función de distribución de tiempos de residencia (RTD), se realizará mediante técnicas englobadas en el grupo de las técnicas estímulo-respuesta, que consiste en estimular el sistema mediante una perturbación y observar la respuesta a ese estímulo. El análisis de la respuesta nos dará información sobre el comportamiento del fluido dentro del sistema. En nuestro caso, el estímulo es una inyección de trazador (cloruro de sodio) en el fluido que entra al sistema, mientras que la respuesta es una representación del trazador en diferentes tiempos a la salida del reactor.

- **Inyección por pulso:** En una entrada por pulso, cierta cantidad de trazador  $C_0$  se inyecta repentinamente y en una sola ocasión en la corriente de alimentación que ingresa en el reactor, en el menor tiempo posible, luego se mide la concentración a la salida en función del tiempo y se gráfica. El estudio hidráulico se desarrollará a través de una prueba de trazadores, el procedimiento consistirá en inyectar 20 ml de una solución de salmuera (NaCl al 20 % p/v) a una concentración de 200038 mg/L (así se garantiza una concentración máxima en el reactor de capacidad de 2 litros, de 2000.4 mg/L). Se determinará la concentración del trazador a la salida del sistema, en intervalos de tiempo cada minuto. La concentración del trazador se determinará por la medida de la conductividad eléctrica. Las condiciones para tener en cuenta al realizar el experimento son la operación en continuo del reactor y un rango de tiempo de retención hidráulico teórico entre 1- 5 minutos. El caudal de trabajo del agua residual será hasta 2 L/min y caudales de oxígeno de 5 L/min y 1L/min.

### 3.2.8 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas, fueron básicamente las necesarias para caracterizar el agua residual desde el punto de vista físico-químico. Algunos análisis químicos, se realizaron en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia. En las Tablas 9, 10,11 y 12 se presentan las técnicas analíticas utilizadas en el proceso de Vermifiltración, al acondicionamiento de  $pH \geq 10$ , la oxidación avanzada y el acondicionamiento de pH entre 5-9.

Tabla 9. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de Vermifiltración. Fuente: Elaboración propia

TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE VERMIFILTRACIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA
Demanda Química de oxígeno DQO mg $O_2$ /L	SM-5220 D Reflujo cerrado Espectrofotométrico Visible
Demanda Biológica de oxígeno DBO <sub>5</sub> mg $O_2$ /L	SM - 5210 - B SM - 4500 O - G Método Winkler Electrodo selectivo de $O_2$
Grasas y aceites mg/L	SM-5520 D Extracción Soxhlet Gravimetría
Sólidos totales mg/L	SM – 2540 B

<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE VERMIFILTRACIÓN</b>	<b>TÉCNICA ANALÍTICA</b>
	Gravimetría (103 – 105 °C)
Sólidos suspendidos totales. mg/L	SM – 2540 D Gravimetría (103 – 105 °C)
Alcalinidad total mg CaCO <sub>3</sub> /L	SM – 2320-B Titulométrico
pH agua	SM – 4500 H <sup>+</sup> -B Potenciométrico
pH sólido	Alef y Nannipieri (1995).
Densidad de la partícula	ASTM 854
Densidad aparente	Aguilera y Domínguez, (1989).
Porosidad	Rodríguez y Rodríguez, (2002)
Granulometría	<i>Jackson</i> , (1984)
Meropenem*	Espectrofotometría UV Méndez et al. (2003)

Tabla 10. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de acondicionamiento de pH $\geq$ 10. Fuente: Elaboración propia

<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO ACONDICIONAMIENTO DE pH<math>\geq</math>10</b>	<b>TÉCNICA ANALÍTICA</b>
Sólidos totales mg/L	SM – 2540 B Gravimetría (103 – 105 °C)
Sólidos suspendidos totales. mg/L	SM – 2540 D Gravimetría (103 – 105 °C)
Alcalinidad total mg CaCO <sub>3</sub> /L	SM – 2320-B Titulométrico
pH sólido	Alef y Nannipieri (1995).
pH agua	SM – 4500 H <sup>+</sup> -B Potenciométrico
Densidad agua residual	Método picnómetro
Densidad de la partícula	ASTM 854
Densidad aparente	Aguilera y Domínguez, (1989).
Dureza Cálcica	SM 3500 Ca B
Granulometría	<i>Jackson</i> , (1984)
Meropenem*	Espectrofotometría UV Méndez et al. (2003)

Tabla 11. Técnicas Analíticas utilizadas en el proceso de Oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia.

<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA</b>	<b>TÉCNICA ANALÍTICA</b>
Sólidos totales mg/L	SM – 2540 B Gravimetría (103 – 105 °C)
Sólidos suspendidos totales. mg/L	SM – 2540 D Gravimetría (103 – 105 °C)
Densidad agua residual	Método del picnómetro
Concentración de Ozono en agua	SM-4500
Concentración de ácido oxálico	Ensafi A., Abbasi S., Rezaei B. Kinetic Spectrophotometric method (2001)
Concentración de ácido paraclorobenzoico	Rosenfeldt E. Linden K. Canonica S. Von Gunten U. Spectrophotometric method (2006).
Meropenem	Espectrofotometría UV Méndez et al. (2003)

Tabla 12. Técnicas Analíticas Utilizadas en el Proceso de Ajuste de pH entre 5-9. Fuente: Elaboración propia.

<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO ACONDICIONAMIENTO DE pH ENTRE 5-9</b>	<b>TÉCNICA ANALÍTICA</b>
Sólidos totales mg/L	SM – 2540 B Gravimetría (103 – 105 °C)
Sólidos suspendidos totales. mg/L	SM – 2540 D Gravimetría (103 – 105 °C)
Densidad agua residual	Método del picnómetro
Concentración de Ozono en agua	SM-4500
Concentración de ácido oxálico	Ensafi A., Abbasi S., Rezaei B. Kinetic Spectrophotometric method (2001)
Concentración de ácido paraclorobenzoico	Rosenfeldt E. Linden K. Canonica S. Von Gunten U. Spectrophotometric method (2006).
Meropenem	Espectrofotometría UV Méndez et al. (2003)

### 3.3 Sistema Experimental

Los experimentos se realizaron en el laboratorio de Ciencias Ambientales y de la Tierra, de la Escuela Geociencias y Medio Ambiente de la Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Bloque 2 oficina 107. Algunas caracterizaciones del agua residual se hicieron en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín Bloque M7. La caracterización de la superficie del catalizador, se realizó en el laboratorio de Procesos Físicoquímicos Aplicados de la Universidad de Antioquia, SIU Laboratorio 328-329. Las pruebas de toxicidad se llevaron a cabo en la Universidad de Antioquia Grupo Girab.

### 3.3.1 Proceso de Vermifiltración

Este proceso a escala de laboratorio, se adelantó en un reactor de nueve (9) litros en acrílico transparente de 4" de diámetro nominal, equipado con un sistema de tuberías para la aireación. El equipo diseñado se presenta en la Figura 24.



Figura 24. Reactor donde se realizó el proceso de Vermifiltración a escala laboratorio. Fuente: Elaboración propia.

### 3.3.2 Proceso acondicionamiento de pH $\geq 10$

Este proceso a escala de laboratorio, se adelantó en un reactor de un (1) litro en acrílico transparente y en una probeta de 1 L, equipado con un sistema de tomas de muestra de agua a distintas alturas. Este equipo sirvió también para realizar los experimentos de regulación de pH entre 5-9 y los experimentos de oxidación avanzada para seleccionar la mejor tecnología. El equipo diseñado se presenta en la Figura 26.



Figura 25. Reactor donde se realizó el proceso de acondicionamiento de pH. Fuente: Elaboración propia.

### 3.3.3 Proceso de oxidación avanzada

Inicialmente este proceso se adelantó en su etapa preliminar en el reactor anterior de 1 Litro de capacidad. Pruebas a una escala mayor se efectuaron en un reactor de 10 litros con varias zonas de reacción el cual se presenta en la Figura 26.



Figura 26. Sistema de oxidación avanzado preliminar. Fuente: Elaboración propia

En este sistema, se definió el régimen hidráulico y la eficiencia de remoción. Al encontrarse que no existía ozono en solución, porque no fue posible medirlo con las técnicas analíticas utilizadas (método yodométrico). El sistema cambió, hasta reducir la zona de reacción en 1 metro, en tubería de 2”.

### 3.4 Materiales y Reactivos

Los materiales y reactivos utilizados en esta investigación, fueron pensados por una parte, buscando una similitud con el caso real de estudio y por la otra, una reducción de costos, por eso muchos de ellos fueron de grado industrial y de fácil adquisición en el mercado.

#### 3.4.1 Materiales

El agua residual hospitalaria contaminada con Meropenem fue fabricada con agua destilada. Se utilizaron mangueras flexibles, crisoles, tubos Falcón, pipetas, bureta de 25 ml, pipetas *Pasteur*, balones volumétricos. Las lombrices se adquirieron en un productor local el cual las entrega certificadas como *Eisenia Foétida* (Lombricol), la arena filtrante se adquirió en la empresa Arenas Industriales® (comercializador de arenas especiales para filtros de agua). El carbón activado marca *Clarimex* (importado) se adquirió en *Bellchem* (distribuidora de productos químicos Local). El carbón activado nacional (*Sulfoquímica*) y el cuarzo malla 325 se adquirieron en *Protokimica* (distribuidora de productos químicos Local). Las perlas de cristal fueron de aproximadamente 10 mm de diámetro. La resina acrílica (ultracryl 801) se adquirió en distribuidora de químicos local.

Se utilizó un espectrofotómetro marca Agilent technologies Cary 60 U.V. Una incubadora marca Velp científica FOC 2251 3,0°C - 50.0 °C. Para el análisis de área superficial B.E.T se utilizó un analizador de área superficial Micromeritics Gemini VII. Para el análisis del espectro de fluorescencia de rayos X (X.R.F) un equipo marca THERMO-OPTIM 'X. Para la microscopía electrónica de barrido se empleó el equipo marca JEOL JSM 540.

### 3.4.2 Reactivos

Para los catalizadores solo se seleccionaron materiales de grado industrial, tales como carbón activado de origen vegetal, caolín, vermiculita, cemento Portland, magnetita y Tierra *Fuller*. Los productos químicos de grado analítico marca Merck, que se usaron fueron n-hexano, yoduro de potasio, almidón, dicromato de potasio, ácido sulfúrico, tiosulfato de sodio. Marca Panreac grado analítico ácido oxálico dihidratado, safranina, tert-butanol, ácido fosfato disódico. Marca Alfa Aesar grado analítico, ácido paraclorobenzoico (PCBA). Se usó resina acrílica pura, para fijar el material catalítico seleccionado en la superficie de las perlas de vidrio. Las perlas de vidrio tenían aproximadamente 10 mm de diámetro.

En general, los métodos de análisis utilizados en esta investigación están soportados por anteriores investigaciones y son de amplio conocimiento científico. El método para determinar la reactividad del agua residual con el ozono propuesto, fue desarrollado en la presente investigación y está sustentado en evidencia experimental y en el trabajo previo realizado por Szabo y Tuhkanen (2016). Queda como recomendación verificar la efectividad del mismo, en diferentes escenarios para refrendar las conclusiones que aquí se obtengan con el método propuesto.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo experimental se llevó cabo en varias etapas acordes con la fase del proyecto:

- Diseño experimental en el sistema de Vermifiltración.
- Selección del tipo de catalizador más adecuado, para llevar a cabo el sistema de oxidación.
- Pruebas de tratabilidad.
- Diseño del sistema de tratamiento combinado (biológico-físico-químico).
- Modelación matemática del proceso.
- Validación a escala piloto y a condiciones reales del modelo matemático construido.

Cada una de estas etapas apunta a elaborar el marco teórico-técnico del objeto central de la investigación.

### 4.1 Diseño Experimental del Sistema de Vermifiltración.

Sorprendentemente la información disponible para el diseño de este tipo de sistemas no es muy abundante. En este trabajo de investigación, se validan experimentalmente varias relaciones entre parámetros fundamentales de diseño a través de un diseño central compuesto, como carga hidráulica superficial, tiempo de residencia hidráulico, pH y carga orgánica, los cuales posibilitan sacar conclusiones importantes sin olvidar que este no es el objetivo principal de la presente investigación.

La investigación aplicó el diseño central compuesto, puesto que este modelo permitió estudiar el efecto de varios factores (Tiempo de retención hidráulico, DQO de entrada, y pH de entrada) sobre la eficiencia de remoción de DQO (como variable de respuesta) definida como  $\frac{(DQO_{final} - DQO_{inicial})}{DQO_{inicial}} * 100$ , Eliminación del Meropenem, y el pH de salida (Montgomery, 2006). Los factores y sus niveles se determinaron de acuerdo con los autores Singh et al. (2017), Kumar et al. (2014). Las características del lecho tales como tipo de material filtrante, altura del lecho, densidad de lombrices etc, se tomaron tanto de varios autores como Canti, (2003), Grace et al. (2016), Hawkins et al. (2008), Akhavan et al. (2013), Jiang et al. (2016) como de ensayos preliminares.

Luego del proceso en el vermifiltro, se determinaron la eficiencia del proceso, la calidad del agua tratada y se evaluó el modelo obtenido. En la Tabla 13 se presenta el resumen del diseño experimental central compuesto, aplicado al proceso de Vermifiltración con los resultados obtenidos en las respuestas seleccionadas.

Tabla 13. Resumen del diseño experimental central compuesto aplicado al proceso de Vermifiltración. Fuente. Elaboración propia.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1	Response 2	Response 3
Run	A:Tiempo de retención hidráulico [s]	B:Concentración de DQO [mg/L]	C:PH entrada	Eliminación de [%]	Eliminación meropenem [%]	pH salida biofiltro
1	16221.6	2500	5.0	33.72	54.43	7.53
2	10814.4	1600	7.0	48.75	45.25	7.15
3	10814.4	3113.6	7.0	49.58	51.20	6.07
4	5407.2	700	5.0	58.76	41.50	6.95
5	5407.2	2500	5.0	62.20	66.54	7.26
6	10814.4	1600	7.0	62.13	47.16	7.51
7	5407.2	2500	9.0	67.00	89.51	6.92
8	10814.4	1600	7.0	48.63	45.80	7.28
9	10814.4	1600	103.6	54.13	49.60	6.47
10	5407.2	700	9.0	41.77	49.02	6.93
11	10814.4	1600	7.0	25.00	41.20	7.56
12	10814.4	1600	7.0	40.19	42.30	6.67
13	10814.4	1600	363.6	57.94	23.00	5.22
14	16221.6	700	5.0	68.00	44.20	7.51
15	10814.4	86.38	7.0	0	43.00	6.07
16	19908.2	1600	7.0	46.44	43.20	7.01
17	10814.4	1600	7.0	60.63	47.12	6.66
18	1720.6	1600	7.0	54.38	74.32	7.04
19	16221.6	700	9.0	59.12	76.07	7.40
20	16221.6	2500	9.0	78.52	53.20	7.43

A partir del programa *Design Expert v10*, el análisis de varianza (ANOVA) para el diseño experimental propuesto se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Resumen ANOVA para el diseño experimental central compuesto del sistema de Vermifiltración. Modelo cuadrático para la variable de respuesta "Eliminación de DQO". Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor p Prob > F
Modelo	3184.96	9	353.88	1.44	0.2900
A: Tiempo de retención hidráulico	1.02	1	1.02	4.117E-03	0.9501
B: Concentración DQO	691.42	1	691.42	2.80	0.1250
C-pH ENTRADA	21.97	1	21.97	0.089	0.7714

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor p Prob > F
AB	237.08	1	237.08	0.96	0.3499
AC	289.32	1	289.32	1.17	0.3041
BC	711.97	1	711.97	2.89	0.1201
A <sup>2</sup>	254.29	1	254.29	1.03	0.3338
B <sup>2</sup>	340.03	1	340.03	1.38	0.2675
C <sup>2</sup>	552.06	1	552.06	2.24	0.1654
Residual		2465.64	10	246.56	
Falta de Ajusta ( <i>Lack of fit</i> )		1516.69	5	303.34	
Error puro ( <i>Pure Error</i> )		948.94	5	189.79	
Corr. Total		5650.59	19		
Desviación estándar		15.70	R <sup>2</sup>		0.5637
Media		50.84	R <sup>2</sup> ajustada		0.1709
C.V %		30.88	R <sup>2</sup> de predicción		-1.3096
Press		13050.86	Precisión adecuada		4.445

De acuerdo con la Tabla 14, un valor F de 1.44 significa que el modelo no es significativo en relación con el ruido. Existe para este modelo un 29% de probabilidad de que un valor F tan grande pueda ocurrir debido al ruido. Los valores de "Prob> F" inferiores a 0.0500 indican los términos significativos para el modelo; en este modelo no hay términos significativos. Valores superiores a 0.100 indican que los términos no son estadísticamente significativos para el modelo. En este caso, todos los términos son estadísticamente NO significativos, lo que indica que una reducción de los términos del modelo (sin contar los necesarios para soportar la jerarquía) puede mejorarlo.

El estadístico R<sup>2</sup> mide la proporción de la variabilidad total explicada por el modelo. El R<sup>2</sup> ajustada está acorde con el tamaño del modelo, y este puede decrecer si se agregan términos poco significantes al modelo. Como se observa ambos términos no coinciden y sobre todo, el valor de R<sup>2</sup> ajustado tiene un bajo ajuste. Esto muestra la presencia de términos poco significativos en el modelo, o que el intervalo en el cual se probaron los factores, no tuvo un efecto significativo estadísticamente, en la variable de respuesta eliminación de DQO. El R<sup>2</sup> de predicción presenta un valor negativo, lo que puede indicar que es mejor predictor una media global que el mismo modelo. En la Figura 27 se muestra que la correlación entre los valores medidos y los predichos es diferente de la unidad, aunque muestra que tienen una tendencia similar, es decir, a valores mayores medidos, el modelo presenta la misma tendencia y viceversa.

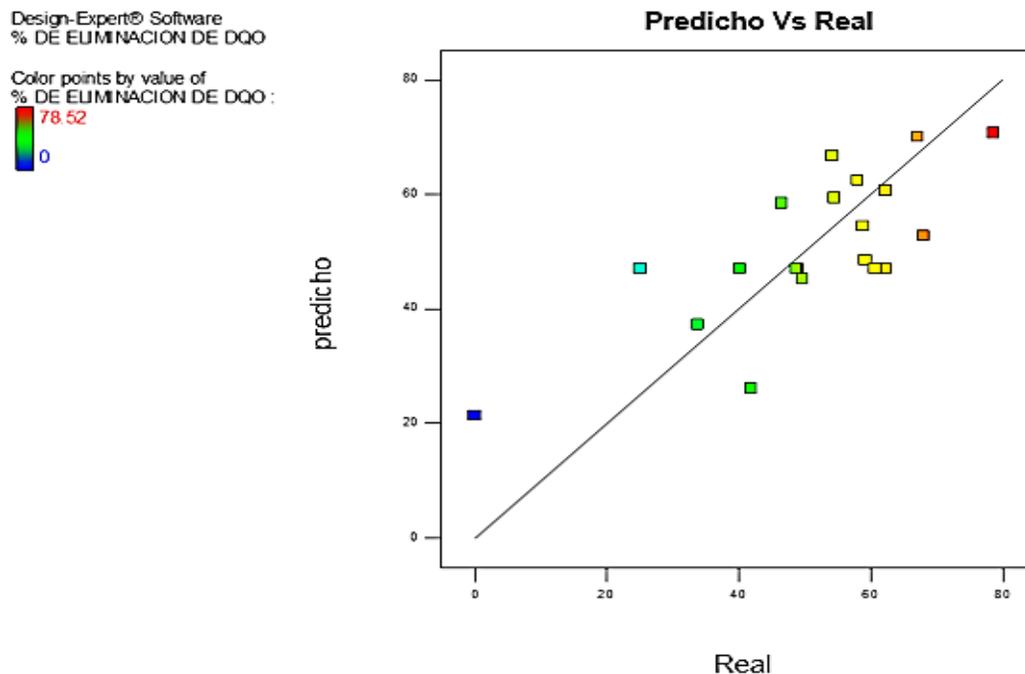


Figura 27. Valores medidos y predichos por el modelo propuesto para la variable de respuesta “Eliminación de DQO”. Elaboración propia.

Según su  $R^2$  de predicción, podría ser mejor un valor promedio para esta variable de respuesta que el valor arrojado por el modelo. Sin embargo, para este modelo se utilizará la relación entre la eliminación de la DQO y el tiempo de retención hidráulico inicial (ecuación 83) (dado que cambia con el tiempo). Esta relación, mostró mejores resultados desde el punto de vista de ajuste estadístico.

$$\% \text{ de eliminación de DQO} = (6.3815 * \ln(T.R. H_{inicial}) - 4.7791)/100 \quad (\text{Ecuación 83})$$

En la Figura 28 (superficie de contorno), se aprecia que los valores para la variable de respuesta “eliminación de DQO” convergen en un valor cercano promedio al 50%. Este resultado es bajo comparado con las remociones de DQO reportada por varios autores, las cuales oscilan entre 66-98% (Kumar et al. 2014,2015), (Manyuchi et al. 2013). Aunque las concentraciones de DQO en esos experimentos, oscilaron entre 400-900 ppm, y en el diseño experimental probado, estos valores estuvieron entre 700-2500 ppm, esto muestra que la carga orgánica representada como DQO, tiene incidencia en la eficiencia de remoción.

De acuerdo con Cardoso et al. (2013), una carga orgánica de  $108 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$  para el vermifiltro, presenta las mayores remociones no solo de materia orgánica (DQO), sino también de nitrógeno. En esta investigación, la materia orgánica promedio, representada por el parámetro DQO, estuvo alrededor de 1600 ppm. Con una eliminación promedio de materia orgánica del 50% (según modelo) y una densidad de siembra de lombrices inicial de 12.5 g/L ( $12500 \text{ g/m}^3$ ), se tuvo una tasa de ingestión promedio por parte del consorcio lombrices-microorganismos de 0.064 ppm de DQO/gramo de lombriz. En los trabajos reportados por Kumar et al. (2015), Manyuchi et al. (2013) y Arora and Kazmi, (2015), las tasas de ingestión fueron 0.03504, 0.0189 y 0.0336 ppm DQO/gramo de lombriz respectivamente. Esto muestra que aunque de manera global el porcentaje de eliminación promedio de materia orgánica fue superior con esos autores citados (66-98%), el desempeño del sistema estudiado en términos de ingestión de las lombrices fue superior; pero la eficiencia de remoción de DQO fue inferior (promedio del 50%).

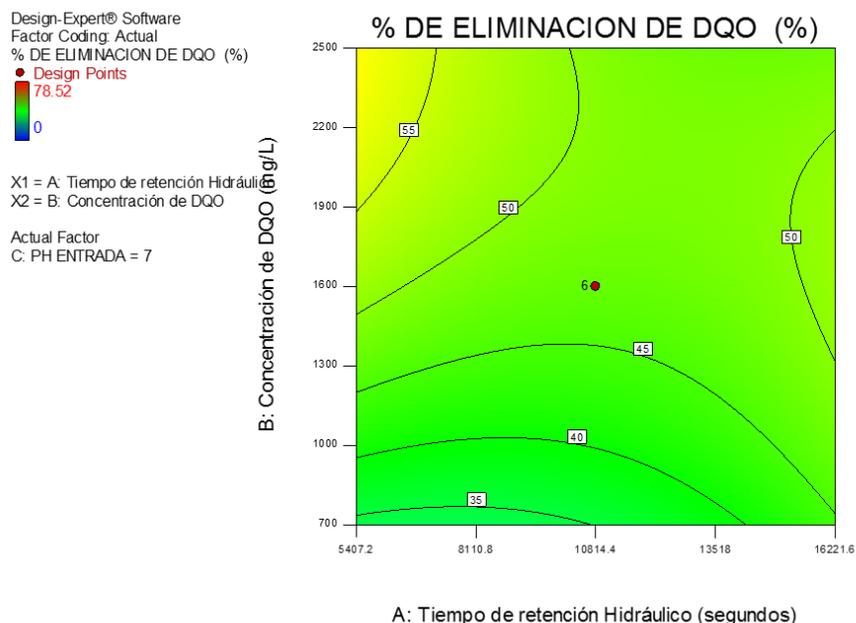


Figura 28. Superficie de contorno para la variable de respuesta “Eliminación de DQO”. Fuente: Elaboración propia

El análisis de varianza (ANOVA) para la variable de respuesta “Eliminación de Meropenem”, se presenta en la Tabla 15. En este caso el modelo presentó un mejor ajuste y aunque no hay información de otros autores para comparar el desempeño de las lombrices en la eliminación de este contaminante prueba (Meropenem), se puede afirmar que tanto durante la evaluación experimental como al final de la misma, las lombrices lucieron saludables (no presentaban laceraciones en la piel) como se observa en la Figura 34, donde se muestra una fotografía de una lombriz a los treinta (30) días de ejecución el diseño experimental.



Figura 29. Lombrices utilizadas en el experimento treinta (30) días después de iniciado la corrida experimental. Fuente: Elaboración propia.

En este caso el  $R^2$  para este modelo es del 76.69%, y su  $R^2$  ajustado es del 55.70%, lo que indica que los datos arrojados por el modelo se ajustan mejor a los experimentales y eso es positivo. No obstante, su  $R^2$  de predicción no lo es tanto, lo que significa que al igual que en el caso anterior, un valor promedio para esta variable de respuesta puede ser mejor predictor que el arrojado por el modelo. En este modelo los parámetros pH de entrada, la combinación tiempo de retención hidráulico y concentración de DQO de entrada y tiempo de retención hidráulico al cuadrado son parámetros significativos.

Tabla 15. Resumen ANOVA para el diseño experimental Central compuesto para el sistema de Vermifiltración. Modelo cuadrático para la variable de respuesta “Eliminación de Meropenem”. Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor p Prob > F
Modelo	3238.77	9	359.86	3.65	0.0278
A: Tiempo de retención hidráulico	369.20	1	369.20	3.75	0.0816
B: Concentración DQO	325.57	1	325.57	3.31	0.0990
C: pH entrada	820.65	1	820.65	8.33	0.0162
AB	763.82	1	763.82	7.76	0.0193
AC	2.813E-003	1	2.813E-003	2.856E-005	0.9958
BC	38.94	1	38.94	0.40	0.5435
A <sup>2</sup>	792.71	1	792.71	8.05	0.0176
B <sup>2</sup>	156.39	1	156.39	1.59	0.2362
C <sup>2</sup>	3.96	1	3.96	0.040	0.8451
Residual		984.65	10	98.47	
Falta de Ajusta ( <i>Lack of fit</i> )		953.29	5	190.66	
Error puro ( <i>Pure Error</i> )		31.36	5	6.27	
Corr. Total		4223.42	19		
Desviación estándar		9.92	R <sup>2</sup>	0.7669	
Media		51.38	R <sup>2</sup> ajustada	0.5570	
C.V %		19.31	R <sup>2</sup> de predicción	-0.8299	
Press		7728.42	Precisión adecuada	7.138	

Para efectos de la construcción del modelo, se encontró una relación lineal que se ajustara mejor estadísticamente a los resultados experimentales.

$$\% \text{ Eliminación MEROPENEM} = \frac{(11.565 * \ln(T.R.H \text{ inicial}) - 47.973)}{100} \quad (\text{Ecuación 84})$$

Esta ecuación está en función del tiempo de retención hidráulico, parámetro bastante importante en este tipo de sistemas de tratamiento.

En el caso del modelo para la variable de respuesta “pH de salida”, esta variable presentó en todos los veinte (20) experimentos realizados un valor cercano a 6,93, como se observa en el cubo experimental y en la superficie de contorno (Figuras 30, 31), por lo cual no existe un modelo como tal para esta variable, solo su valor promedio será tomado como pH de salida.

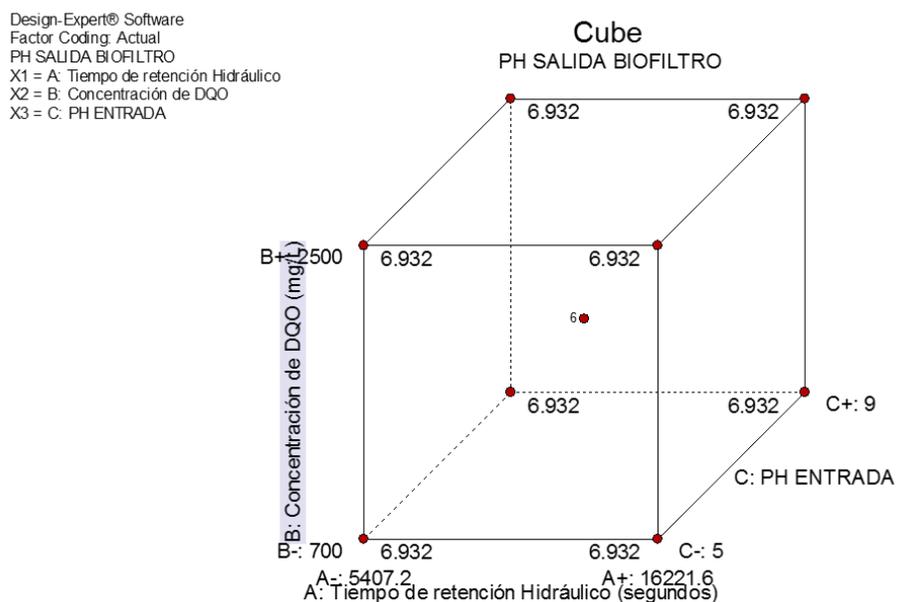


Figura 30. Cubo experimental de la variable de respuesta “pH de salida”. Fuente: Design Expert v10.

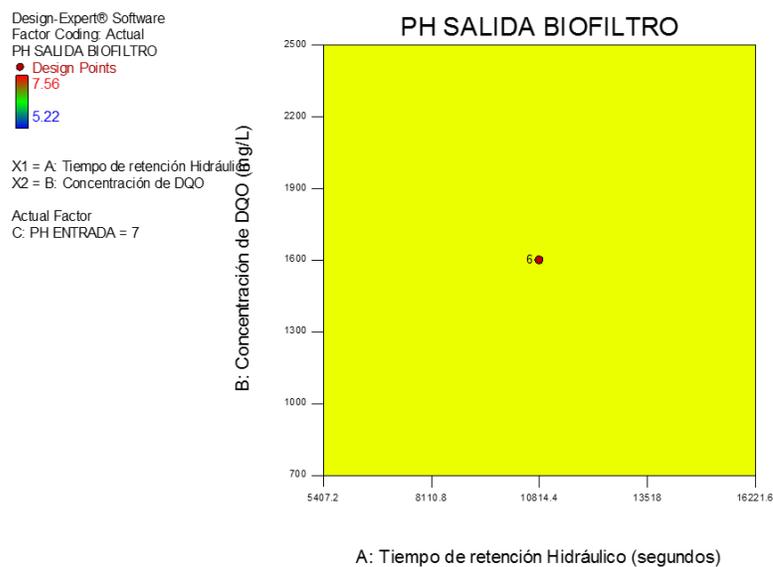


Figura 31. Superficie de contorno de la variable de respuesta “pH de salida”. Fuente: Design Expert v10.

En el diseño experimental se trabajaron muestras de aguas que oscilaron en pH entre 3.64 y 10.36. Esto demuestra que la actividad biológica adelantada por las lombrices y las secreciones tampón que generan, regulan el pH de salida del agua residual tratada en este tipo de sistemas, lo cual es beneficioso para regular aguas residuales con alta variabilidad en el pH de entrada Singh, (2017).

#### 4.2.2 Polinomio Característico Asociado a las Variables de Respuesta

Para el caso de la variable de respuesta “Eliminación de DQO” se obtuvieron los siguientes polinomios:

- Ecuación final en términos de los factores codificados:

$$\% \text{ de Eliminación de DQO} = 47.07 - 0.27 * A + 7.12 * B + 1.27 * C - 5.44 * AB + 6.01 * AC + 9.43 * BC + 4.2 * A^2 - 4.86 * B^2 + 6.19 * C^2 \quad (\text{Ecuación 85})$$

Donde A, B, C son el tiempo de retención hidráulico, Concentración de DQO y pH entrada.

- Ecuación final en términos de los factores reales:

$$\% \text{ de Eliminación de DQO} = 189.23213 - 5.26063E - 03 * T.R.H + 2.50633E - 03 * DQO - 35.42771 * pH - 1.11862E - 06 * T.R.H * DQO + 5.56087E - 04 * T.R.H * pH + 5.24097E - 03 DQO * pH + 1.43669E - 07 * T.R.H^2 - 5.99686E - 06 * DQO^2 + 1.54733 * pH^2 \quad (\text{Ecuación 86})$$

Donde el T.R.H representa el tiempo de retención hidráulico. D.Q.O representa la concentración de entrada de materia orgánica y pH representa el pH de entrada.

La ecuación en términos de los factores codificados puede usarse para mirar el peso relativo de cada uno de los factores o su combinación en la respuesta. En este caso los factores combinados DQO y pH de entrada tienen más peso en la respuesta que el tiempo de retención hidráulico, significa eso que pesan más las variables químicas del proceso que las físicas, sin que eso quiera decir que estas no son importantes.

La ecuación final en términos de los factores reales, es el polinomio que representa la superficie de respuesta mostrada en la Figura 32.

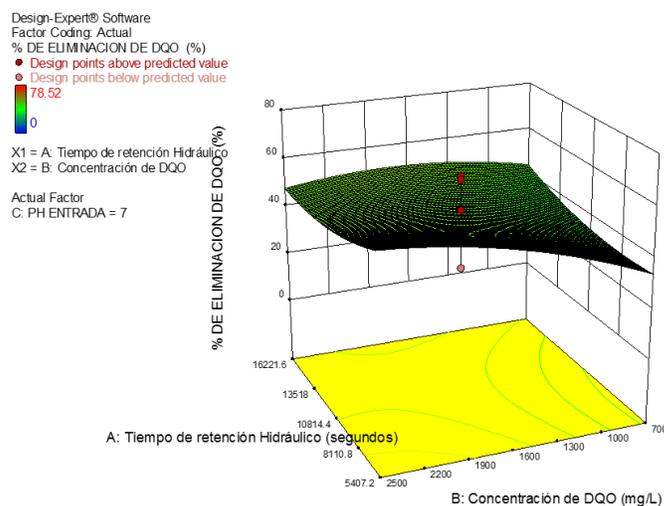


Figura 32. Superficie de respuesta para la variable de respuesta “Eliminación de DQO”. Fuente: Design Expert v10.

Como se explicó en acápites anteriores, la utilidad del polinomio, con respecto a un simple promedio aritmético no es relevante. No obstante, como se observa en la superficie de respuesta, no existe un único punto o zona en concreto que ofrezca unas condiciones óptimas para tener una mejor respuesta de la variable de salida Eliminación de DQO. Es decir, para las condiciones de prueba dadas en los experimentos, toda la superficie ofrece condiciones adecuadas con los mejores resultados posibles en cuanto a eliminación de materia orgánica.

Para el caso de la variable de respuesta “Eliminación de Meropenem” se obtuvieron los siguientes polinomios:

➤ Ecuación final en términos de los factores codificados:

$$\% \text{ de Eliminación de Meropenem} = 44.43 - 5.2 * A + 4.88 * B + 7.75 * C - 9.77 * AB + 0.019 * AC - 2.21 * BC + 7.42 * A^2 + 3.29 * B^2 - 0.52 * C^2 \quad (\text{Ecuación 87})$$

Donde A, B, C son el tiempo de retención hidráulico, Concentración de DQO y pH entrada.

• Ecuación final en términos de los factores reales:

$$\% \text{ de Eliminación de Meropenem} = 4.33033 - 3.24761E - 03 * T.R.H + 0.022705 * DQO + 7.65288 * pH - 2.00787E - 06 * T.R.H * DQO + 1.73380E - 06 * T.R.H * pH - 1.22569E - 03 DQO * pH + 2.53666E - 07 * T.R.H^2 + 4.06692E - 06 * DQO^2 - 0.13104 * pH^2 \quad (\text{Ecuación 88})$$

Donde el T.R.H representa el tiempo de retención hidráulico. D.Q.O representa la concentración de entrada de materia orgánica y pH representa el pH de entrada.

En este caso, en la ecuación en términos de los factores codificados, los factores pH y DQO tienen más peso específico en la respuesta que el tiempo de retención hidráulico, significa eso que igual como ocurrió en el modelo anterior, pesan más las variables químicas del proceso que las físicas sin que eso quiera decir que estas no son importantes.

La ecuación final en términos de los factores reales, es el polinomio que representa la superficie de respuesta mostrada en la Figura 33.

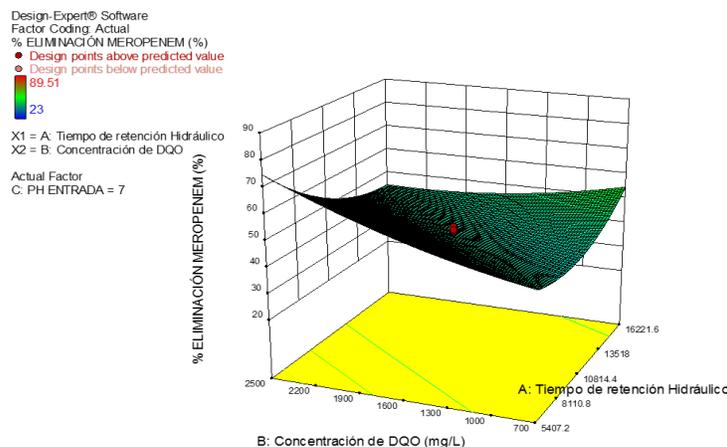


Figura 33. Superficie de respuesta para la variable de respuesta “Eliminación de Meropenem”. Fuente: Design Expert v10.

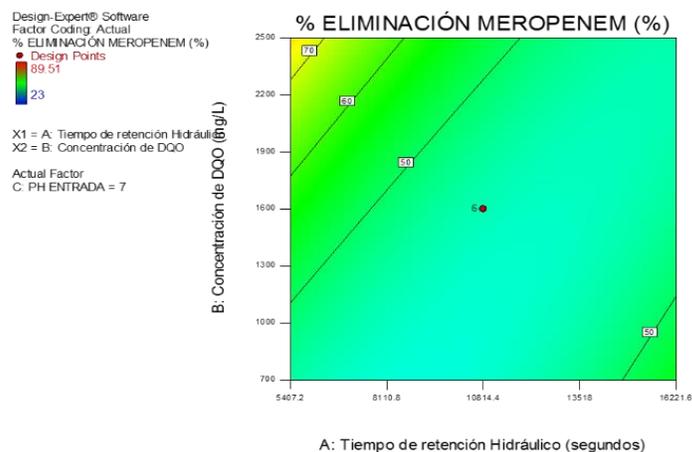


Figura 34. Superficie de contorno para la variable de respuesta “Eliminación de Meropenem”. Fuente: Design Expert v10.

De acuerdo con la ecuación final propuesta por el modelo y usando el mismo programa de computo (Design Expert® v10) para generar la superficie de respuesta, se obtiene el punto óptimo de trabajo del sistema para conseguir una remoción de Meropenem máxima. Ese punto se logra a un pH de entrada de 9, un tiempo de retención hidráulico de 5407.2 segundos y una DQO de entrada de 2500 ppm, en esas condiciones según el modelo se logra una remoción del 79.992% de Meropenem y un porcentaje de eliminación de DQO en general de 70.119%.

Aquí puede verse la importancia del diseño experimental aplicado (central compuesto), toda vez que no solo permite explorar el intervalo de trabajo de cada factor seleccionado, sino también explorar valores por encima y por debajo de los extremos de dicho intervalo original. Esto permitió encontrar, que por fuera de la zona de trabajo seleccionada originalmente, existen remociones de materia orgánica más altas, hecho del cual nunca nos daríamos cuenta con un diseño experimental factorial, en caso de tener el mismo intervalo de trabajo.

Para la variable de respuesta pH de salida, es poco lo que se puede agregar de manera adicional a lo expuesto anteriormente, salvo que su superficie de contorno y de respuesta (Figuras 35 y 36 respectivamente) para el intervalo de trabajo (pH entre 5-9) muestra una zona plana, a pesar de que tal como se mostró en la Tabla 14, los valores de pH de salida reales, aunque fueron cercanos no son iguales.

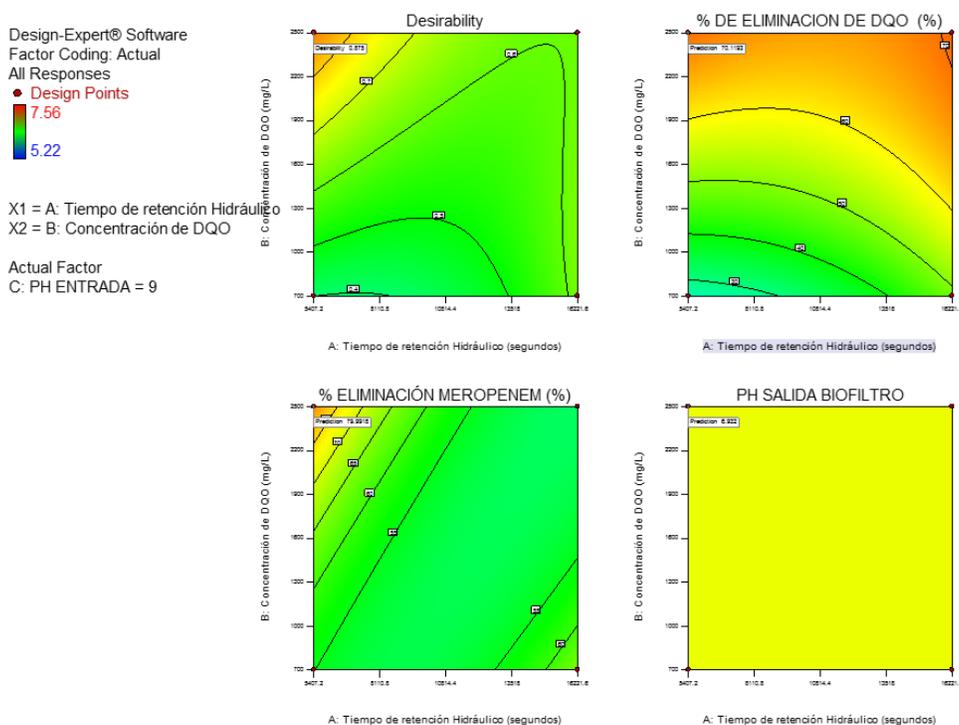


Figura 35. Representación gráfica del punto de trabajo óptimo del modelo general. Fuente: Design Expert v10.

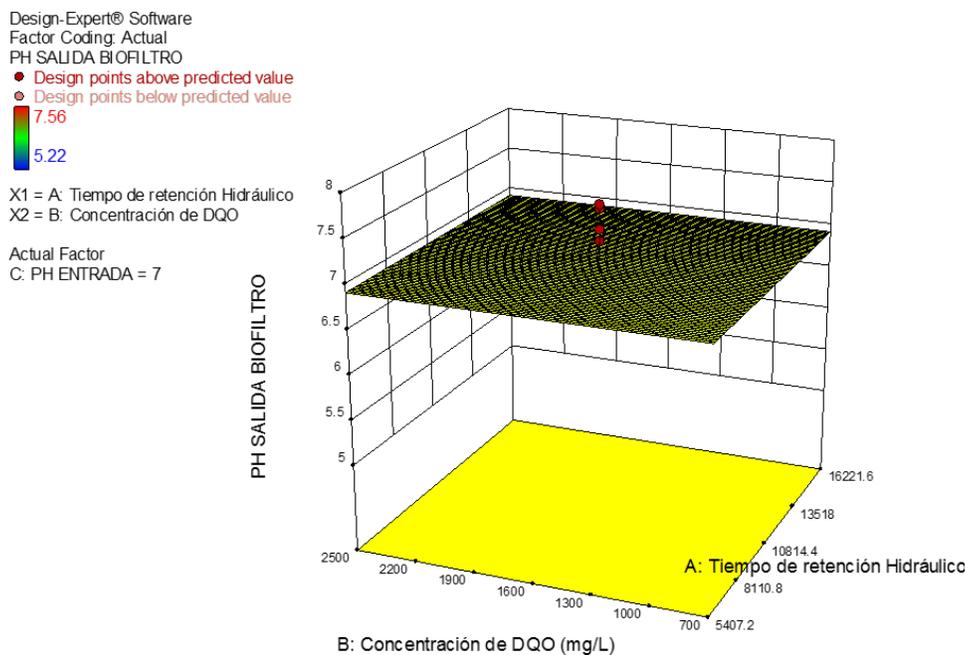


Figura 36. Superficie de respuesta para la variable de respuesta “pH de salida”. Fuente: Design Expert v10.

En general, el sistema de Vermifiltración o (biofiltro) mostró ser un sistema bastante eficiente en la separación-degradación de la materia orgánica presente en un agua residual hospitalaria de origen sintético. Aunque el trabajo adelantado en este sistema fue significativo e importante, surgen algunos interrogantes que deberían ser resueltos en futuras investigaciones. Cabe aclarar que su estudio, es solo un prerequisite para lograr describir un modelo cinético completo, en un sistema de ozonación catalítica.

El agua residual que sale del sistema de Vermifiltración, presenta características adecuadas para ser tratadas en el sistema de oxidación, ya que presenta una relación  $A_2/A_4$  alrededor de 24, este valor (como se verá más adelante) muestra una reactividad al ozono aproximada de 1.07 ppm de DQO eliminadas/ mg de ozono que reacciona.

#### 4.2 Selección del Tipo de Catalizador más Adecuado para Llevar a Cabo el Sistema de Oxidación

Se seleccionó un material catalítico para favorecería la mayor producción de radicales hidroxilo, a partir de materiales disponibles comercialmente como el Carbón activado de origen vegetal, Caolín, Vermiculita, Cemento Portland, Magnetita y Tierra *Fuller*. Se utilizó un compuesto prueba como el ácido oxálico para cuantificar la producción de radicales hidroxilo. El mejor catalizador fue aquel que presentó mayor producción de radicales hidroxilo y especies oxidantes. Este catalizador se fijó sobre esferas de cristal mediante la técnica de película polimérica. El catalizador que presentó mejor desempeño fue una combinación entre el carbón activado y el cemento Portland en una relación en peso catalizador/ozono de 900. Se obtuvo una remoción del 56% de ácido oxálico en el agua tratada. Dicho catalizador se caracterizó en sus propiedades físicas y químicas midiendo su área superficial con distribución de tamaño de poro, su composición a través de la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para observar las fases, sobre todo cuando está impregnado. La combinación del carbón activado y el cemento Portland favorece la implementación de sistemas de tratamiento de oxidación avanzada económicos y técnicamente viables.

##### ➤ Diseño Experimental Utilizado en la Experimentación

Para seleccionar el catalizador más adecuado, se realizó un diseño experimental factorial, tomando como componente prueba el ácido oxálico a 25°C y pH 10. Teniendo en cuenta la ecuación 89, la relación estequiométrica entre el radical hidroxilo y el ácido oxálico es 1:1, es decir que a mayor remoción de ácido oxálico mayor producción de radical hidroxilo a las mismas condiciones experimentales. El ácido oxálico es generalmente uno de los ácidos carboxílicos más comunes que se producen en las aguas residuales, oxidadas con ozono o peróxido de hidrógeno, y que aportan carbono orgánico total remanente (TOC).



Este compuesto, se utilizó como compuesto prueba para determinar los radicales hidroxilos generados en el proceso de oxidación avanzada, aprovechando la baja reactividad del ozono con el ácido oxálico. Es decir, la desaparición de este compuesto está directamente relacionada con la generación de radicales hidroxilo (Faria et al. 2008). En este primer experimento, se trabajaron soluciones de agua doblemente destilada de 500 ml con 250 mg de catalizador, una concentración de ácido oxálico de 2000 mg/L (1000 mg) y 42µM de ozono (1 mg de ozono). El pH se mantuvo en 10 con solución buffer de fosfato ácido disódico 0.1 M (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). El catalizador seleccionado fue probado luego en un diseño experimental central compuesto, de dos factores variando la relación catalizador/ozono y la temperatura, usando el programa Design Expert®.

En el primer diseño experimental, cada experimento se ejecutó por 60 minutos a 300 r.p.m, se garantizó siempre 1 mg de ozono inicial en cada uno de ellos (analizado por el método yodométrico) (Rosenfeld et al. 2006). Adicionalmente se alimentaron 1000 mg de ácido oxálico inicial, y el catalizador a evaluar. Al cabo de este tiempo, se tomaron muestras de 30 ml aproximadamente, donde se neutraliza el ozono remanente (o cualquier otro oxidante) con 5 ml de solución de tiosulfato de sodio 0,025 M de acuerdo con Faria et al. (2008), Yong and Lin (2012). Las muestras se pasan por un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  y se analiza el ácido oxálico remanente mediante la técnica colorimétrica expuesta por Ensafi et al. (2001).

Por su parte, las condiciones de experimentación (25°C y pH 10) fueron seleccionadas de una serie de experimentos previos efectuados a diferentes temperaturas y pH, y apoyado en los trabajos de Staehelin and Hoigné (1985), Elovitz and Von Gunten (1999), Sánchez-Polo et al. (2005), Nawrocky and Kasprzyk (2010), Lee et al. (2010). La configuración utilizada en el diseño experimental se presenta en la Figura 37. La Figura 37A es el sistema de extracción de la muestra para análisis. La Figura 37B muestra el sistema experimental completo, agitación y control de temperatura en incubadora.

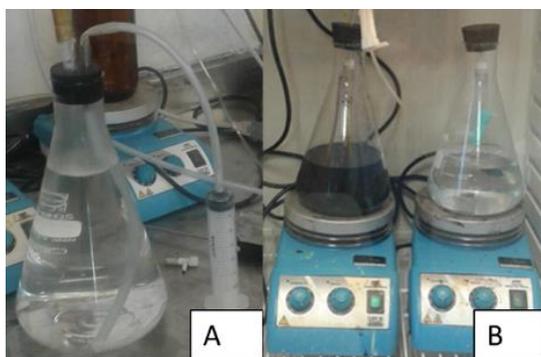


Figura 37. Montaje experimental para la toma de muestras (A) y sistema de agitación dentro de incubadora (B). Fuente: Elaboración propia.

Se ensayaron 7 tipos de compuestos, ricos en moléculas de reconocida actividad en la generación de radicales hidroxilo con el ozono, que actúan como catalizadores (iniciadores y/o promotores) de las reacciones en cadena tipo radical ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (Beltrán et al. 2005), (Munter, 2001), (Vittenet et al. 2015), (Pereira et al. 2014), (Lee et al. 2005), (Shahidi et al. 2015), (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern, 2010). Se analizó la remoción del ácido oxálico como compuesto prueba, para medir la generación de radicales hidroxilo en comparación con el ozono solo. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales catalíticos utilizados se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos probados

Parámetros	Carbón Activado Importado	Carbón Activado Nacional	Tierra Fuller	Caolín	Magnetita	Cemento Portland	Vermiculita
Forma estructural	C	C	$\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	64% CaO 21% $\text{SiO}_2$ , 2,51 % óxidos de hierro	$\text{Mg}_{0,7}$ $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6$ $(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}$ $(\text{OH})_4$ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Densidad aparente gr/cc	0,45-0,52	0,45-0,5	0,605	0,47	2,4-2,55	1,1	0,06-0,14
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	750	750	-	-	-	0,459	3,4
Volumen de poro cc/g	0,35-0,36	0,35-0,36	-	-	-	-	-
pH en agua	8,0-8,5	7	6,12	6-jul	-	13	7,2
Tamaño de partícula mm	0,6-2,36	0,6-2,36	0,6-1,19	0,044	2,3	0,09	1,4-4

En la Figura 38 se presentan los resultados obtenidos en el diseño experimental factorial. Los catalizadores que mostraron las mayores remociones fueron el carbón activado importado de origen vegetal (Clarimex) (1,25 mg) y cemento Portland (1,24 mg), mientras que el ozono sólo reportó una remoción 1,2 mg. Las remociones más bajas de ácido oxálico se obtuvieron con la vermiculita (0,72 mg), la Magnetita (0,74 mg) y el Caolín (0,88 mg), muy probablemente asociado al tamaño de partícula y a la densidad del material (Tabla 16), que ocasionó que estos materiales, se ubicaran en la superficie y en el fondo (respectivamente) del agua a tratar y no en el seno de la misma, lo que no favoreció el contacto contaminante-catalizador-oxidante.

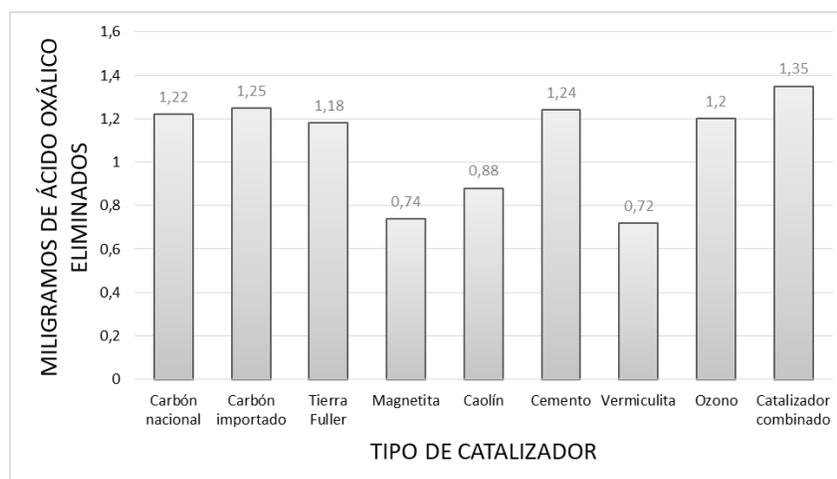


Figura 38. Eliminación de ácido oxálico por cada 250 mg de catalizador, a 25 °C y pH inicial 10. 1 mg de ozono. 1000 mg de ácido oxálico

El resultado obtenido con el carbón activado era esperado, dado que son muchos los artículos que reportan buenos resultados del carbón activado en la generación de radicales hidroxilo Jans and Hoigné., (1998), Sánchez-polo et al. (2007), Faria et al. (2009), Gonçalves et al. (2012), Sánchez-Polo et al. (2005). Álvarez et al. (2006). No obstante, los resultados obtenidos con el cemento Portland, no han sido reportados en la literatura, ya que este material no es considerado como un compuesto que promueva la generación de radicales hidroxilo. Este material no sería específicamente un catalizador como tal, ya que este se consume en la reacción, específicamente la Portlandita ( $\text{CaOH}_2$ ), es el compuesto principal que aporta iones hidroxido a la solución, además de los óxidos de hierro presentes en el cemento, que

posiblemente promueven reacciones tipo Fenton, con el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) formado en la superficie del carbón activado (Pereira et al. 2014), (Álvarez et al. 2006).

El bajo costo del cemento Portland, lo convierten en un material interesante. Se midió el pH de la solución después de ser ajustada con solución buffer (0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) a pH 10, y luego de adicionado los 250 mg de cemento y mostró un valor pH de 11.4, lo que indudablemente contribuyó en la mayor generación de radicales hidroxilo con respecto al ozono solo (pH 10). El cemento Portland tiene una composición promedio de 65% de óxidos de calcio y magnesio, 25% de óxido de silicio y el restante 10% en promedio entre óxidos de hierro y aluminio Yokoseki et al. (2004) (ver Tabla 20), que al hidratarse forma hidróxidos (especialmente el hidróxido de calcio  $\text{CaOH}_2$ ) de conocida actividad precursora en la generación de radicales hidroxilo (Staehelin and Hoigné (1982), Álvarez et al. (2006), Yong and Lin (2012), Nawrocky and Kasprzyk (2010).

Beltrán et al. (2005), trabajaron la degradación del ácido oxálico a pH ácido (2,5) con ozono, en un sistema semibatch, los catalizadores utilizados fueron el hierro (III) ( $\text{Fe}^{3+}$  en solución) y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  sólido. Los autores encontraron que la remoción de ácido oxálico alcanzada con el catalizador sólido (30%), fue superior a la obtenida con el catalizador en solución (7 %) al mismo pH de 2,5. Los autores concluyeron que la degradación del compuesto, depende de la concentración del ozono en el gas de entrada en el proceso heterogéneo. Esto muestra que las reacciones heterogéneas pueden llegar a ser más rápidas que las homogéneas, aun con el paso controlante de la transferencia de masa líquido-sólido.

En el sistema propuesto se cuantificó el hierro disuelto, ya que la concentración de compuestos de hierro en el catalizador sólido estuvo alrededor de 2,51 % p/p. La solubilidad del hierro fue 0.02 mg/l en la forma de  $\text{Fe}^{2+}$  y 0.58 mg/L en la forma de hierro  $\text{Fe}^{3+}$ . De acuerdo a Schwertmann (1991), la solubilidad de los óxidos de hierro (III) a pH básicos, se debe a una serie de mecanismos como la protonación, la complejación (con ácidos cítrico u oxálico por ejemplo) y la reducción. En este caso, fue posible encontrar hierro (II) en solución, que a esos niveles de pH no sería posible encontrar (Hem, 1961). Esto evidencia un posible mecanismo de complejación debido a la presencia de ácido oxálico, que forma oxalato en solución un poderoso quelante. Por lo tanto, la alcalinización previa en pasta de cemento Portland, le confiere al agua un ambiente reductor (mejora la oxidación del ozono y/o el radical hidroxilo) que favorece la solubilidad del ozono en el sistema.

Los compuestos que presentaron mejores remociones (carbón activado y cemento Portland), se combinaron en una relación del 50% en peso (125 mg cada uno), y se obtuvo una remoción promedio con esta mezcla del 1,35 mg de ácido oxálico, evaluado a las mismas condiciones de los catalizadores iniciales Figura (38); esto muestra un efecto sinérgico entre estos dos materiales. Este resultado es bastante importante, debido a que ambos materiales son de fácil adquisición y permiten en principio, construir un catalizador sólido para separar más fácilmente la fase acuosa tratada, de la fase sólida catalítica.

Con este resultado preliminar, se realizó un diseño experimental central compuesto, en donde se modificó la relación de catalizador con respecto al ozono y la temperatura de reacción de la solución en un rango de 10°C a 40 °C. Los niveles de temperatura seleccionados, corresponden al valor máximo, permitido para vertimientos de aguas residuales de acuerdo a la resolución 631 de 2015 MADS de Colombia, y el valor mínimo a una condición de temperatura extrema baja, permitida por el diseño experimental. Para el factor relación catalizador/ozono, se trabajó en un intervalo 200-900 (miligramos de catalizador/miligramo de ozono) basado en trabajos reportados por Jans and Hoigné (1998), Sánchez-Polo et al. (2005), Faria et al. (2008). Las condiciones experimentales fueron similares a las llevadas en el experimento preliminar, variando solamente la relación de catalizador (Carbón activado- Cemento Portland) y la temperatura. En la Tabla 17 se presenta el análisis de varianza del experimento.

Tabla 17. Resumen ANOVA del diseño experimental central compuesto.

RESUMEN DEL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO ALEATORIZADO		
Modelo	Lineal	
Factores	A	Temperatura 10-40 °C
	B	Relación mg catalizador compuesto /mg ozono 200-900
Catalizador compuesto	50% p/p de carbón activado polvo 50% p/p Cemento Portland polvo	
Valor de F	Valor p Prob > F	
Modelo	9.68	0.0046
A-Temperatura	3.07	0.1102
B-Relación catalizador/ozono	16.28	0.0024
Desviación estándar	0.17	
% de Covarianza	15.67	
Mean	1.08	

El valor F del modelo de 9.68, indica que el modelo es significativo. Existe un 0,46 % de oportunidad que este valor F sea mayor debido al ruido. Valores de Prob> F menores a 0,05 corresponden a los términos significativos del modelo. En este estudio la relación catalizador/ozono es significativa y la temperatura no lo es.

De acuerdo al diseño experimental central compuesto (Figura 39), para obtener las mayores remociones, la relación catalizador: ozono debe ser igual o superior de 600. A una temperatura de 25 °C y una relación catalizador: ozono 900, se obtuvo una remoción del contaminante prueba de 1.38 mg.

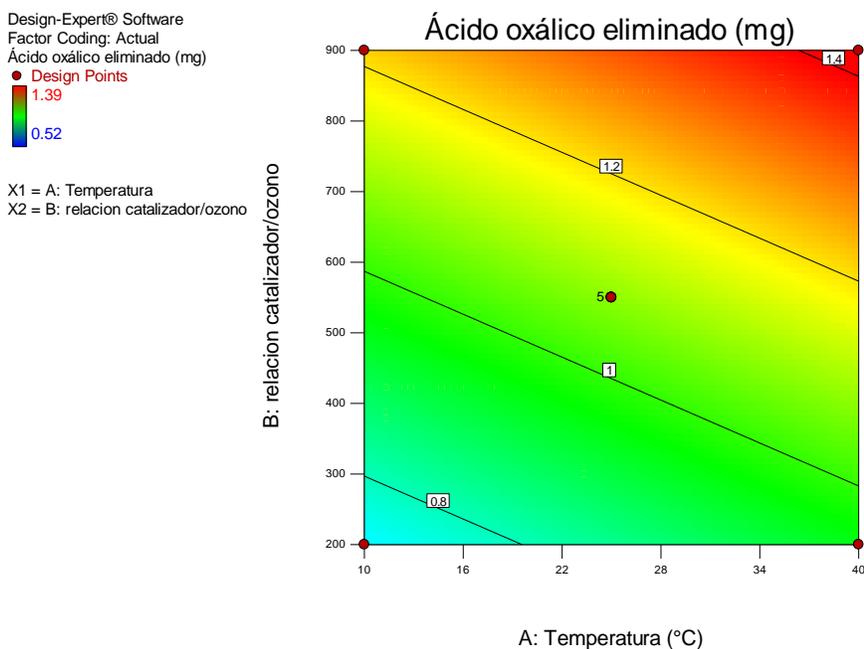


Figura 39. Superficie de contorno para el experimento con el catalizador compuesto.

Se comprobó que a relaciones catalizador/ozono superior a 900, es decir a 2000 y 5400 se alcanzaron remociones de 1,40 mg y 1,44 mg respectivamente, valores estadísticamente iguales (error estándar

3,04%). Esto significa que para este sistema catalítico (Carbón Activado-cemento Portland en polvo) y ozono, una relación igual o superior a 900 maximiza la producción de radicales hidroxilo. De acuerdo a estos resultados, asumiendo una remoción promedio de 1,40 mg de ácido oxálico (dihidratado), que equivalen  $1,11 \times 10^{-5}$  moles y de acuerdo a la ecuación 89, se requieren las mismas moles de radical hidroxilo (.OH) para su oxidación (relación estequiométrica 1:1). Tomando como referencia la reacción genérica del ozono con el agua (iones hidroxilo) para producir radicales hidroxilo (Pereira et al. 2014).

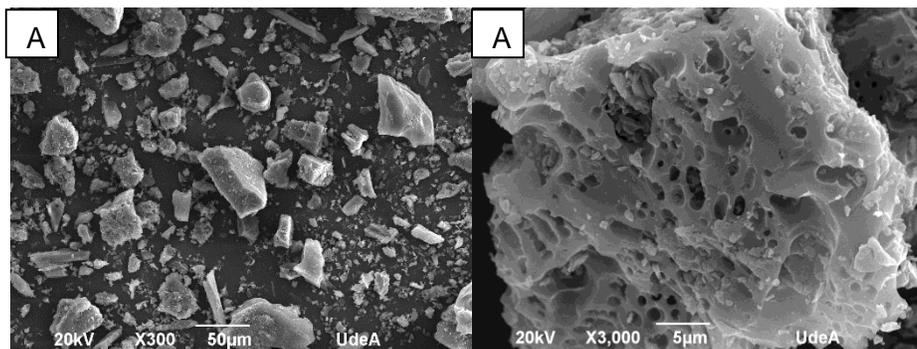


Por cada dos moléculas de radical hidroxilo (.OH) que se producen, se requiere una molécula de ozono que reaccione. En este caso, el rendimiento en la generación de radicales hidroxilo (.OH), con respecto al ozono alimentado al sistema es:

$$\frac{\text{moles (.OH) generadas}}{\text{moles ozono alimentadas}} = \frac{1,11 \times 10^{-5}}{2,1^{-5}} = 0,53$$

Este rendimiento de generación de radicales hidroxilo (.OH), está muy acorde a lo hallado por otros autores como Jans and Hoigné (1998), quienes reportaron un rendimiento de 0,5 moles radical hidroxilo (.OH)/mol  $O_3$ , con un compuesto prueba de mayor degradación con el radical hidroxilo (.OH), el ácido paraclorobenzóico (pCBA) ( $kO_3/pCBA < 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $kOH/pCBA = 5.2 * 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Elovitz and von Gunten, 1999; Hoigne', 1997), no obstante en esta investigación (se muestra más adelante) se logró para este mismo compuesto prueba, utilizando el catalizador compuesto carbón activado-Cemento Portland un rendimiento de 2,76 moles de (.OH)/moles  $O_3$ . Esto indica que la combinación de estos dos compuestos es una combinación sinérgica, que puede introducir una mejora significativa al proceso Carbozone descubierto por los autores.

Al analizar el Carbón Activado seleccionado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por fluorescencia de rayos X (XRF) (Figura 40A-40B y Tablas 18, 19), se observa que dicho carbón presenta una área superficial de  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tabla 16), un contenido alto de oxígeno atómico (21.23% p/p, Tabla 18), al igual que un contenido 7.8 % (Tabla 19) de óxidos metálicos, que favorecen las reacciones en cadena tipo radical. Estos óxidos metálicos incrementan la eficiencia de la ozonación, al aprovechar la alta reactividad del ozono con las superficies activas ricas en óxidos metálicos Kasprzyk-Hordern et al. (2003), Legube and Leitner, (1999).



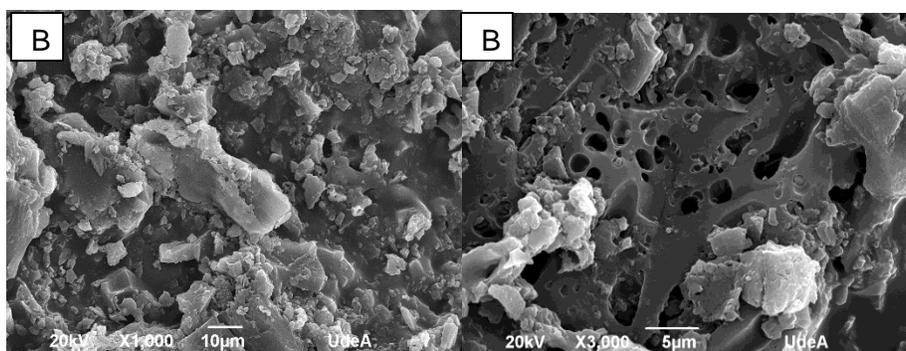


Figura 40. Análisis SEM para carbón activado en polvo A y fijo en perlas de vidrio B.

Tabla 18. Composición atómica del carbón activado de acuerdo al análisis SEM

Elemento	Porcentaje en peso %	Porcentaje atómico %
C	77,22	82,35
O	21,23	17
Si	1,10	0,5
Ca	0,46	0,15

Tabla 19. Resultados del análisis de X.R.F (Fluorescencia de rayos X) para una muestra de carbón activado en polvo.

Analito*	Resultado (%)
Mo	0,002
Nb	0,002
Th	0,005
Sr	0,004
Rb	0,003
As	0,002
Ta	0,012
Fe	0,668
Ca	1,471
K	1,149
Al	0,209
P	0,599
Sr	0,864
Si	2,81
Total Óxidos	7.8%
BAL	92,19

\*Concentraciones de óxidos calculadas por metales generales. Cantidad de análisis promediados 3. Duración individual 400 segundos.

Igual situación ocurre con el cemento Portland hidratado (Tabla 20), este compuesto es rico en portlandita ( $\text{CaOH}_2$ ), que se forma al hidratar el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) (Giraldo y Tobón, 2006). Presenta una relativa alta solubilidad en agua 1,8 g/L a 20°C (Perry, 1999) lo que favorece la alcalinización de la misma y por ende un aumento en la concentración de iones hidróxido en solución, que también favorecen las reacciones en cadena tipo radical. Además de los iones de hierro en solución ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) que podrían iniciar también reacciones tipo *Fenton* con el hierro. Todas estas características contribuyen muy posiblemente al buen desempeño del catalizador seleccionado.

Tabla 20. Características fisicoquímicas de la pasta de cemento Portland (Yokoseki et al. 2004)

Parámetro	Resultado
Densidad aparente gr/cc	3,17
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	0,315
porosidad	32,2%
pH en agua	13
SiO <sub>2</sub>	21,24%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,24%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51%
CaO	64,86%
MgO	1,84%
otros	4,31%

En la Figura 41, se muestra el efecto de la adsorción del compuesto prueba (ácido oxálico), sobre el catalizador (específicamente el carbón activado) influenciado por el pH del agua a tratar, y su aporte a la remoción total del compuesto prueba. Se realizó un experimento con catalizador y sin ozono a pH regulado inicial (pH 10), logrando una remoción del 0,59 mg. Mientras que en la presencia de ozono en las mismas condiciones de pH, la remoción fue de 1,40 mg, lo que representa un aumento del 137% con respecto al proceso sin ozono. Para cuantificar la adsorción del compuesto prueba (ácido oxálico), en la superficie del carbón activado, se realizó un experimento con el catalizador compuesto (carbón activado-cemento Portland) y sin ajuste del pH inicial (pH 2.1), se obtuvo una remoción del 0,21 mg. Este valor corresponde a la adsorción real del catalizador, dado que el efecto de generación de radicales hidroxilo por el pH alcalino de la solución se elimina; sin embargo el pH de la superficie del carbón, está aproximadamente entre 8-8,5 (Tabla 16) y su efecto en la generación de radicales hidroxilo (.OH) está comprobada por diferentes trabajos como los de Jans and Hoigné (1998), Álvarez et al. (2006), Bandosz and Ania (2006), Pereira et al. (2014). Por lo tanto, esta remoción no se puede atribuir solamente a un efecto de adsorción, aunque varios autores (Jans and Hoigné 1998, Beltrán 2004, Faria et al. 2008) han determinado que el valor de remoción asociado a la adsorción, está alrededor del 10-15% de lo eliminado y en este caso coincide ( $1,4 \text{ mg} \cdot 0,15 = 0,21 \text{ mg}$ ).

Se ejecutó un (1) experimento con ozono sólo (sin la presencia del catalizador compuesto) a pH 10, para determinar el efecto del catalizador sólido (Figura 41). Se obtuvo una remoción de 1,2 mg, un 85,7% de la remoción total con el sistema con ozono, que comparado con el experimento con catalizador y sin ozono a pH inicial (10) (0,59 mg), significa que el peso específico del ozono y el pH en la remoción total es más del doble con respecto a este último (0,59 mg). Esto demuestra un efecto iniciador del ozono y el pH del agua en la generación de radicales hidroxilo, como lo han demostrado diferentes autores Pereira et al. (2014), Liu et al. (2015), Kasprzyk-Hordern, (2003), Staehelin and Hoigné, (1982), entre otros.

Desde el punto de vista del ozono, el catalizador combinado (Carbón Activado-Cemento Portland) a pH inicial de 10, aumenta en aproximadamente un 16,67 %, la remoción del ácido oxálico y por ende la generación de radicales hidroxilo. Un experimento similar se realizó tomando como referencia el catalizador compuesto. La remoción del contaminante prueba a pH inicial regulado fue de 0,59 mg y a pH sin regular fue de 0,21 mg; lo que representa un aumento del 80,95% en la generación de radicales hidroxilo, con respecto a la no regulación de pH.

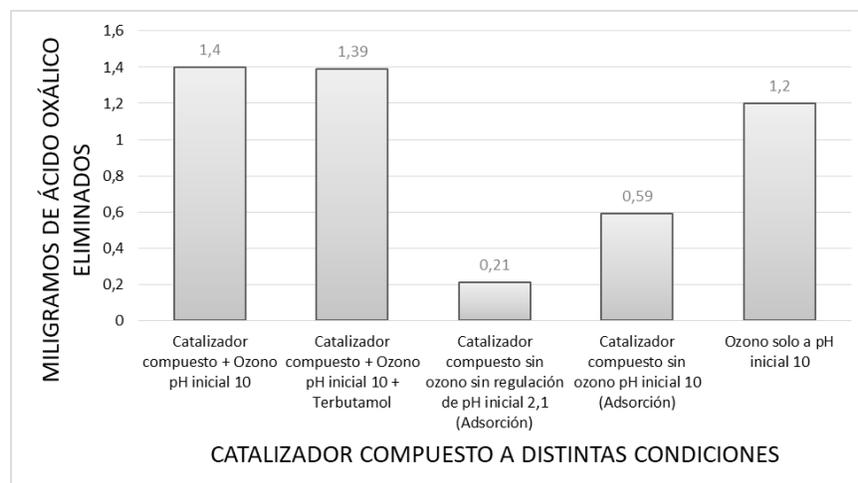


Figura 41. Miligramos de ácido oxálico eliminados. Relación catalizador compuesto (Carbón activado y polvo-cemento Portland (1:1))/ Ozono=2000. Tiempo de reacción 1 hora. 1 mg de ozono. Masa inicial de ácido oxálico 1000 mg. Volumen de reacción 500 ml.

Para evaluar la generación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador, se ejecutó un experimento de ozonación catalítica en presencia de terbutanol ( $K_{OH-Terbutanol} = 5.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  Elovitz and Von Gunten, 1999) a una concentración de 14.44 mM (relación molar 1:1 aproximadamente) y ácido oxálico (16 mM) ( $K_{OH-ácido\ oxálico} = 4.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ , Buxton et al. 1988). El resultado esperado por la concentración del *scavenger* y por la constante de velocidad de ambos, era que el terbutanol debía de reaccionar primero que el ácido oxálico, e interferir en su descomposición. Al cabo de una hora de reacción del ozono y el catalizador compuesto con el ácido oxálico, la remoción es prácticamente igual (1,39 mg) al mismo experimento sin terbutanol en solución (1,4 mg), esto demuestra que la unión de estos dos materiales catalíticos (carbón activado y cemento Portland) minimiza el efecto de los *scavenger* en solución, lo que aumenta la eficiencia del proceso, ya que estos compuestos *scavenger* (como los iones carbonato y bicarbonato) se presentan de manera casi natural en las aguas residuales y naturales. También muestra que en este tipo de sistema, el radical hidroxilo se genera principalmente en la superficie del catalizador y no tanto en el seno de la misma, puesto que la remoción es similar.

La superficie del catalizador, su pH, y el pH de la solución son los parámetros determinantes en los procesos de oxidación avanzada basados en ozono como lo exponen Nawrocki et al. (2010). Faria et al. (2008), Pereira et al. (2014). Esto representa una ventaja operativa para un futuro sistema de tratamiento de aguas residuales, que presente naturalmente sustancias *scavenger* del radical hidroxilo como los carbonatos, debido a que estas sustancias no tendrían un efecto significativo sobre la eficiencia de remoción, este efecto también fue evidenciado por Nawrocki et al. (2010). Kasprzyk et al. (2003).

Se intentó fabricar un catalizador compuesto sólido, pensando en facilitar la operación de separación del catalizador del agua residual tratada, en un proceso de oxidación catalítica. Para ello, se pensó en aprovechar las propiedades aglomerantes del cemento, utilizando el carbón activado en polvo como material de relleno. Se probaron varias dosificaciones de cemento y no fue posible formar una estructura sólida que posibilitara el trabajo con el catalizador. Por tal motivo, se optó por trabajar con ambos materiales por separado. El cemento se mezcló con agua destilada en una relación 2:1 y se dejó secar. El carbón activado se fijó a perlas de cristal de 10 mm de diámetro, siguiendo un proceso similar al de la película polimérica descrito por Marín et al. (2008). En la Figura 42 se presentan las perlas de vidrio limpias, con resina acrílica y carbón activado fijo en su superficie. Es evidente que el proceso de fijado del carbón

activado en polvo sobre la superficie de esferas de cristal, no afecta el área superficial ni la composición de la superficie del carbón, como lo que demuestra las imágenes de S.E.M (Figura 40B).



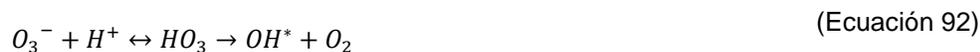
Figura 42. Perlas de vidrio, limpias, con resina y con el carbón activado fijo en su superficie. Fuente: Elaboración propia.

Para evaluar esta nueva configuración del catalizador (carbón activado en polvo, fijo en esferas de vidrio y Cemento Portland sólido), se ejecutaron dos experimentos finales por triplicado, formando una columna con cemento Portland sólido (pasta de cemento) y otra con el carbón fijo en las perlas de cristal. Se trataron 500 ml. de solución de ácido oxálico a una concentración de 2000 mg/L con un pH inicial de la solución de 1,96. Un ensayo se ejecutó dejando la solución de ácido oxálico durante 12 horas en pasta de cemento, hasta un pH final 11,99. Otro ensayo se realizó sin regular pH (pH inicial 1,96), ambos experimentos se oxidaron durante 5 minutos burbujando una corriente gaseosa de ozono de 5 gr/h.

La solución que estuvo en contacto con pasta de cemento Portland previamente (12 horas), presentó aproximadamente un 9.3% más de remoción con respecto a aquella que no lo estuvo (560 mg Vs 467 mg), es decir, se presentaron remociones globales de 56% y 46,7% para el tratamiento con ajuste de pH en pasta de cemento y sin ajuste en pasta de cemento respectivamente. Es importante anotar que las soluciones después del tratamiento se tornaron más ácidas que al inicio (4,53 y 1,95 respectivamente), esto sugiere que la reacción 89 de manera global, explica el proceso de oxidación avanzada de este compuesto a escala macro.

El mecanismo de generación de radicales hidroxilo basado en el pH del agua, presentado por Beltrán (2004) se ajusta bastante bien. El autor presenta básicamente dos mecanismos muy similares para las reacciones del ozono en solución, uno es el presentado por Staehelin, Hoigné y Buhler y el más aceptado actualmente el de Tomiyazu, Fukutomi y Gordon. En ambos mecanismos, la constante de velocidad del ozono con el pH de la solución es pequeña y del mismo orden de magnitud, (70 y 40  $M^{-1}s^{-1}$  respectivamente), según el autor, a pH menores de 12, el ozono se consume solo por reacciones directas y su régimen cinético está supeditado al tipo de sustancias por degradar. Generalmente, este régimen puede ser de velocidad lenta e intermedia, lo que implicaría tener presencia en el tiempo de ozono en solución. Lo hallado en los experimentos anteriores, fue que no se encontró ozono en solución en ningún tiempo (lo cual probaría un régimen cinético rápido o instantáneo). Esto tiene notables ventajas por una parte, un volumen de reacción más pequeño y por la otra, una resistencia a la difusión del ozono en solución mínima. Todo lo anterior probaría que estos dos tipos de catalizadores combinados ejercen una acción notable al modificar el régimen cinético de reacción del ozono, toda vez que lo evidenciado fue que en ausencia del catalizador (carbón activado-cemento Portland) sí fue posible encontrar ozono en solución, es decir régimen cinético lento.

El cemento Portland presenta un contenido aproximado de 2.51 % de óxido de hierro (Tabla 20), este compuesto se presenta en la forma iónica  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , lo que induce reacciones tipo Fenton con el ozono, de reconocida actividad generadora de radicales hidroxilo, Legube and Leitner (1999).



Esta puede ser la razón por la cual por un lado, no se encontró ozono en solución, y por el otro, que la combinación cemento Portland- carbón activado sea una mejora significativa para esta tecnología.

En este experimento fue posible evidenciar la generación de los radicales hidroxilos en la superficie del carbón activado, dado que a pH ácido (1,96) el mecanismo de generación por iones hidroxilo en el seno del líquido se minimiza, y en este caso, la remoción de ácido oxálico fue de 46,7%. Lo que indica que en el catalizador combinado (Carbón activado- cemento Portland, remoción del 56%), el mecanismo de generación de radicales hidroxilo mediado por la superficie de carbón activado, es más significativo que el mecanismo de iones hidroxilo en el seno de la solución.

En el caso del carbón activado básico (pH de su superficie 8.3), la presencia de grupos cromeno y pirrona es comprobada (Tovar, 2017); esto apoya la hipótesis de Pereira et al. (2014), que afirman que dichos grupos favorecen la generación de peróxido de hidrógeno, un reconocido agente iniciador de las reacciones en cadena tipo radical, lo que favorece la generación de radicales hidroxilo.

En consecuencia, de esta selección del catalizador se puede decir que la combinación del carbón activado y el cemento Portland, es más eficiente en generar mayor cantidad de radicales hidroxilo con respecto a cada compuesto por separado y al ozono sólo. Existe un efecto sinérgico al trabajar ambos materiales al tiempo, se detectaron concentraciones de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  (0.02 mg/L y 0,58 mg/L respectivamente), lo que permite inferir que posiblemente existe un mecanismo de reacción tipo Fenton involucrado, al igual que el mecanismo típico de ion hidroxido en la degradación del ozono en solución, que induce la generación de radicales hidroxilo (.OH).

El ácido oxálico por sus características recalcitrantes y su baja reactividad con el ozono, es un buen compuesto prueba para seguir en el tiempo la producción de radicales hidroxilo. La técnica de la película polimérica, es adecuada para fijar catalizadores sólidos en polvo sobre superficies inertes (vidrio por ejemplo), permitiendo trabajar sistemas heterogéneos que a su vez, simplifican el problema de la separación de fases posterior al tratamiento. Valores de pH básicos en solución, favorecen la generación de radicales hidroxilo, como también el carácter básico del carbón activado. La combinación del carbón activado (en una superficie fija) y la alcalinización previa en pasta de Cemento Portland, puede considerarse un nuevo sistema de oxidación avanzada, que en adelante nombraremos ozonación catalítica alcalina, que en principio representa ventajas técnicas y económicas para su implementación.

### 4.3 Pruebas de Tratabilidad

#### ➤ Cinética de Degradación del Meropenem

El Meropenem es un antibiótico carbapenémico de la familia de los antibióticos betalactámicos como la penicilina y la cefalosporina. Es un agente antibacteriano derivado de tienamicina que es más estable a la deshidropeptidasa renal que el Imipenem, por lo cual no necesita administrarse con un inhibidor de enzimas como la cilastatina. Dicho antibiótico se utiliza en el tratamiento de infecciones bacterianas, incluidas aquellas presentadas en pacientes con deficiencias en el sistema inmunológico.

En la Figura 43 se presenta la estructura química del Meropenem, donde aparece el anillo betalactámico característico, el cual le confiere sus calidades como antibiótico. Este anillo está formado, a su vez, por una amida tetracíclica, que lo hace vulnerable a ataques químicos por la tensión angular de la estructura.

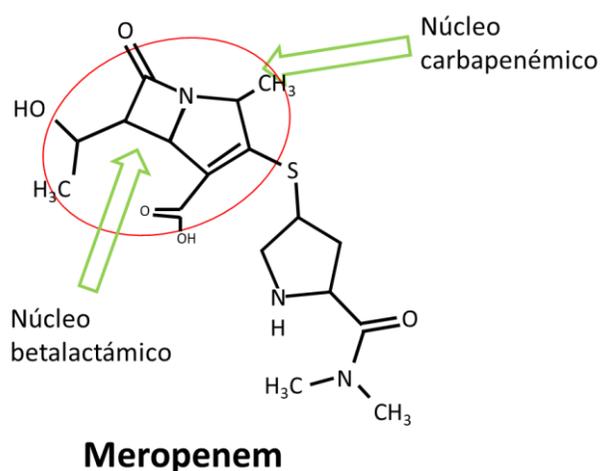


Figura 43. Estructura Química del Meropenem. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 21 se presentan las características físicas y químicas del Meropenem.

Tabla 21. Propiedades Físicas y Químicas del Meropenem. Fuente: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/meropenem#section=Isomeric-SMILES>

CARACTERÍSTICA	VALOR
Número C.A.S	96036-03-2
Peso molecular	383.46 gr/mol
Fórmula Química	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
Fórmula SMILES	[H][C@]1([C@@H](C)O)C(=O)N2C(C(O)=O)=C(S[C@@H]3CN[C@@H](C3)C(=O)N(C)C)[C@H](C)[C@]12[H]
Nombre IUPAC	(4R,5S,6S)-3-[(3S,5S)-5-(dimetilcarbamoil)pirrolidin-3-il]sulfanil]-6-[(1R)-1-hidroietil]-4-metil-7-oxo-1-azabicyclo[3.2.0]hept-2-ene-2-acido carboxílico
Solubilidad en agua	5.63 mg/mL
pKa (ácido más fuerte)	3.47
pKa (base más fuerte)	9.39
Número de hidrógenos que acepta	6

CARACTERÍSTICA	VALOR
Número de hidrógenos que dona	3
Área superficial polar	110.18 Å <sup>2</sup>
Número de enlaces rotables	5
Refractividad	97.89 m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Polarizabilidad	39.29 Å <sup>3</sup>
Número de anillos	3
Log K <sub>ow</sub>	-1.25

En este trabajo de investigación, se utilizaron ampollas de Meropenem de 1 gr de Meropenem anhidro marca Farmioni, cuya composición presentada por el fabricante es de 1000 mg de Meropenem anhidro, 90,8 mg de sodio (Na)/gramos de Meropenem anhidro.

Luego de realizar varios ensayos preliminares, para intentar la implementación del sistema de oxidación propuesto con un agua residual sintética contaminada con Meropenem, se encontró que dicha agua no tenía presencia del antibiótico al cabo de 24 horas de contacto con pasta de cemento Portland. Este tiempo de contacto se determinó en ensayos preliminares los cuales buscaban el mejor tiempo y el valor de pH, para el buen desempeño del sistema de oxidación. En ello se encontró que un pH mayor o igual a 10 es adecuado para mejorar la producción de radicales hidroxilo.

El Meropenem presenta dos (2) constantes de disociación ácida (Ka), pKa1=3.47 y pKa2= 9.39, eso significa que para el pH que normalmente tiene el Meropenem en una agua residual (pH entre 5-9), se encuentra en equilibrio de su primera disociación ácida (pKa1=3.47) (ver Figura 44). Para un pH mayor a 9, como el que se tiene en el sistema de oxidación propuesto (pH ≥10), el Meropenem sufre una segunda disociación (ver Figura 45).

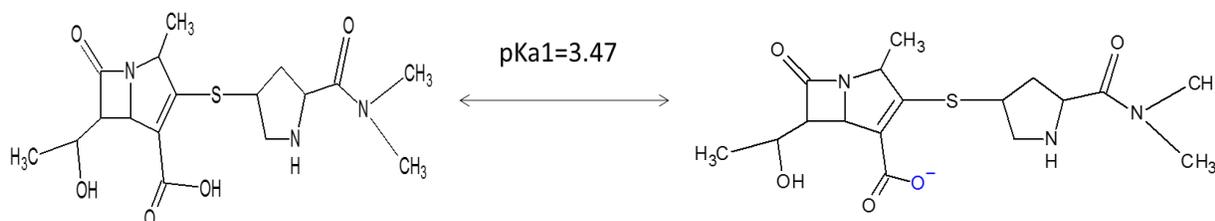


Figura 44. Primera disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración Propia.

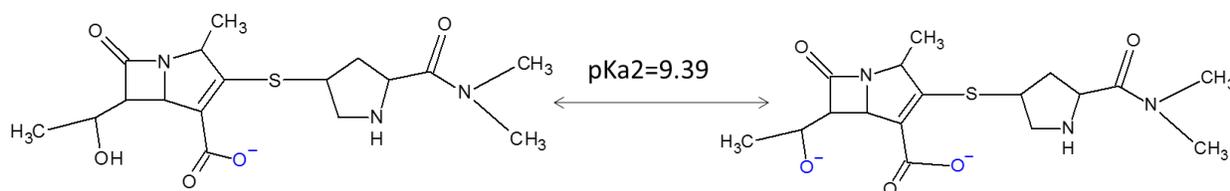


Figura 45. Segunda disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración Propia.

No obstante, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, al encontrarse perturbado el sistema por un pH mayor al del Pka, este tenderá a restablecer un nuevo equilibrio, lo cual quiere decir que es muy

probable que el equilibrio esté en mayor proporción hacia la derecha. Por lo tanto, en el subsistema de acondicionamiento de pH (alcalinización en pasta de cemento), las reacciones que tienen lugar son

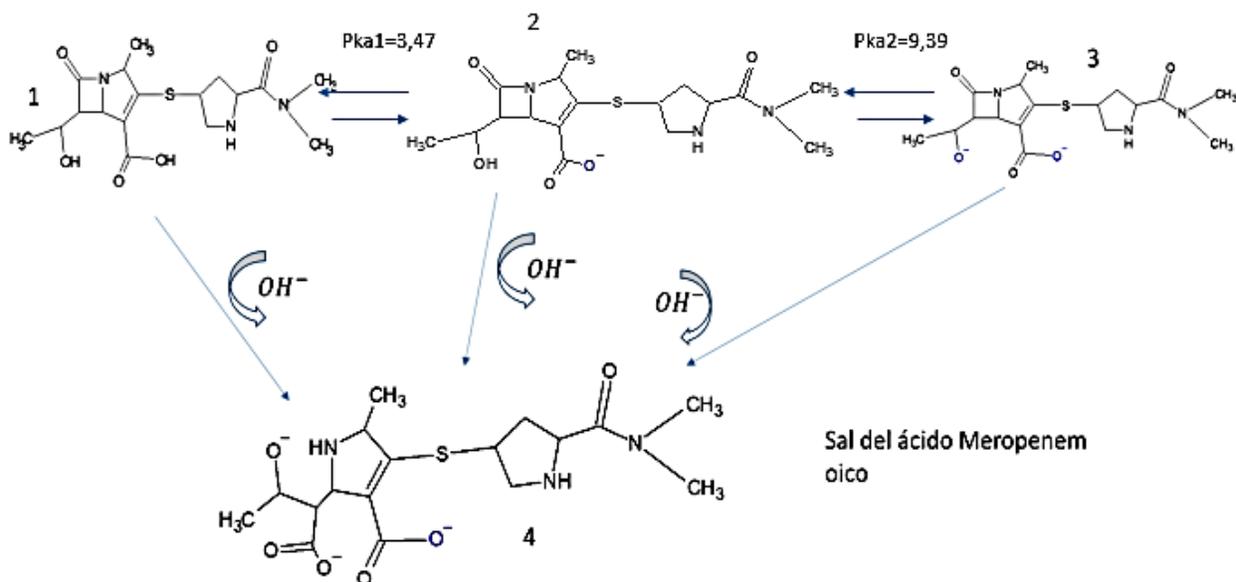


Figura 46. Reacciones de descomposición del Meropenem en pasta de cemento. Fuente: Elaboración Propia.

La degradación del Meropenem se da básicamente, por el mecanismo de descomposición de hidrólisis básica. A través de este mecanismo, se pudo eliminar una concentración de Meropenem (6 mg/L), en 24 horas de acondicionamiento de pH en pasta de cemento. La concentración inicial de Meropenem propuesta en el agua residual sintética (6 mg/L), se seleccionó según el trabajo propuesto por Alexy et al. (2004) que trabajó con un antibiótico similar, el Imipenem, a una concentración de 3,47 mg/L. El valor de 6 mg/l se seleccionó como un valor característico que permitía su cuantificación en el tiempo por absorción UV-Vis a 298 nm, de acuerdo con lo presentado por Méndez et al. (2003).

En la Figura 47, se presenta el espectro de absorción UV-Vis del agua residual sintética formada por carbonato de sodio (500 mg/L), 100 mg/L de caolín (sólidos suspendidos) y 6 mg/L de Meropenem. Aquí se puede observar el pico de absorción UV-Vis característico a 298 nm, del grupo betalactámico como lo presenta Méndez et al. (2003), para un agua que no ha sufrido acondicionamiento de  $pH \geq 10$  en pasta de cemento. Este pico de absorción (298 nm, curva azul), desaparece a medida que ocurre el acondicionamiento de pH en pasta de cemento (287 nm, curva roja), lo cual hace que el Meropenem cambie su estructura y como se verá más adelante, influye directamente en su acción antibiótica.

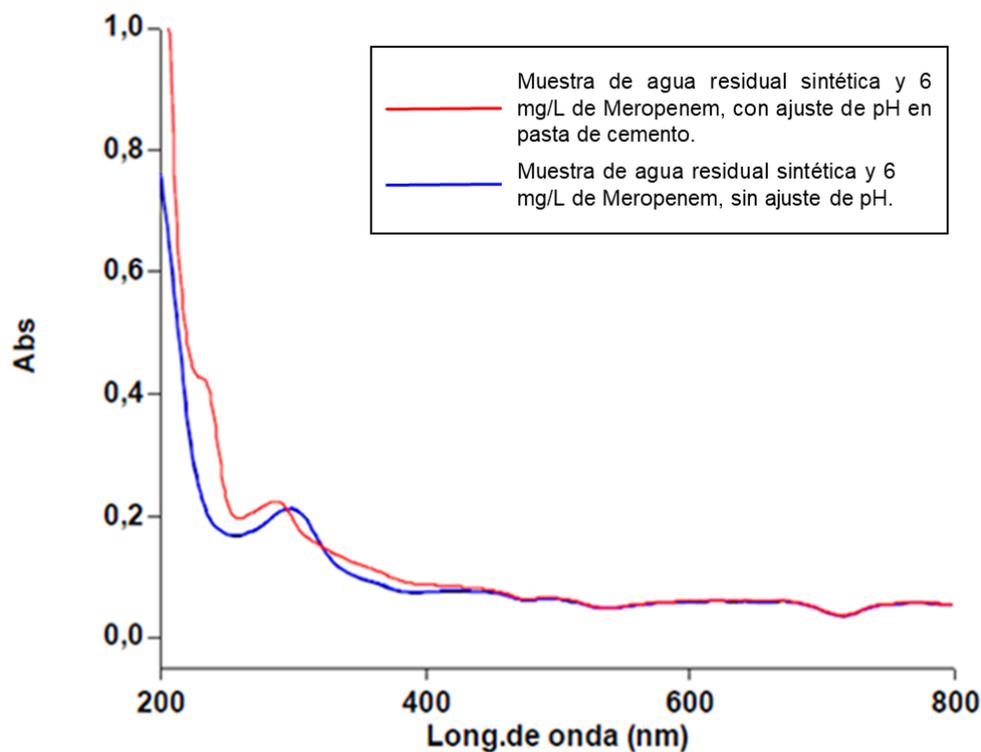


Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis de agua residual sintética (agua de red, carbonato de sodio y caolín), con ajuste y sin él, de pH con pasta de cemento y 6 mg/L. Fuente: Elaboración propia.

Desde la Termodinámica, es posible inferir un mecanismo de descomposición del Meropenem en pasta de cemento Portland; debido a que la energía libre de Gibbs, permite conocer la energía potencial química de la que dispone un sistema para realizar un “trabajo químico”. El conocimiento de esta energía para un sistema reactivo determinado, permite seleccionar la ruta degradativa por donde se puede dar de forma espontánea ( $\Delta G$  negativo).

Para calcular el cambio en la energía de Gibbs de reacción, se hará uso de la ecuación nueve (9), presentada en la sección 2.4.1.

$$G_{sistema} = \sum_i v_i * \mu_i \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde  $\mu_i$ , es el potencial químico de cada compuesto  $i$  en la reacción y  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico para los productos y los reactivos ( $i$ ); se asume positivo para productos y negativos reactivos. (Valsaraj, 2009).

El potencial químico de cada compuesto  $i$  está definido como:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln X_i \quad (\text{Ecuación 97})$$

Para soluciones ideales (diluidas)

$\mu_{i0}$  = potencial químico de una sustancia pura, kJ/mol, es igual a la energía libre de Gibbs estándar de formación.

R= Constante universal de los gases, 1,987207 [Cal/mol K]

T= Temperatura de la reacción, K (grados Kelvin)

$X_i$ = fracción molar del compuesto i en solución.

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs de reacción, se debe tener en cuenta que la reacción que tiene lugar es una sustitución nucleofílica, en donde se intercambian átomos en distintas posiciones. No obstante, el reactivo es la molécula de Meropenem antes de la hidrólisis y el producto es la molécula hidrolizada. Se supondrá que las moles de Meropenem hidrolizado presente en la solución, corresponden a las mismas del Meropenem neutro y se tratará como una sustancia pura. Base de cálculo: un (1) litro de agua residual sintética.

Masa de Meropenem = 6 mg

P.M del Meropenem = 383.46 gr/mol

Moles de Meropenem = 1.565E-05 moles

Moles de  $OH^-$  = 1E-04

Moles totales = 1.1565E-04

$X_{Meropenem,-1,-2} = 0.1353$

$X_{OH^-} = 0.8647$

La temperatura de la reacción 25°C, R la constante de los gases, 1,987207 [cal/mol K]

#### Para los reactivos

Por lo tanto, el potencial químico de cada compuesto reactivo es:

$\mu_{mero} = -95.8 = -401,1$  kJ/mol (Anexo C), (Meropenem neutro).

$\mu_{mero}^{-1} = -86.6 = -361,32$  kJ/mol (Anexo C), (Meropenem pKa1).

$\mu_{mero}^{-2} = -76.8 = -321,55$  kJ/mol (Anexo C), (Meropenem pKa2)

#### Para los productos.

Moles de sal de Meropenem = 1.565E-05

$\mu_{sal\ de\ mero} = -85.6 = -358.39$  kJ/mol (Anexo C).

Por lo tanto, aplicando la ecuación nueve (9), la energía libre de Gibbs para las reacciones posibles se presenta en la Tabla 22.

Tabla 22. Energía libre de Gibbs de reacción para las reacciones posibles (ver Figura 48).

Reacción	$\Delta\mu_i$ kJ/mol	Energía Libre de Gibbs de reacción $\Delta G_{rxn}$ kJ/mol
1-2 Figura 53	38.31	
2-3 Figura 53	40.82	
1-3 Figura 53	79.55	
1-4 Figura 53	-	41.11
2-4 Figura 53	-	2.81
3-4 Figura 53	-	-38,02

Significa esto que desde el punto de vista termodinámico, el orden de las reacciones es 1-2-3-4, tal como se muestra en la Figura 48.

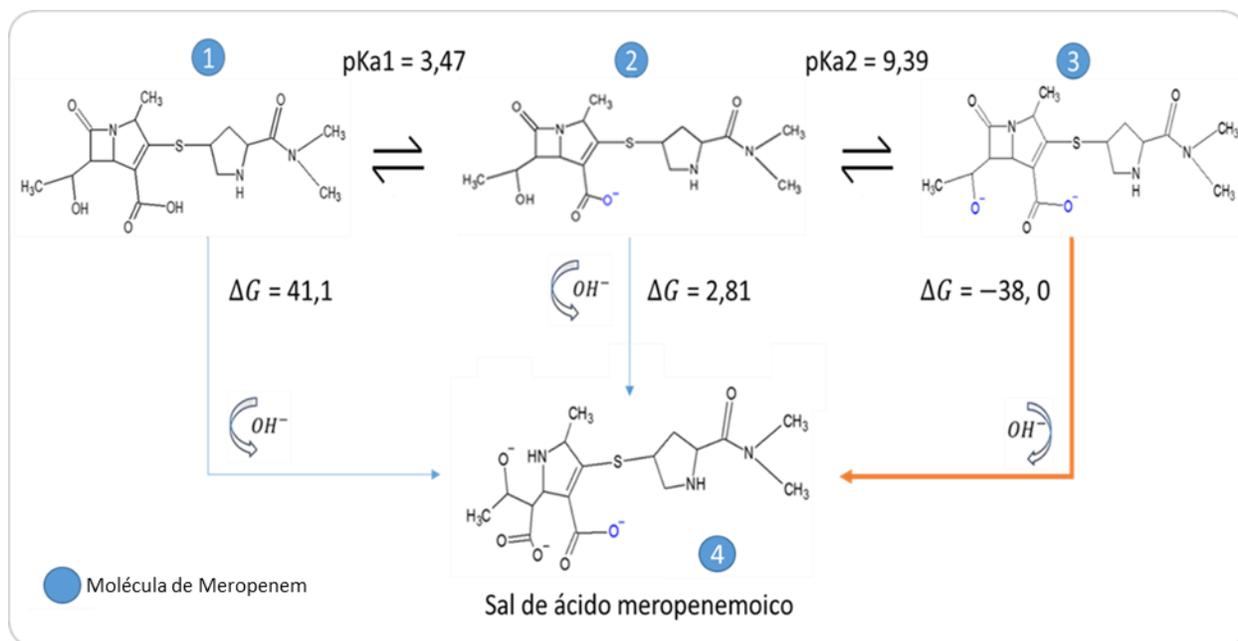


Figura 48. Orden de las reacciones en el sistema de alcalinización. Fuente: Elaboración propia.

Desde el punto de vista de la termodinámica, el sistema es espontáneo cuando el Meropenem reacciona y se ioniza completamente (en su segundo  $pK_{a2}$ ), allí el sistema pasa de manera espontánea (energía libre de Gibbs negativa) a la forma de sal de Meropenem, mediante una hidrólisis básica (sustitución nucleofílica), a través de la ruptura del núcleo carbapenémico (Figura 49).

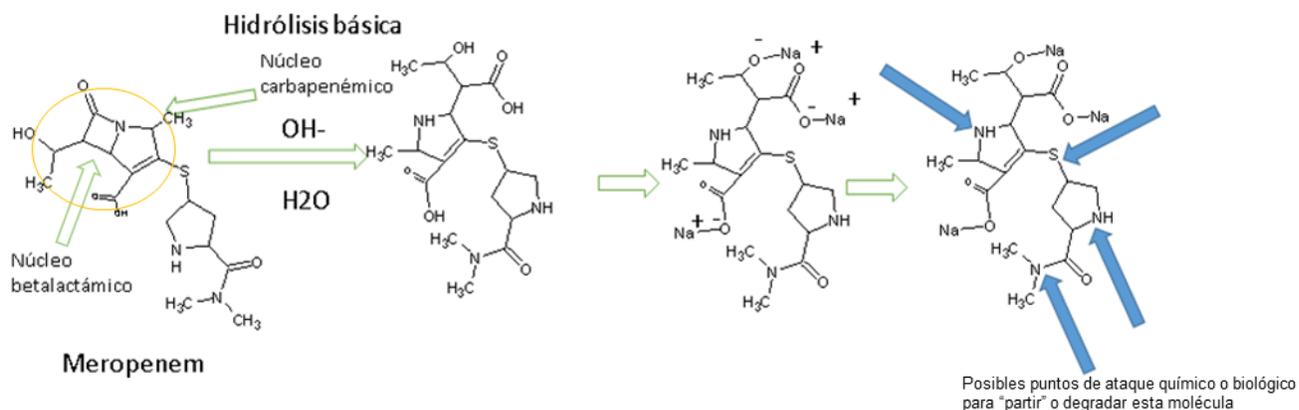


Figura 49. Mecanismo de ruptura del núcleo betalactámico por hidrólisis básica. Fuente: Elaboración propia.

La hidrólisis realmente toma lugar, en dos (2) hasta tres (3) pasos (Figura 50), donde en este caso, debido al pH del agua residual (pH entre 5 y 9 por norma), la molécula de Meropenem está en la forma disociada ( $Pka_1=3.47$ ).

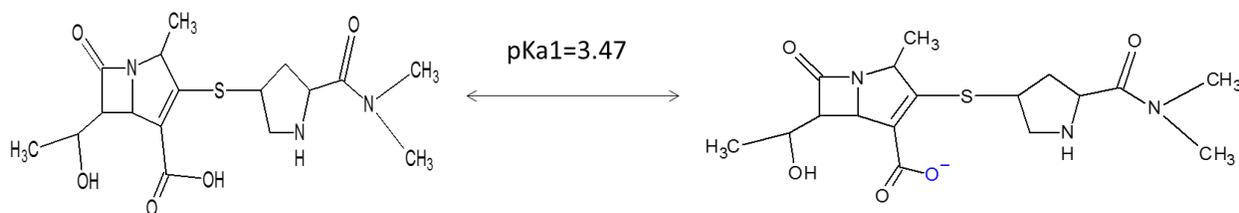
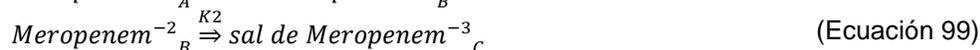


Figura 50. Primera disociación del Meropenem. Fuente: Elaboración propia.

Si el pH del agua estuviera en el mismo valor del PKa1 (3.47), la concentración de ambas especies en solución sería del 50%; sin embargo, como es mayor, también lo es la presencia de la molécula de Meropenem con un protón (H<sup>+</sup>) menos (Figura 50).

La cinética de desaparición del Meropenem como molécula, para transformarse en un tipo de sal de Meropenem por la reacción de hidrólisis básica es la siguiente



Por lo tanto la velocidad de desaparición de A es:

$$-\frac{dA}{dt} = K_1 C_A^n - K_{-1} C_B^m \quad (\text{Ecuación 100})$$

Donde n y m son los órdenes cinéticos de los compuestos A y B, respectivamente. No obstante, lo demostrado en esta investigación fue que el orden cinético para el Meropenem fue de n=1, similar al resultado encontrado Zhang et al. (2015). Por consiguiente, el orden cinético del compuesto B se supondrá también de orden uno (1).

La ecuación de velocidad para B, teniendo en cuenta la aparición y la desaparición del compuesto, además, suponiendo que el compuesto B alcanza el estado estable, es decir  $\frac{dB}{dt} = 0$ , es:

$$\frac{dB}{dt} = K_1 C_A - (K_{-1} + K_2) C_B = 0 \quad (\text{Ecuación 101})$$

Al despejar de aquí la concentración de B y llevárla a la ecuación 100, para tener todos los términos en función de compuestos conocidos, se tiene:

$$-\frac{dA}{dt} = \left( \frac{K_1 * K_2}{K_{-1} + K_2} \right) * C_A \quad (\text{Ecuación 102})$$

Donde A es la concentración de Meropenem con la primera disociación.

Conocer cada una de estas constantes cinéticas es difícil, dada la naturaleza del sistema (mezcla compleja de otros compuestos adicionales al Meropenem). Por tal razón, se calculó una constante cinética empírica que engloba cada una de estas constantes particulares.

$$-\frac{dA}{dt} = K_{obs1} * C_A \quad (\text{Ecuación 103})$$

$$K_{obs} = \left( \frac{K_1 * K_2}{K_{-1} + K_2} \right) \quad (\text{Ecuación 104})$$

Esta constante observada (Kobs) se corrige por cambios en la temperatura con la ecuación de Arrhenius

$$K_{obs1} = K_{obs.} * e^{\left( \frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (\text{Ecuación 105})$$

La ecuación 106 también se conoce como factor de frecuencia S<sup>-1</sup>, dependiendo de la temperatura y la energía de activación.

$-E_a = \text{Energía de activación}$   
 Término cinético particular de la reacción [cal/mol].

(Ecuación 106)

T = Temperatura de reacción, K (grados Kelvin)

En la Figura 51, se presenta la cinética de orden uno para la desaparición de la molécula de Meropenem. De acuerdo con dicha Figura, el Meropenem desaparece totalmente (A una concentración que ya no es medible con las técnicas instrumentales disponibles en esta investigación) aproximadamente en 701.53 segundos (21.7 minutos). El subsistema de acondicionamiento de pH está conformado por una relación agua: pasta de cemento, 1:10 y el tiempo de residencia mínimo del agua en el sistema, para alcanzar los valores necesarios de pH ( $\geq 10$ ) es de 24 horas. Verma y Kumar (2014), degradaron Meropenem en un sistema UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y alcanzaron remociones del 98,9% de Meropenem en una (1) hora aproximadamente, a una concentración de 500 mg/L, No obstante, la hidrólisis básica es más eficiente en el consumo de energía y, por lo tanto, más económica que la propuesta hecha por los autores.

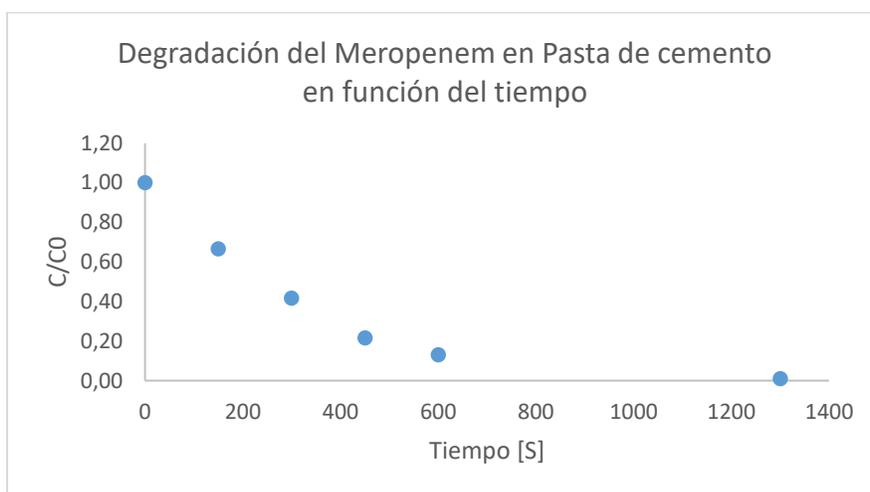


Figura 51. Degradación de la molécula de Meropenem en pasta de cemento en el tiempo.  $C_0 = 6 \text{ mg/L}$ .

Fuente: Elaboración propia.

Es difícil seguir el mecanismo cinético, si no se cuenta con herramientas de análisis químico como la cromatografía líquida de alto desempeño acoplada a masas (HPLC-MS), aunque a través de la absorción electromagnética en ultravioleta-visible de una muestra de agua sintética, dopada con el compuesto de interés (en este caso Meropenem), se puede observar a través del tiempo, el cambio del pico característico de máxima absorción, que en el caso del Meropenem es de 298 nm, además, evidenciar y dilucidar con información secundaria los posibles productos de formación generados en la oxidación del compuesto.

Al efectuarse la hidrólisis en medio básico, se rompe como primer paso el anillo betalactámico, debido a su inestabilidad angular (tensión angular), se forma así un tipo de ácido análogo al ácido peniciloico (meropenemoico), que reacciona hasta formar una sal de Meropenem. Hrabák et al. (2011) demostró, mediante análisis instrumental (HPLC-MS), que cuando esta hidrólisis se efectúa con hidróxido de sodio (NaOH), se produce al final una sal trisódica de Meropenem (Figura 52D).

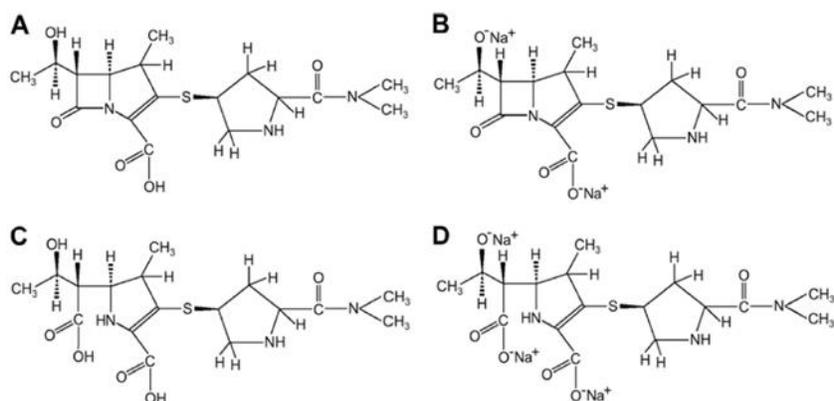


Figura 52. Estructura química del Meropenem y de los compuestos formados en la hidrólisis básica. Tomada de Hrabák et al. (2011).

De acuerdo con Hrabák et al. (2011) a pH por encima de 6.8, se observa una rápida conversión de las moléculas de Meropenem a sales di y trisódicas. Aseguran los autores que este mecanismo es similar al ejercido por la enzima carbapenemasa excretada por los microorganismos para degradar este antibiótico. En la Figura 53A se observa el espectro de masas para la molécula de Meropenem (382.975 m/z) y sus sales de sodio (405.193 m/z y 427.428 m/z). En la Figura 53B se observa el espectro de masas para la molécula de Meropenem con su anillo amida roto (401.072 m/z) y sus sales de sodio (423.282 m/z, 445.583 m/z, 467.839 m/z). Dicho corrimiento es debido, muy probablemente, tanto a las sales de Meropenem formadas como a la alcalinidad. A partir de la teoría de absorción ultravioleta-visible, un desplazamiento batocrómico (La absorción del cromóforo se desplaza hacia mayores longitudes de onda) es ejercido por un auxocromo el cual sustituye el cromóforo principal, en este caso por la alcalinidad (representada por los iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) y/o las sales sódicas del Meropenem.

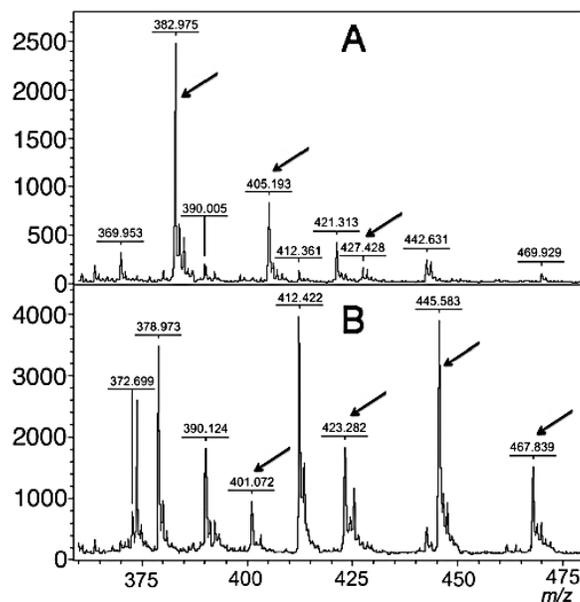


Figura 53. Espectro de masas del Meropenem (A) y de las sales sódicas y el meropenem con el anillo amida abierto (B). Tomado de Hrabák et al. (2011).

Estas sales sódicas de Meropenem, tienen carácter ácido, tal como se evidencia en el cambio de pH de la solución de agua desionizada y 6 mg/L de Meropenem (Tabla 23), su valor de pH pasa de 8.14 a 4.94; lo mismo ocurre con agua destilada y NaOH (pH inicial 11.03) al disolverse el Meropenem y obtener una concentración teórica de 6 mg/L, su pH cambia a 10.97. Esto significa que, al término de 24 horas de adecuación del agua residual en pasta de cemento, la concentración de Meropenem como molécula es cero. Además, el análisis de inhibición de actividad antimicrobiana mostró que el agua en esa fase del proceso, no inhibía la acción de los microorganismos prueba (*Staphylococcus aureus* y *E. Coli*), lo que indica que la hidrólisis básica es suficiente para desactivar la actividad antimicrobiana del antibiótico Meropenem.

Tabla 23. Diferentes tipos de agua con presencia o ausencia de Meropenem (6 mg/L) y sus valores de absorbancia a distintas longitudes de onda. Fuente: Elaboración propia.

Tipos de agua	ABS. 203 nm/cm <sup>-1</sup>	ABS. 286 nm/cm <sup>-1</sup>	ABS. 298 nm/cm <sup>-1</sup>	ABS. 254 nm/cm <sup>-1</sup>	ABS. 436 nm/cm <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub>	pH	CONDUCTIVIDAD μS/cm
Agua desionizada	0,1782	0.0934	0,0909	0,1017	0,0735	1,38	8,14	3,94
Agua desionizada+Meropenem	0,3983	0.2204	0,2432	0,1482	0,0733	2,02	4,94	6,12
Agua desionizada + NaOH	1,5206	0.0944	0,0922	0,1032	0,0736	1,40	11,03	534
Agua desionizada +NaOH+ MEROPENEM	1,5362	0.1522	0,1947	0,1427	0,0755	1,89	10,97	430
Agua desionizada +NaOH+ MEROPENEM OXIDADA 10 MIN	2,6813	0.1202	0,112	0,1602	0,0794	2,02	9,61	415
Agua desionizada + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,1642	0.0941	0,0918	0,1036	0,0732	1,42	11,2	398
Agua desionizada + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + MEROPENEM	2,3815	0.1986	0,224	0,1466	0,0745	1,97	11	1971
Agua desionizada +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + MEROPENEM OXIDADA 10 MIN	2,982	0.1386	0,1236	0,2014	0,0854	2,36	10,96	1959
Agua desionizada + OXALICO 62,53 mg/L	0.4627	0.1135	0,0996	0,1399	0,0725	3,90	2,35	197.9
Agua desionizada + OXALICO 62,53 mg/L oxidado 10 min	0.4674	0.1283	0.1127	0.1500	0.0786	1.91		
Solución 62.5 mg/l Meropenem en agua desionizada	0.9692	0.1364	0.9991	0.48	0,0724	6,62	4,64	25

Esta desactivación del anillo betalactámico, fue evidenciado en el trabajo de García y Paredes (2010), en donde inactivaron una solución inyectable de Ampicilina, un tipo de antibiótico betalactámico como el Meropenem. Las autoras encontraron que la hidrólisis básica fue uno de los métodos más efectivos para desactivar la acción antibiótica de ese compuesto. Al realizar el análisis del espectro de absorción UV-Vis de la solución de Meropenem en agua desionizada (longitud de onda  $\lambda=298$  nm), se encontró que la absorbancia de la solución disminuyó en un 19.94% con el solo hecho de ajustar el pH con NaOH, ello significa una disminución igual en la concentración de Meropenem, en solo 10 minutos. Según la Tabla 23, existe un cambio en la conductividad de la muestra de agua desionizada no solo antes sino después de la disolución del Meropenem (6 mg/L), (pasando de 3.94 a 6.12 μS/cm) lo que muestra una ionización de la molécula, generada por el pH original del agua (8.14), así lo sugiere Hrabák et al. (2011). En la Figura 54 se muestran los espectros de absorción ultravioleta-visible de las soluciones preparadas en agua

desionizada y en la Figura 55 se observan los espectros de absorción ultravioleta-visible de las soluciones preparadas en agua sintética.

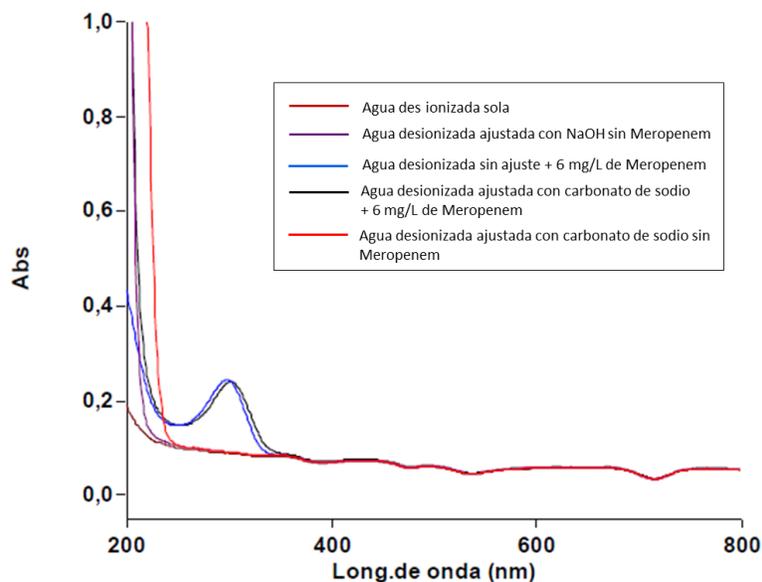


Figura 54. Espectro del agua desionizada ajustada con carbonato de sodio, Hidróxido de sodio (NaOH) contaminada y sin contaminar con 6 mg/L de Meropenem. Fuente: Elaboración propia

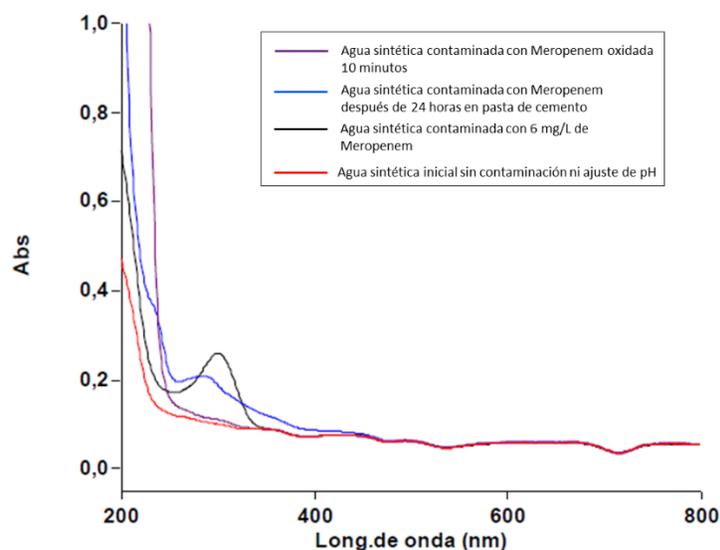


Figura 55. Espectro del agua sintética, contaminada y sin contaminar con 6 mg/L de Meropenem. Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en las Figuras 54 y 55, los espectros de absorción UV-Vis tanto para el agua desionizada ajustada con carbonato de sodio, como para el agua sintética oxidada 10 minutos, son muy parecidos; lo que en principio puede indicar que uno de los subproductos de la oxidación es el ion carbonato. El mayor pico de absorción se dio alrededor de los 203 nm, lo que señala, posiblemente, la presencia de carbonatos y de ácidos carboxílicos (agua sintética oxidada 10 minutos) que aumentan, como

se evidencia en el valor de absorbancia a 203 nm para el agua desionizada sin oxidar y oxidada (ver Tabla 23). El argumento para decir que probablemente este aumento en la absorbancia se dé también por un aumento en la concentración de los ácidos carboxílicos producto de la oxidación, es por el valor del espectro de absorción UV-Vis que presenta una solución de ácido oxálico (62.53 mg/L),  $0.4627 \text{ cm}^{-1}$  (203 nm), mientras que el agua desionizada registra solo un valor  $0.1782 \text{ cm}^{-1}$ .

En el análisis del espectro de absorción ( $\lambda=298 \text{ nm}$ ) para el agua sintética contaminada con Meropenem, (6mg/L) con pH ajustado en pasta de cemento Portland (Figura 55, curva azul), existe otro corrimiento del pico de absorción inicial diferente al presentado en el agua desionizada; en este caso dicho corrimiento se da a la izquierda del pico original (298 nm), lo cual indica un desplazamiento hipsocrómico del cromóforo, que se atribuye en este caso por ser un agua sintética, no solamente a la alcalinidad y a las sales sódicas formadas, sino también a los iones de calcio y magnesio principalmente que lixivian de la pasta de cemento.

#### ➤ Cinética de Degradación de la Sal de Meropenem

Como se observa en la Figura 56, el pico característico que persiste luego del acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$  (287 nm), desaparece completamente después de 20 minutos de oxidación con ozono (curva morada). Lo único que persiste al cabo de este tiempo es una abundante absorción a valores de absorbancia menores de 250 nm. De acuerdo con las autoras Szabo and Tuhkanen (2016), los compuestos inorgánicos absorben a longitudes de onda menores de 230 nm. Para tratar de conocer qué tipo de sustancias existen en solución luego de la oxidación con ozono en el sistema propuesto, se prepararon soluciones de carbonato de sodio en agua destilada, debido a que en el sistema de tratamiento propuesto a  $\text{pH} \geq 10$ , el  $\text{CO}_2$  producido por la mineralización producto de la oxidación con radical hidroxilo, reacciona con los iones hidroxilo y produce carbonatos a través de la reacción (Ecuación 107).



En la Figura 57 se presenta el espectro de absorción del carbonato de sodio.

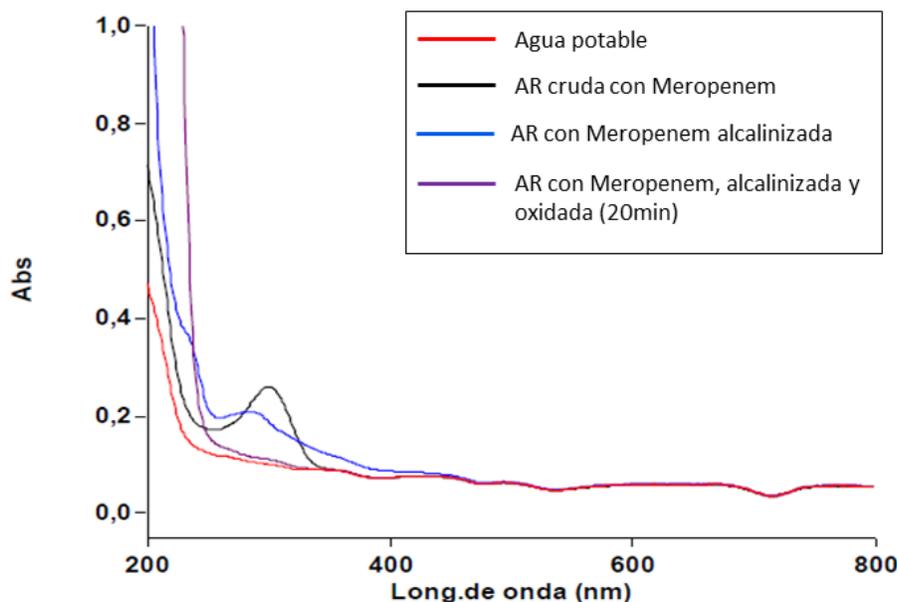


Figura 56. Espectro de absorción UV-Vis de una muestra de agua sintética contaminada con 6 mg/L de Meropenem antes del ajuste de pH (curva negra), acondicionada en pasta de cemento (Curva azul) y oxidada veinte (20) minutos (curva morada). Fuente: Elaboración propia.

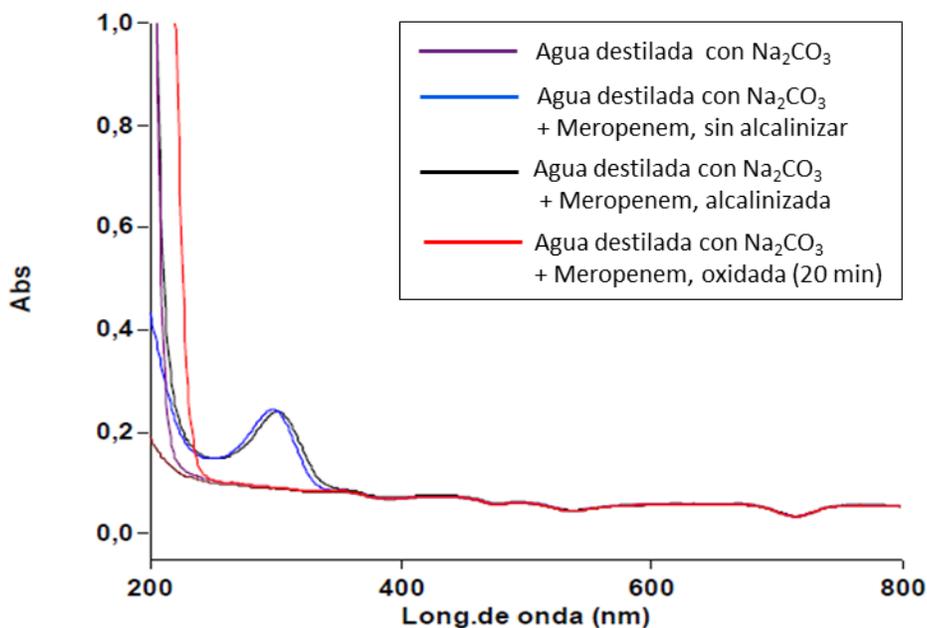


Figura 57. Espectro de absorción del agua destilada y agua destilada con carbonato de sodio. Fuente: Elaboración propia.

El espectro de la Figura 57, muestra el carbonato de sodio en agua destilada (curva morada) y la curva roja muestra el espectro de un agua sintética contaminada con Meropenem y oxidada durante 20 minutos. Se evidencia un corrimiento del espectro de absorción de la muestra oxidada, hacia la derecha con respecto a la muestra con carbonatos. Este corrimiento refleja la presencia de otros iones diferentes al carbonato, pero que igualmente absorben por debajo del valor de 230 nm para compuestos inorgánicos.

Para confirmar la presencia de iones sulfato y amonio, producto de una posible mineralización de la molécula de Meropenem, se preparó una solución en agua destilada con sulfato de amonio, debido a que la molécula de Meropenem presenta en su estructura química iones azufre (S) y nitrógeno (N) (ver Figura 58).

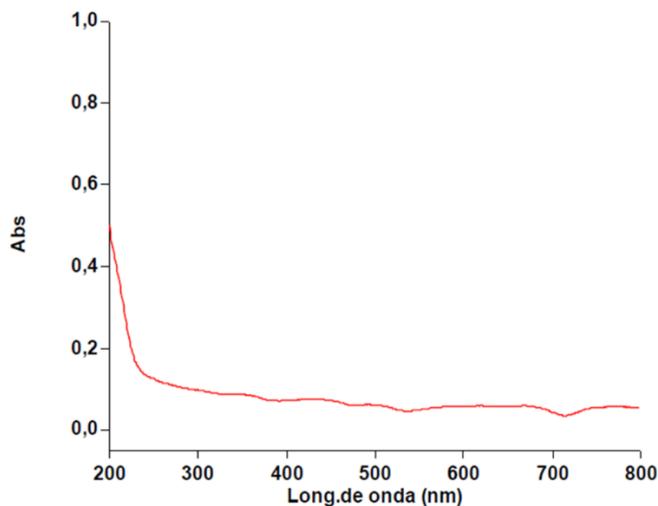
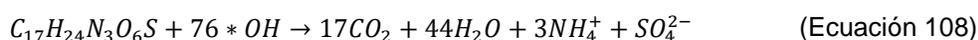
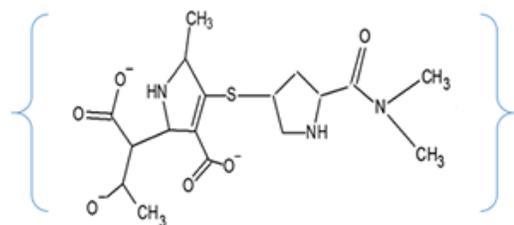


Figura 58. Espectro de absorción del sulfato de amonio. Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en la Figura 58, el espectro que presenta el sulfato de amino en solución, está incluido dentro del espectro observado en la Figura 57 (curva roja), lo que significa que probablemente los iones carbonato, sulfato y amonio, se generan en la mineralización de las sales de Meropenem cuando se oxida con el radical hidroxilo. Por lo tanto, la ecuación estequiométrica general para la oxidación propuesta de las sales de Meropenem es:



Esta ecuación está sustentada no solo en la evidencia de los espectros de absorción UV-Vis, sino también en la disminución de pH que sufre la muestra de agua oxidada con ozono; debido a la reacción de los iones  $OH^-$  con el dióxido de carbono para formar iones carbonato (Ecuación 108). Todo lo anterior permite asegurar, que a partir del acondicionamiento del  $pH \geq 10$  durante 24 horas en pasta de cemento, desaparece la molécula de Meropenem y se forman sus sales; por tanto el seguimiento a la degradación se hará al pico máximo de absorción de estas sales (287 nm).

Para el cálculo del porcentaje de degradación de las sales de Meropenem, por el mecanismo de oxidación mediante el radical hidroxilo (más adelante se demostrará que este es el agente oxidante principal), se realizó un (1) experimento con agua sintética a una concentración inicial de Meropenem de 6 mg/L (15,65  $\mu$ M) con pH ajustado en pasta de cemento durante 24 horas. Esta solución se oxida en el sistema de tratamiento planteado, tomando muestras cada cierto intervalo de tiempo para analizar la absorción y DQO. Los datos obtenidos se presentan en la Figura 59.

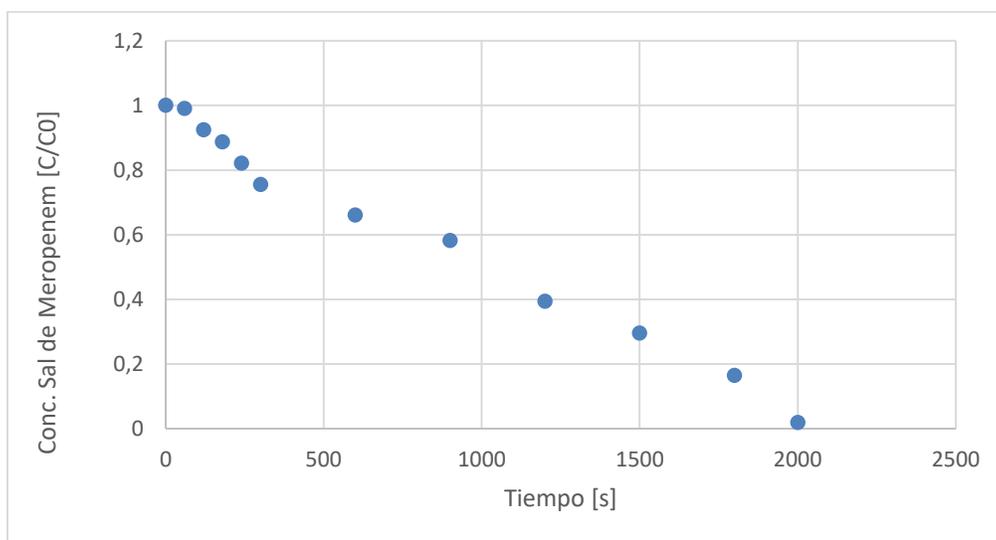


Figura 59. Degradación de la sal de Meropenem en el tiempo. Fuente: Elaboración propia.

En términos de DQO, la desaparición de las sales de Meropenem ocurre aproximadamente a los 33 minutos; ese tiempo se calculó con base en el valor de DQO del agua sintética ajustada con pasta de

cemento y sin Meropenem (DQO referencia 19 mg/L), a partir de los treinta (33) minutos, la DQO de la muestra se mantiene aproximadamente constante. El valor de pH presenta una tendencia a disminuir, lo que sugiere la reacción del dióxido de carbono con los iones  $\text{OH}^-$ .

Analizando los datos de desaparición de la concentración molar de las sales de Meropenem, se determinó mediante el método integral que estos datos seguían una cinética de desaparición de orden uno ( $R^2$  0.9892).

$$\frac{dC_{\text{salmero}}}{dt} = -K C_{\text{salmero}} \quad (\text{Ecuación 109})$$

$$K = -K_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 110})$$

Constante de velocidad. (Ecuación de Arrhenius)

$$\frac{dC_{\text{Mero}}}{dt} = -K_0 C_{\text{salmero}} * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 111})$$

La ecuación 111 permite calcular la desaparición de la sal de Meropenem a  $24^\circ\text{C}$ , el valor de la constante de velocidad (K) es de  $0.0006 \text{ S}^{-1}$ . El valor de K puede calcularse para cualquier temperatura con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 110).

La mineralización de la sal de Meropenem se evidenció con la prueba de DQO realizada al agua sintética con sal de Meropenem en el tiempo. De acuerdo con los resultados obtenidos (ver Tabla C1 en Anexo C), la remoción total de materia orgánica debida a las sales de Meropenem se evidenció, mas o menos a los 30 minutos de oxidación, dado que la DQO del agua sintética sin Meropenem y con pH ajustado se cuantificó, aproximadamente, en 19 mg/L.

En la degradación alcalina del Meropenem, Méndez et al. (2008), realizaron la caracterización del producto generado en la hidrólisis básica. Mediante análisis de HPLC de muestras alcalinas, (solución de NaOH 0.1N) obteniendo los siguiente cromatogramas (Figura 60)

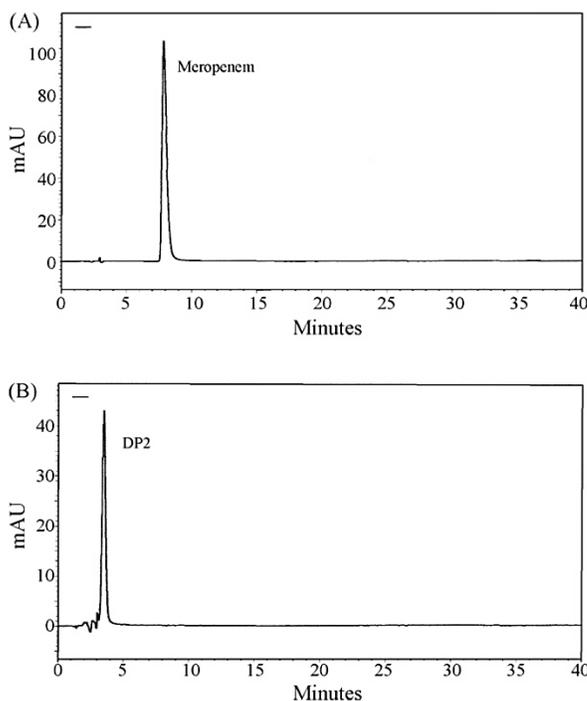


Figura 60. Cromatograma análisis HPLC. Fuente: Mendez et al. (2008).

Como puede observarse en el análisis de masas (Figura 60B), el producto de degradación de la molécula de Meropenem con hidróxido de sodio difiere de la molécula original de Meropenem (60A), muy probablemente sea una sal de sodio, específicamente una sal disódica del ácido (3- (5-dimetilcarbamoilpiroolidin-3-ilsulfanil) -4-metil-5- (2-propil-alcoxido de sodio) -4,5-dihidro-1H-pirrol-5- (1) -2-carboxílico). La reacción hidrolítica es posible, porque el Meropenem está en solución alcalina, proporcionando un ataque nucleofílico al enlace betalactámico. La ionización en grupos carboxílicos y alcohólicos es permitido debido a la presencia de hidróxido de sodio en la muestra, durante la degradación y en el análisis espectroscópico.

En general, el Meropenem mostró ser un compuesto bastante inestable como molécula, susceptible a cambios debido a la temperatura y el pH. No obstante, su contribución a la resistencia bacteriana sigue latente; actualmente este antibiótico es considerado como uno de los antibióticos más propensos a generar resistencia bacteriana, por su enorme uso en los servicios de salud I.N.S (2018).

#### **4.4 Propuesta de Mecanismo de Oxidación de la Sal de Meropenem Basado en Evidencias Experimentales en el Sistema de Oxidación Propuesto.**

Esta propuesta de investigación pretende generar un modelo cinético de degradación de la sal de Meropenem, basado en un parámetro sustituto como la DQO. Todo estudio cinético debe contemplar parámetros clave del proceso como la transferencia de masa y las cinéticas de las reacciones químicas que tienen lugar. El sistema de tratamiento implementado, ozonación catalítica alcalina (homogénea-heterogénea), es un sistema complejo de múltiples reacciones simultáneas. La catálisis heterogénea se enfoca en aumentar la remoción de los compuestos más refractarios, a través, por un lado, de la transformación del ozono en especies más reactivas, y por el otro, de la adsorción y reacción de los contaminantes sobre la superficie del carbón (como en esta propuesta).

##### ➤ Aspectos Cinéticos del Proceso (DQO)-Ozono- Carbón activado (C.A)

Se sabe que la ozonación sola, como tecnología de tratamiento de aguas residuales para la remoción de materia orgánica, es una tecnología parcialmente efectiva; debido a la selectividad de este oxidante con ciertos tipos de materia orgánica (compuestos insaturados, aromáticos, aminas, etc), a los cuales es capaz incluso, de llevar a mineralización, pero con muchos otros compuestos, este oxidante es incapaz de oxidarlos químicamente Beltrán (2004).

El proceso de oxidación avanzada propuesto, surgió como una alternativa que busca maximizar el potencial del ozono como oxidante, convirtiéndolo químicamente en otro oxidante más eficaz como lo es el radical hidroxilo (\*OH). Para ello, se pensó en aprovechar inicialmente las ventajas de la reacción ozono ( $O_3$ ) y el ion hidroxilo ( $OH^-$ ) como lo propusieron Staehelin and Hoigné (1985).

Del trabajo experimental a escala de laboratorio, se seleccionaron los catalizadores más adecuados en términos de generación de radicales hidroxilo (sección 4.2), por lo cual la tecnología propuesta lleva una etapa de alcalinización en pasta de cemento, que le aporta al agua residual iones  $OH^-$  y también Hierro en sus formas ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ); la Tabla (24) presenta la caracterización de una agua de red (EPM) y un agua de red alcalinizada 24 horas en pasta de cemento Portland.

Tabla 24. Características fisicoquímicas del agua de red y agua de red ajustada con pasta de cemento Portland. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de agua	pH	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$	$\text{Fe}^{2+}$ mg/L	Fe total mg/L	$\text{A}_2/\text{A}_4$
Red de EPM	6,05	84	0	0,17	1,65
Red ajustada con pasta de cemento Portland durante 24 horas	10,9	211,34	0,02	0,77	2,73

Como se observa en la Tabla 24, el contenido total de iones hierro (Fe total) es casi cinco veces superior, en el agua ajustada en pasta de cemento, con respecto al hierro total hallado en el agua de la red de acueducto local (EPM). Este contenido de hierro adicional, es aportado por el cemento Portland, dado que de acuerdo con Yokoseki et al. (2004), el contenido de óxidos de hierro en ese tipo de cemento puede alcanzar el 2,51 % (p/p), y la importancia de estos iones específicamente el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ , es la promoción de reacciones tipo Fenton, que se dan con el peróxido de hidrógeno formado en la superficie del catalizador, Pocostales et al. (2010), Pereira et al. (2014), Faria et al. (2009), o con el ozono, tal como lo sugiere Beltrán et al. (2005). Adicionalmente, para mejorar aún más la eficiencia de transformación del ozono, el sistema se complementó con el acompañamiento de un catalizador en polvo, carbón activado de reconocida actividad iniciadora y promotora de las reacciones tipo radical, como lo han demostrado muchos autores, entre ellos Pereira et al. (2014). Pocostales et al. (2010), Beltrán 2004, Jans and Hoigné (1998), Sánchez-polo et al. (2005).

El sistema propuesto, presenta básicamente tres mecanismos para generar los radicales hidroxilo, un mecanismo homogéneo a través de la reacción en solución del ozono ( $\text{O}_3$ ) con los iones hidróxido, como lo presentan Pereira et al. (2014), y Beltrán (2004); y también el mecanismo Fenton a través de los iones de hierro como lo sugiere Beltrán et al. (2005). El tercer mecanismo de generación de radicales hidroxilo ( $^*\text{OH}$ ), es a través de la superficie básica del carbón activado, como lo presenta Pereira et al. (2014). Este último mecanismo, según Beltrán et al. (2002), Sánchez-Polo et al. (2005) y Álvarez et al. (2006), conduce a la formación de más iones hidróxido mediante la reducción del ozono sobre la superficie del carbón activado y también a la producción de peróxido de hidrógeno que actúa como iniciador y propagador de las reacciones en cadena tipo radical (Pereira et al. 2014). Pocostales et al. (2010), Beltrán et al. (2009).

Para dilucidar de la manera más aproximada el mecanismo global de reacción, se plantearon una serie de experimentos conducentes a observar, el efecto de ciertos parámetros de proceso en la eficiencia del sistema para oxidar y/o remover materia orgánica (mineralizar) representada como DQO.

Para facilitar la determinación de los parámetros cinéticos, se atendieron varias recomendaciones de autores como Beltrán et al. 2009, Pocostales et al. 2010.

- Para eliminar la resistencia a la transferencia de masa Líquido-sólido y la resistencia interna a la transferencia de masa en el carbón, se usó un tipo de carbón activado en polvo (fijo en perlas de vidrio) y no granular.
- Usar carbones activados de gran área superficial, pH básicos Sánchez-Polo et al. (2005), Pereira et al. (2014), Álvarez et al. (2006).

Es importante como primera medida, estudiar las reacciones directas del ozono en el agua residual, sin carbón activado, pero a pH alcalino (**propuesta novedosa en este sistema de tratamiento, en cuanto al uso de cemento Portland**). También analizar el sistema solo con carbón activado a pH alcalino, y juntos (ozono más carbón activado) para mostrar el efecto sinérgico de ambos compuestos. Estos experimentos

se ejecutaron en un sistema continuo como el observado en Figura 26. En la Figura 61 se presentan los resultados obtenidos.

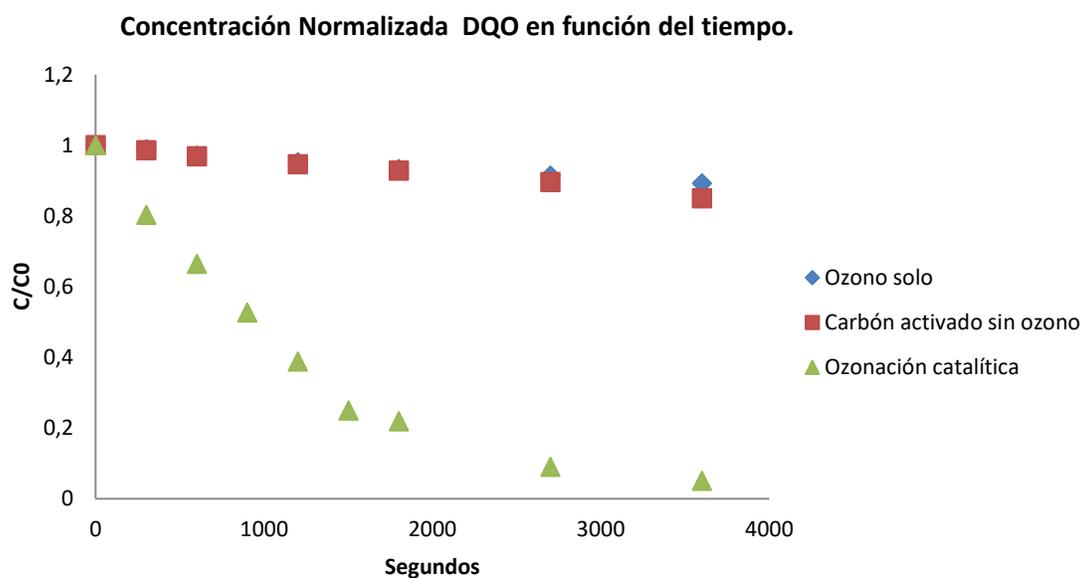


Figura 61. Cambios en la concentración normalizada de la DQO para el mismo tipo de agua (DQO= 6651 ppm) y diferentes combinaciones del sistema. Flujo de ozono (43,2 mg/min), caudal de aire ozonado (5 L/min). Caudal de recirculación de agua 1,3 L/min. Fuente: Elaboración propia.

En esta primera serie de experimentos, se puede observar que la combinación de ozono- carbón activado (verde) en un agua residual alcalinizada en pasta de cemento, proporciona remociones cercanas al 95% de la materia orgánica representada como DQO. Mientras que cada uno por separado, mostraron remociones de 15% para el carbón activado y 10,81% para el ozono. La combinación de ambas tecnologías presenta una sinergia en remoción de DQO que supera hasta en 8.79 veces, respecto de cada una por separado (Ozono solo). En la Tabla 25 se presenta un resumen del cambio ocurrido en las propiedades fisicoquímicas del agua tratada.

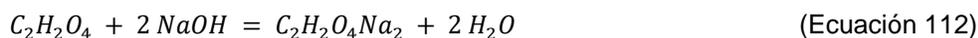
Tabla 25. Propiedades fisicoquímicas del agua inicial y tratada en las diferentes configuraciones del sistema. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de agua	Composición	pH	Conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$	DQO ppm	$A_2/A_4$	Constante cinética de seudoprimer orden observada $\text{S}^{-1}$
Inicial	2600 mg/L de Fenol más 230 mg/l de ácido oxálico. 40g/L de carbón activado fijo en perlas de vidrio.	10,61	3120	6651	48,8	-
Ozono solo después	-	10,05	2550	5932	7,19	3E-05

Tipo de agua	Composición	pH	Conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$	DQO ppm	$A_2/A_4$	Constante cinética de seudoprimer orden observada $\text{S}^{-1}$
de 60 minutos						
Carbón activado solo después de 60 minutos	-	10,59	2970	5653	46.5	-
Ozonación catalítica después de 60 minutos	-	7,42	2740	380	12,5	0,0009
Ozonación catalítica después de 60 minutos	6666,67 mg/L ácido oxálico + NaOH	10,5-9,81	9940- 8480	725-450	12,38-17,28	0,0001

Según la Tabla 25, el pH es una medida indirecta de que el sistema sufrió cambios en su composición química; esto se evidencia en la ozonación sola y en el sistema de ozonación catalítica, en ambos casos el pH se fue tornando ácido, lo que indica la formación de sustancias ácidas producto de la reacción que en este caso podrían ser directamente iones  $\text{H}^+$  o ácidos carboxílicos, situación que no sucedió con el carbón activado solo, en donde, a pesar de registrar un remoción en la DQO del 15% aproximadamente, no presentó cambios apreciables en el pH de la solución tratada. Lo anterior indica que en este caso el sistema se comporta como un adsorbente clásico, y alcanzó ese nivel de remoción aproximadamente a los 15 minutos de proceso. Este comportamiento también fue registrado por Faria et al. (2008), al tratar por ozonación catalítica clásica, compuestos aromáticos sulfonados, los autores registraron una adsorción de cerca del 15% del compuesto sobre la superficie del carbón, y concluyen los autores que esta etapa es clave para la subsiguiente oxidación en la superficie del catalizador.

El último experimento presentado en la Tabla 25 (última fila), es la oxidación de una solución concentrada de ácido oxálico (6666,67 mg/L), a la cual se le adecuó el pH con NaOH concentrado, hasta llevarlo a 10.5, esto se hizo para poder simular la solución acondicionada en pasta de cemento, lo que genera:



Es decir, que el compuesto a oxidar fue el oxalato, con el mismo estado de oxidación que el ácido oxálico (+3). De acuerdo con los resultados obtenidos, la DQO presentó una disminución de 38% al pasar de 725 ppm a 450 ppm en 60 minutos. Esta disminución en este caso, se atribuye a la mineralización del compuesto, dado que su estado de oxidación posible es pasar a gas carbónico (+4). Con ello se demuestra que el sistema propuesto sí es un sistema de oxidación avanzado, al generar radicales hidroxilo (uno de los compuestos capaz de oxidar esta sal del ácido oxálico). En ambos experimentos de ozonación catalítica alcalina, la cinética química seguida en la degradación (mineralización y oxidación), mostró un orden cinético de seudoprimer orden con respecto al tiempo; por tanto la cinética global es de segundo orden, dado que, generalmente, la cinética de degradación del ozono sigue un primer orden de reacción

(Beltrán et al. 2005. Jung and Choi, 2006. Elovitz et al. 2000. Park et al. 2004). La velocidad de degradación de la sal de Meropenem en el sistema de ozonación catalítica alcalino, es treinta (30) veces más rápida que el ozono solo para el mismo tipo de agua.

Es de resaltar que no fue posible determinar una concentración de ozono en solución para este tipo de sistema, todo lo que se disolvía reaccionaba rápidamente (tiempo menores a 1 minuto), lo que posibilita deducir que muy probablemente, el ozono se encuentre en un régimen cinético instantáneo (esto se verificará más adelante con el número de Hatta). Esto controla la velocidad del proceso y por ende la velocidad de disolución del ozono en el agua por tratar, la cual depende de la matriz de agua, debido a que el rendimiento de ozono, moles de materia orgánica que reaccionan/moles de ozono que se alimentan al sistema, tienden a aumentar con el parámetro  $A_2/A_4$  que caracteriza la reactividad de una muestra de agua al ozono. Ver Figura 73, rendimiento de ozono (más abajo).

Se ejecutaron otra serie de experimentos con ácido paraclorobenzoico (PCBa), reconocido compuesto prueba para los radicales hidroxilos, con una concentración inicial ( $C_0$ ) de PCBa 4.85 mg/L, un caudal de agua residual en el sistema de 1.2 L/min y un flujo de ozono de 35 mg/min. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 62.

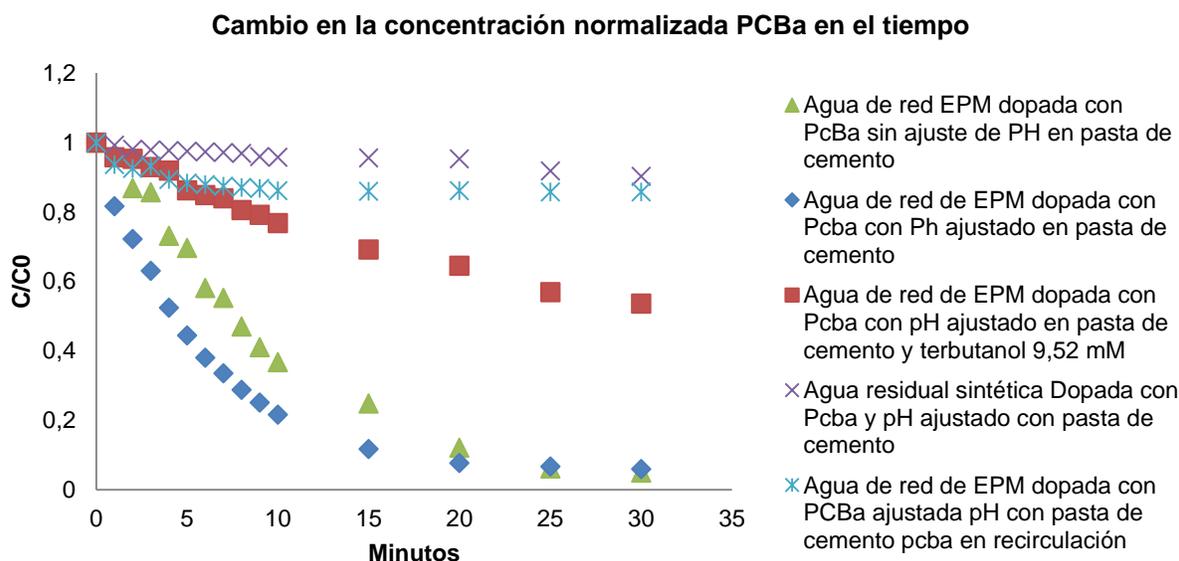


Figura 62. Cambios en la concentración de PCBA en diferentes tipos de agua en el sistema de oxidación avanzado propuesto. Fuente: Elaboración propia

Los experimentos presentados en la Figura 62, se efectuaron con agua de red del acueducto local (EPM) y agua sintética (ver capítulo 3) dopadas con ácido paraclorobenzoico (PCBa). Como se observa en las gráficas (azul y verde), este compuesto de reconocida actividad con el radical hidroxilo ( $K=5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) Pi et al. (2005) es eliminado del sistema en un 95% aproximadamente ( $C_0=4.85 \text{ mg/L}$ ), en agua con pH ajustado (curva Azul) y sin ajustar en pasta de cemento (curva verde) a los treinta (30) minutos. La constante de velocidad de pseudoprimer orden con respecto al tiempo, es mayor en el sistema con pH ajustado en pasta de cemento ( $K_{\text{obs pH ajustado}}=0.1078 \text{ min}^{-1}$ ), mientras que a pH sin ajustar la  $K_{\text{obs}}=0.0997 \text{ min}^{-1}$ , lo que indica que el sistema a pH ajustado genera radicales hidroxilo más rápido que el sistema sin ajustar. Esto demuestra que la alcalinización del agua residual de manera previa mejora la cinética, al favorecer una mayor generación de radicales hidroxilo en el mismo tiempo, con respecto a un sistema sin

alcalinizar. Aunque a tiempos de reacción mayores a 20 minutos, ambas cinéticas se igualan; lo que indica que el sistema llegó a su máxima degradación, no obstante el sistema alcalinizado lo alcanza más rápido.

Un criterio imparcial, distinto al de comparar las constantes de velocidad en diferentes sistemas de oxidación avanzada, es a través del cálculo del término  $\int OHdt$ , que lo define Elovitz and von Gunten (1999) como la exposición a los radicales hidroxilo, a la cual está expuesto un compuesto referencia en el agua tratada. Este criterio fue presentado por Rosenfeldt et al. (2006), tomando como referencia el PCBa, por lo tanto, independiente de la tecnología usada, es posible cuantificar la exposición a los radicales hidroxilo mediante la expresión,

$$\int OHdt = \frac{LN\left(\frac{PCBa_0}{PCBa}\right)}{K_{OHPCBa}=5,2 \times 10^9 M^{-1} S^{-1}} \quad (\text{Ecuación 113})$$

Que en última instancia, es una medida de cuántos radicales hidroxilos puede generar la tecnología de oxidación avanzada para un mismo tiempo (10 minutos) y un mismo contaminante (PCBa). En la Tabla 26 se presentan los resultados obtenidos y las referencias.

Tabla 26. Producción de radicales hidroxilo para diferentes tecnologías. Fuente: Elaboración propia

Tipo de Sistema	$\int OHdt \text{ M}^*S$	Referencia
Ozono con goethita	$2,6 \times 10^{-11}$	Park et al.(2004)
Ozono + óxido de Zinc nano	$1,7624 \times 10^{-11}$	Jung and Choi (2006)
Aerogeles de carbón dopado con metales	$1,4520 \times 10^{-10}$	Sánchez-Polo et al. (2006)
Ozonación catalítica alcalina	$3,5867 \times 10^{-10}$	Actual investigación.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 26, la tecnología de ozonación catalítica alcalina presenta una mayor generación de radicales hidroxilo para un mismo tiempo de evaluación (10 minutos). Lo que en principio debe incidir en menores tiempos de tratamiento debido al elevado potencial de oxidación del radical hidroxilo (2.8 eV). No obstante, esta tecnología debe evaluarse mucho más en detalle.

Algunos autores reportan efectos *scavenger* (eliminadores de los radicales hidroxilo), de la alcalinidad presente en el agua; por ejemplo Elovitz and Von Gunten (2000), reportaron reducciones en la generación de radicales hidroxilo en cerca de la mitad, cuando se duplicaba la alcalinidad del agua tratada. En la Figura 68, la muestra de agua con pH ajustado en pasta de cemento, presentó una alcalinidad de 500 ppm (mg/L CaCO<sub>3</sub>) (5mM), y la remoción de PCBa fue del orden del 95%, lo que comparado con aquella sin ajuste de pH (alcalinidad 112 ppm), señala que las diferencias en remoción son casi inexistentes para un periodo de tratamiento de 30 minutos.

Lo expuesto anteriormente indica, que la alcalinidad para este tipo de sistema no ejerce un efecto *scavenger* notable. Esto fue evidenciado también por otros autores como Nothe et al. (2009), quienes determinaron un aporte *scavenger* de los iones carbonato y bicarbonato del orden del 10%. Por su parte, Rosenfeldt et al. (2006) trabajaron aguas naturales de diferentes lagos de Suiza y encontraron que la alcalinidad presente en el agua, influía aproximadamente un 30% en el valor del parámetro Rct, pasando de 2 a 1,4 por la presencia de la alcalinidad (8,2 mM) con el empleo del ozono solo; no obstante duplicaron el valor Rct, cuando combinaron ozono con peróxido de hidrógeno. Al parecer, este efecto *scavenger* de

la alcalinidad solo tiene incidencia directa dependiendo de la tecnología aplicada y de la cantidad de radicales hidroxilo formados. Igual observación fue hecha por Faria et al. (2009).

Para evidenciar la importancia de las reacciones homogéneas en la remoción total de un contaminante prueba en el sistema propuesto, se realizó un experimento dopando el agua con PCBa ( $C_0=12,63 \mu\text{M}$ ) y con Terbutanol, reconocido agente *scavenger* de los radicales hidroxilo ( $C_0=9,52\text{mM}$ ) (aproximadamente 728 veces más que el PCBa). Los resultados obtenidos (curva roja, Figura 62) muestran una degradación del PCBa  $\approx 46\%$ , mientras que en el agua sin Terbutanol, la degradación fue aproximadamente del 95%. Esto demuestra la importancia de las reacciones homogéneas en el sistema de oxidación propuesto, puesto que la presencia de Terbutanol inhibe las reacciones homogéneas, en este caso, estas reacciones suponen aproximadamente un 49% de la remoción de PCBa total ( $95\%-46\%$ ).

Está demostrado que los grupos cromeno y pirrona, presentes en la superficie del carbón activado, como también los grupos oxígeno, participan en las reacciones de iniciación y propagación de las reacciones en cadena tipo de radical (Pereira et al. 2014). Según el experimento con PCBa (Figura 62), el pH de la solución tiene incidencia en la generación de radicales hidroxilo a tiempos cortos de reacción  $< 20$  minutos, pues por encima de este tiempo ambas velocidades de desaparición de PCBa se igualan (curvas azul y verde). Este dato es importante, porque tiempos de tratamiento muy elevados, hacen casi que impráctico un sistema de oxidación avanzado en continuo para grandes caudales, no solo por el tamaño de los equipos y los tiempos de residencia, sino también por la energía consumida.

El agua de red alcalinizada con pasta de cemento presentó valores de hierro (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y de hierro (III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) de 0,02 y 0,58 ppm, respectivamente. De acuerdo con Beltrán et al. (2005), Nawrockia y Kasprzyk-Hordern (2010) la reacción global de los iones de hierro en presencia de ozono es:



Como evidencia experimental de la ecuación 114, se tiene que el pH de la solución ajustada con pasta de cemento siempre bajaba, muy posiblemente por los iones  $\text{H}^+$  generados; hecho que no ocurrió cuando se oxidaron aguas a pH inicial ácido (sin ajuste de pH).

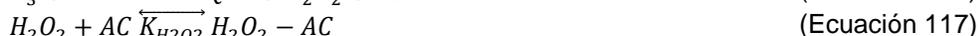
Por lo tanto, describir un único mecanismo en este tipo de sistema es bastante complejo; a lo sumo solo se puede hacer una propuesta lo más cerca posible de acuerdo con la evidencia experimental. Como se explicó en la sección anterior, el mecanismo de degradación del Meropenem, desde el punto de vista de la hidrólisis básica, está completamente claro. Sin embargo, la propuesta de esta investigación es abordar su cinética de degradación desde el punto de vista de las sales de Meropenem formadas, asumiéndolas como materia orgánica (representada como DQO) que debe ser removida del agua.

A partir de la evidencia experimental, se puede inferir que las reacciones de generación de radicales hidroxilo en el sistema propuesto, se llevan a cabo de manera homogénea (en el seno del líquido); y de manera heterogénea (en la superficie del catalizador (carbón activado)) casi en la misma proporción. Tanto el ozono, como la superficie del catalizador actúan como iniciadores de las reacciones en cadena tipo radical. El tipo de materia orgánica tiene un efecto en las reacciones de iniciación y promoción tipo radical. El pH de la solución promueve la velocidad de generación de los radicales hidroxilos, sobre todo a tiempos cortos, lo que indicaría que efectivamente, por consideraciones de transferencia de masa, el paso de adsorción sobre la superficie del catalizador es más lento, que la reacción en el seno del líquido, aunque ambos pasos están controlados por la velocidad de disolución del ozono en el agua (transferencia de masa). Este a su vez, está controlado por el tipo de matriz de agua y su contenido, todo esto sugiere un efecto de disolución por reacción del ozono en el agua.

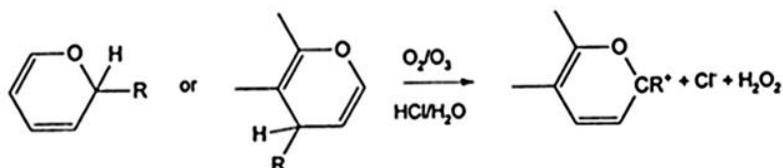
Una propuesta de mecanismo general reacción, para las sales de Meropenem en el sistema de ozonación catalítica alcalina, basado en la evidencia experimental y en información secundaria es la siguiente (Tomado de: Tomiyazu et al. 1985):

- En la superficie del carbón activado (Reacciones heterogéneas)

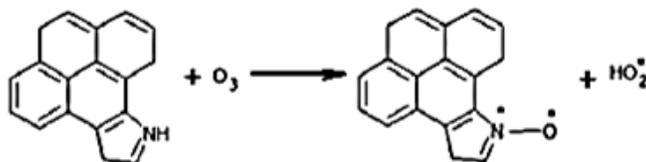
Entre el ozono y el carbón activado se han evidenciado las siguientes reacciones



Específicamente las reacciones entre el carbón activado y el ozono son entre los grupos grafénicos y el ozono para producir especies oxidantes (actuando como iniciador y promotor de las reacciones en cadena).



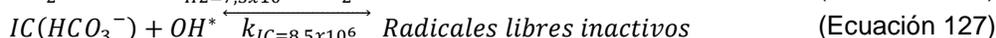
Produce peróxido de hidrogeno, reconocido iniciador de las reacciones en cadena tipo radical.



Reacción del ozono con los grupos pirrólicos para producir grupos del tipo N-oxido y el radical hiperóxido de reconocida actividad promotora de las reacciones en cadena.

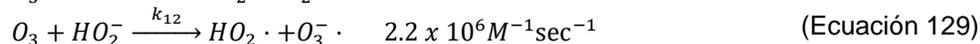
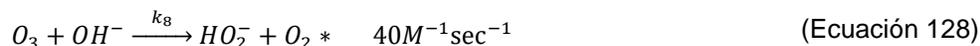
- Reacciones homogéneas

Con el peróxido formado sobre la superficie del catalizador y también en el seno del líquido se pueden dar las siguientes reacciones. Tomado de Pocastales et al.,(2010), Beltrán et al.,(2009)

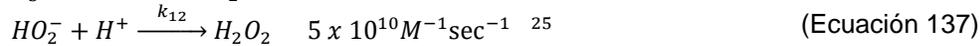
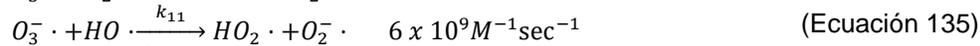
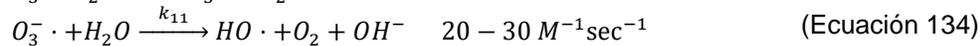
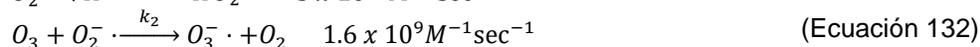
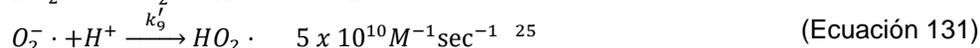


También se generan radicales hidroxilo ( $OH^*$ ) en fase homogénea, por el mecanismo del ion hidroxilo, como el presentado por Tomiyazu et al (1985).

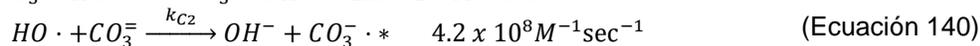
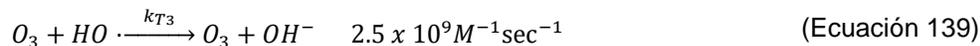
Reacción de iniciación



Reacciones de propagación



Reacciones de terminación



También la presencia de la materia orgánica influye en la generación de radicales hidroxilo



El óxido de hierro en el cemento Portland (2.51 p/p%), lixivia en solución presentándose en la forma iónica  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , lo que induce reacciones tipo Fenton con el ozono y el peróxido de hidrógeno formado, de reconocida actividad generadora de radicales hidroxilo.



#### 4.5 Toxicidad Remanente del Meropenem

El Meropenem es un antibiótico beta-lactámico de amplio espectro y, aunque es una molécula poco estable puesto que puede degradarse por simples cambios en la temperatura o por condiciones de pH (Méndez et al. 2008), su acción inhibitoria sobre cepas de bacterias de referencia ha sido probada (Al-Ahmad et al. 1999). Este antibiótico presentó concentraciones inhibitorias de crecimiento de microorganismos del orden de 2 mg/L. Además, su biodegradabilidad fue muy baja (7%) en un ensayo de botellas cerradas adelantado por Al-Ahmad et al. (1999). No existen datos de la concentración de Meropenem a la salida de plantas de tratamiento de aguas residuales, ni en aguas hospitalarias ni en aguas superficiales en Colombia. El trabajo más reciente de caracterización de compuestos farmacéuticos en aguas residuales, realizado y publicado en Colombia fue adelantado por Botero-Coy et al. (2018). En este trabajo, no se encontró presencia del Meropenem, esto asociado muy probablemente, a la inestabilidad de la molécula. No obstante no significa esto que los productos de la degradación no estén presentes y que su acción inhibitoria no siga ejerciendo presión en las poblaciones de microorganismos, lo cual favorece la aparición de cepas resistentes a este antibiótico.

En el trabajo adelantado por Kitzes-Cohen et al. (2002), sobre la farmacocinética y la farmacodinámica del Meropenem en pacientes críticos, se encontró que la concentración inhibitoria para cepas de microorganismos presentes en los mismos pacientes, en este caso *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli*; oscilaba entre 0.064-3 mg/L, lo que indica que se requiere una alta dosis de este antibiótico para ver efectos terapéuticos benéficos en los pacientes tratados. Por tal motivo, para conocer la concentración promedio en las aguas hospitalarias, superficiales y plantas de tratamiento de agua en el país, por falta de información primaria, se asumieron los valores presentados por Al-Ahmad et al. (1999) (ver Tabla 27).

Tabla 27. Valores de concentración del Meropenem para aguas hospitalarias, salidas de plantas de tratamientos de aguas residuales y superficiales. Al-Ahmad et al. (1999)

<b>Meropenem</b>		
<b>Parámetro</b>	<b>Unidades µg/L</b>	<b>Referencia</b>
Concentración Mínima inhibitoria	8-16000	Gerding <i>et al.</i> 1991; Simon and Stille 1993. Citados en Al-Ahmad et al. (1999)
Test de inhibición del crecimiento. IGT	<2000	(ISO 1995)
Entrada en el Medio Ambiente acuático. Velocidad de excreción (droga inalterada que sale del organismo)	70	Al-Ahmad et al. (1999)
Concentración teórica en el agua residual Hospitalaria.	1-3	Al-Ahmad et al. (1999)
* Concentración teórica en el agua de plantas de tratamiento de aguas residuales	<0.1	Al-Ahmad et al. (1999)
†Concentración teórica en el agua superficial	<0.01	Al-Ahmad et al. (1999)

\* Promedio anual para Alemania si no ocurre eliminación en las plantas de tratamiento.

En el presente trabajo, luego de tratar muestras sintéticas de agua destilada con Meropenem (6 mg/L) en el sistema de ozonación catalítica, se probó su toxicidad remanente mediante la prueba de actividad antimicrobiana. Esta prueba permite conocer si hay o no un efecto inhibitorio, en este caso del Meropenem, sobre una cepa bacteriana representativa del espectro de acción de este medicamento (bacterias Gram-negativas y Gram-positivas). Dicho método observa el comportamiento de los microorganismos prueba, al ser expuestos bajo condiciones controladas al antibiótico, los resultados permiten observar si hay una afectación y qué tanto se inhibe el crecimiento bacterial con el antibiótico tratado (Jorgensen and Ferraro 2009). En la Tabla 28 se presentan los resultados obtenidos en la prueba.

Tabla 28. Resultados de la prueba de inhibición de actividad antimicrobiana. Fuente: Elaboración propia.

<i>E. coli</i>				
sample	Halo (mm)	Halo (mm)	Average	SD
0	28	27	27,5	0,7
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
M	0	0	0	0
<i>S. aureus</i>				
sample	Halo (mm)	Halo (mm)	Average	SD
0	29	28	28,5	0,7
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
M	0	0	0	0

A partir de los resultados anteriores, solo es apreciable un halo inhibitorio para las muestras iniciales (sin tratamiento), de un diámetro promedio de 27,5 mm (ver Figura 63).

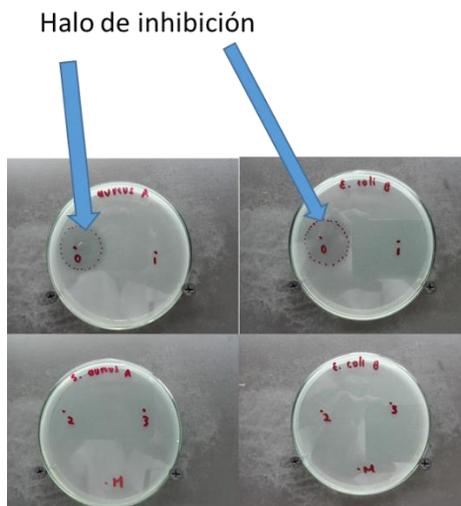


Figura 63. Prueba de actividad antimicrobiana del Meropenem (6 mg/L) con los microorganismos E. Coli y St. Aureus. Fuente: Elaboración propia.

Las muestras cero (0) corresponden a las muestras iniciales (sin tratamiento). Las muestras número uno (1) corresponden al agua con Meropenem y pH ajustado en pasta de cemento Portland. Las muestras dos (2) corresponden a las muestras oxidadas durante 10 minutos. Las muestras tres (3) corresponden a las muestras oxidadas en 60 minutos, y las muestras M corresponden a muestras iniciales de 2 mg/L de Meropenem oxidadas en 10 minutos. Como se observa en la Figura 69, exceptuando las muestras cero (0), ninguna presenta inhibición a la actividad antimicrobiana, lo cual significa que las muestras tratadas no representan ningún riesgo en cuanto a inducir resistencia bacteriana, toda vez que los productos generados en el acondicionamiento de pH y en la oxidación son susceptibles de ataque biológico y por ende, degradados fácilmente. Así se demuestra la eficiencia del sistema planteado, en reducir la toxicidad de la molécula de Meropenem y convertirla en una molécula inocua para el medio ambiente.

#### **4.6 Propuesta de Diseño del Nuevo Sistema de Oxidación Avanzada Presentado en este Trabajo de Investigación.**

El principal objetivo de esta investigación es desarrollar una metodología para el diseño de una propuesta de sistema de oxidación avanzada, de manera eficiente y reproducible, que tenga en cuenta la matriz del agua residual como parámetro diferenciador y condicionante de la reactividad del ozono (oxidante primario) con los contaminantes presentes en el agua. Por lo tanto, luego de encontrar el catalizador más adecuado en términos de mayor generación de radicales hidroxilo, se probó encontrar una configuración complementaria al sistema biológico (Vermilfiltro) que permitiera en primera instancia, llevar a cero (o a valores aceptables) la concentración de nuestro compuesto prueba (sales de Meropenem), y de minimizar otras variables de interés como la toxicidad y la DQO del agua residual (por debajo de 300 ppm); de acuerdo a lo estipulado en la resolución 631 de 2015, norma colombiana de vertimientos a cuerpos de agua superficial y alcantarillado público.

Hasta el momento queda demostrado que el sistema de oxidación avanzada propuesto, es eficiente en reducir la actividad antimicrobiana del antibiótico Meropenem, y que también es capaz de eliminar las sales de Meropenem (6 mg/L) formadas en la hidrólisis básica, en un tiempo de 33 minutos promedio aproximadamente. Esto indica que dado que la peligrosidad de la molécula de Meropenem, es eliminada en la etapa de acondicionamiento de pH con pasta de cemento Portland, un modelo cinético de la degradación de las sales de Meropenem generadas, puede ser representado en términos de la DQO o mejor aún del carbono orgánico total (COT). No obstante, el equipo para desarrollar la prueba de COT es costoso y no siempre está disponible en los laboratorios de análisis. Por lo tanto, una manera rápida de determinar la eficiencia del sistema de oxidación propuesto, puede ser a través de la construcción de un modelo cinético de degradación en términos de la DQO, como parámetro sustituto que representa con cierta aproximación la materia orgánica e inorgánica a oxidar y/o mineralizar en un agua residual.

##### **4.6.1 Regímenes Cinéticos en el Sistema de Oxidación Propuesto**

El número de Hatta por una parte, establece la importancia relativa de la velocidad de la reacción química y la transferencia de masa en un proceso donde exista ambos fenómenos, y por la otra, permite clasificar el régimen cinético de la ozonación entre rápido, lento, moderado o difusional (sección 2.4.2). Para reacciones irreversibles de primer orden

$$Ha_1 = \frac{\sqrt{K * D_{O_3} [DQO]}}{K_l} \quad (\text{Ecuación 150})$$

Donde:

K = Coeficiente cinético de la reacción entre el O<sub>3</sub> y la materia orgánica a pH=10. Para este caso se tomará un valor promedio de 1X10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>\*S<sup>-1</sup> Lee and Von Gunten (2010).

D<sub>O<sub>3</sub></sub>= Difusividad del ozono en el agua residual. 1,3x10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s Beltrán 2004.

[DQO]= Concentración molar de la materia orgánica. En este caso la DQO se convierte en moles de materia orgánica así:

La fórmula general de la materia orgánica es C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N (Cookson, 1995)



Cada 100 ppm de DQO (mg O<sub>2</sub>/L) equivalen a 0,0006579 [M] de materia orgánica (M.O)

K<sub>l</sub>= Coeficiente individual de transferencia de masa del ozono (líquido) en el sistema. 5x10<sup>-5</sup> Beltrán et al. (2009)

Se calculó este parámetro para tres tipos de aguas en este sistema, los valores se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Cálculo del número de Hatta1 y 2 para diferentes tipos de matriz de agua. Fuente: Elaboración propia.

Concentración DQO [ppm]	Concentración DQO [M]	Coef. Esteq. O <sub>3</sub> (Z)	(E) Factor de reacción	N <sub>O<sub>3</sub></sub> [moles de O <sub>3</sub> /S*m <sup>2</sup> ]	Ha <sub>1</sub>	Ha <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub>
29,6	1,95x10 <sup>-4</sup>	0,0063	3,19	1,61 X10 <sup>-6</sup>	3,18	3,18	2,32
783	5,15x10 <sup>-3</sup>	0,1872	16,3	8,20X10 <sup>-6</sup>	16,3	16,4	22,5
5274	3,47x10 <sup>-2</sup>	0,3238	42,3	2,13X10 <sup>-5</sup>	42,4	42,5	47,0

Según Beltrán (2004), números de Hatta<sub>1</sub> menores a la unidad, establecen que en un sistema como la ozonación catalítica alcalina, es más importante la transferencia de masa que las reacciones químicas. En este caso, para todos los valores A<sub>2</sub>/A<sub>4</sub> analizados (diferentes matrices de agua), el régimen cinético H<sub>a1</sub> > 3, lo cual lo cataloga como régimen cinético rápido. Afirma Beltrán et al. (2009) que la rápida reacción del ozono con la materia orgánica, se debe a la presencia de puntos nucleofílicos en la estructura del agua residual, generados, muy posiblemente, por las condiciones alcalinas del agua, donde agentes electrofílicos reaccionan de manera rápida con el ozono.

El ozono reacciona de manera rápida con formas iónicas del peróxido de hidrógeno, de acuerdo con la ecuación



A pH elevados (>8) como los presentados en el sistema propuesto, se favorece la aparición de esas especies iónicas de peróxido de hidrógeno, que se forman en este caso (en la ausencia de carbón

activado), por la interacción del ozono con la materia orgánica, Sánchez-Polo et al. (2005), Staehelin and Hoigné (1985).

#### 4.6.2 Régimen Hidráulico en el Sistema de Tratamiento Propuesto.

Como se demostró en el Anexo E de esta investigación, queda probado que el régimen hidráulico encontrado en el sistema propuesto, es el de un flujo pistón como un acople en serie de varios tanques CSTR, cuyo número de tanques en serie dependerá tanto del caudal del líquido como del aire ozonado que ingrese al sistema. Para más información, remitirse al Anexo E.

#### 4.6.3 Régimen de Absorción del Ozono

Para el cálculo del régimen cinético en el sistema de ozonación catalítica alcalina, en donde por lo general la reacción global en términos de la materia orgánica presente en el sistema con el ozono, es una reacción de segundo orden se tiene:



$$r_{DQO} = -K_2 * C_{DQO} * C_{O_3} \quad (\text{Ecuación 154})$$

El número de Hatta<sub>2</sub>, para reacciones irreversibles de 2° orden está definido como

$$Ha_2 = \frac{\sqrt{(k * D_{O_3} * [DQO])} * \sqrt{(1 - (E - 1) * \frac{zCO_3^*}{[DQO]})}}{K_l} = Ha_1 * \sqrt{(1 - (E - 1) * \frac{zCO_3^*}{[DQO]})} \quad (\text{Ecuación 155})$$

La ecuación 155 define cuál es el régimen cinético presente en el sistema de ozonización catalítica heterogénea, en la Tabla 29 se presentan los resultados. Para sistemas con regimenes cinéticos rápidos  $Ha_2 > 3$ , la velocidad de absorción de ozono en un sistema catalítico sólido-líquido-gas se puede representar como

$$N_{O_3} = K_l * C_{O_3^*} * \frac{Ha_1}{\text{Tanh}Ha_1} \quad (\text{Ecuación 156})$$

Beltrán, (2004) en esta ecuación  $K_l$  representa el coeficiente de transferencia de masa de ozono en el lado del líquido,  $C_{O_3^*}$  hace referencia a la concentración de ozono en el equilibrio y  $\text{Tanh}$  es la tangente hiperbólica de  $Ha_1$ .

La velocidad de absorción  $N_{O_3}$  (Tabla 29), representa las moles de ozono/s para cada m<sup>2</sup> de área interfacial entre el líquido y el gas. Teniendo estos aspectos cinéticos claros, se pueden diferenciar las reacciones homogéneas ocurridas en el seno del líquido, de las reacciones heterogéneas tenidas en cuenta, para poder hacer un seguimiento en el tiempo a la materia orgánica e inorgánica oxidable degradada en el sistema de oxidación propuesto.

$$r_{DQO \text{ Homo}} = -K_{\text{Homo}} * [DQO] * [Ox] \quad (\text{Ecuación 157})$$

$$r_{DQO \text{ Het}} = -K_{\text{Het}} * [DQO] * [Ox] \quad (\text{Ecuación 158})$$

Las reacciones 156 y 157 representan las ecuaciones cinéticas de desaparición de la materia orgánica e inorgánica oxidable, en donde K (Homogénea y Heterogénea) representan las constantes cinéticas de cada fase. [DQO], corresponde a la concentración de la materia orgánica e inorgánica oxidable en moles. [OX] es la concentración de oxidantes, que de acuerdo con lo expuesto en secciones anteriores, muy probablemente es el radical hidroxilo en su gran mayoría. No obstante, se pueden presentar otros oxidantes diferentes, incluso el mismo ozono, que pueden contribuir en la desaparición de la DQO, por lo cual se deja expresado simplemente como oxidantes.

El mecanismo cinético propuesto tanto para la fase homogénea como para la heterogénea es bastante complejo. Por lo tanto, la propuesta de modelo cinético de esta investigación parte de la ecuación general de degradación en el sistema de ozonación catalítica alcalina.

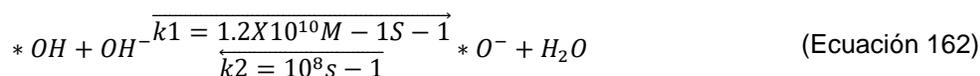
$$\frac{dDQO}{dt} = K_t * [DQO] * [OX] \quad (\text{Ecuación 159})$$

$$\frac{dDQO}{dt} = K_{obs} * [DQO] \quad (\text{Ecuación 160})$$

donde,

$$K_{obs} = K_t * [OX] \quad (\text{Ecuación 161})$$

$K_t$ , equivale a la suma de las constantes cinéticas homogéneas y heterogéneas. [OX] la concentración de oxidantes, dada la naturaleza del sistema implementado y sobre todo, no solo a su eficacia en producir radicales hidroxilo, sino también a la no aparición en solución de ozono, se supondrá que esta concentración de oxidantes es equivalente a la [\*OH] como principal oxidante generado y evidenciado en el sistema. Aunque, de acuerdo con Buxton et al. (1988), el radical hidroxilo en medios altamente alcalinos, se convierte en su base conjugada, por lo tanto, entre los oxidantes están el radical hidroxilo, su base conjugada y el ozono.



La desaparición de la materia orgánica e inorgánica oxidable (expresada como DQO), sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto al tiempo. De (159) se tiene:

$$\ln\left(\frac{DQO}{DQO_0}\right) = K_{obs} * t \quad (\text{Ecuación 163})$$

El modelo propuesto calcula y corrige la constante cinética observada para cada tipo de agua, clasificada según el parámetro  $A_2/A_4$  y ajustado con un índice cinético empírico llamado, **el índice de oxidación (I.O)**.

Antes de comenzar a explicar la metodología y la construcción del modelo cinético de degradación de materia orgánica e inorgánica oxidable en aguas residuales, se introducirá el concepto de **índice de oxidación** como parámetro clave para entender el modelo propuesto.

#### 4.7 Índice de Oxidación de un Agua Residual

El índice de oxidación permite predecir de manera rápida y sencilla, los requerimientos de ozono para eliminar la DQO (materia orgánica e inorgánica oxidable y/o mineralizable) en un agua residual cualquiera, solo con el conocimiento de un parámetro espectrofotométrico llamado absorbancia a 254 nm/absorbancia a 436 nm ( $A_2/A_4$ ).

##### 4.7.1 Interacción de la Luz y la Materia

Los procesos espectroscópicos se basan en el hecho de que la radiación electromagnética (EMR), interactúa con átomos y moléculas en formas discretas para producir absorción o perfiles de emisión característicos. La región visible constituye una pequeña parte del espectro electromagnético (ver Figura 64), Thomas and Burgess (2004).

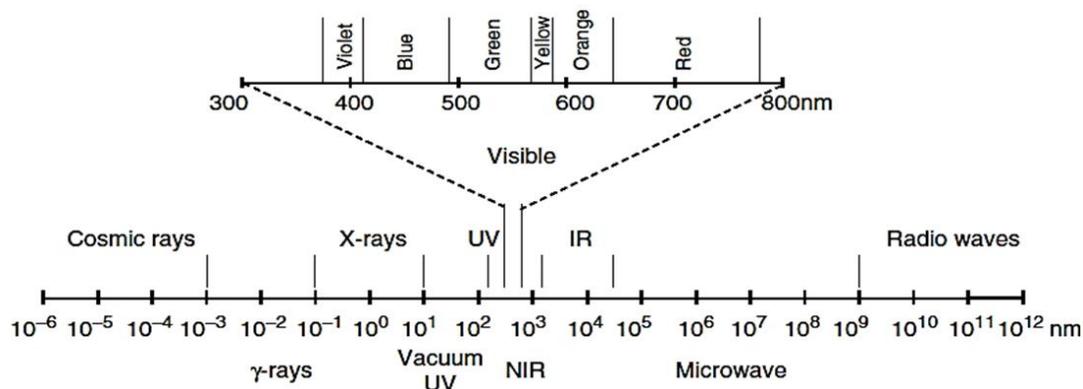


Figura 64. Espectro Electromagnético. Tomado de Thomas and Burgess (2004)

Cuando la luz incide sobre la materia orgánica, pueden ocurrir varios fenómenos como la transmisión, absorción y reflexión de la luz. Cuando la materia orgánica absorbe energía, algunos de sus átomos constituyentes llamados cromóforos, pueden sufrir una excitación (cambian su estado energético) de un estado basal "normal", a un estado de mayor energía. Los cromóforos están asociados con la estructura molecular de las sustancias y también con los tipos de transición energética de los orbitales moleculares. Esa excitación energética, propia de cada tipo de molécula, es la base de la técnica espectrofotométrica, para la identificación de sustancias presentes en solventes. (Más información sobre los principios de la técnica de análisis, remitirse a Thomas and Burgess (2004)).

La materia orgánica natural (NOM por sus siglas en inglés), absorbe la luz sobre un amplio rango de longitudes de onda, mientras que los compuestos inorgánicos no absorben luz significativamente por encima de los 230 nm Szabo and Tuhkanen, (2016). A partir de las mismas autoras, algunos parámetros clave para caracterizar la materia orgánica, son el área bajo la curva 250-350 nm; este parámetro se correlaciona muy bien con la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico disuelto (DOC por sus siglas en inglés). La absorbancia a 254 nm, es una medida de la materia orgánica de características aromáticas (anillos bencénicos), presencia de dobles enlaces, fracciones ricas en electrones como las aminas etc, todas ellas sustancias oxidables por el ozono. Beltrán et al. (1999). Nothe et al. (2009). Elovitz and Gunten (1999). Faria et al. (2009) entre otros.

La absorbancia a 436 nm, es una medida indirecta de la cantidad de materia orgánica disuelta que aporta color al agua (Grisales and Chaparro. 2012, Nothe et. 2009, Faria et al. 2009, Szabo and Tuhkanen 2016). El parámetro  $A_2/A_4$  indica la relación entre la intensidad de absorción de los grupos de moléculas

que absorben en el espectro ultravioleta y aquellos grupos amarillo-marrón que absorben en el visible en una muestra de agua (Szabo and Tuhkanen, 2016).

#### 4.7.2 Correlación del Parámetro $A_2/A_4$ con Diferentes Tipos de Materia Orgánica e Inorgánica Oxidable

El ozono como oxidante es recomendado en el tratamiento de aguas residuales, como un agente complementario de otros procesos de tratamiento, principalmente porque incrementa la biodegradabilidad y oxida materia orgánica e inorgánica. El conocimiento de la composición del agua residual, es fundamental para predecir la reactividad del ozono y su aplicación potencial (Beltrán 2004). Dada la alta variabilidad en composición que un agua residual puede presentar, se propuso un parámetro sustituto que por una parte permitiera englobar propiedades de interés sanitario, inherentes a la composición del agua residual y por la otra, que fueran características de las reacciones con el ozono. Para ello se hizo uso del parámetro  $\frac{A_2}{A_4} = \frac{Abs.254\text{ nm}}{Abs.436\text{ nm}}$ , este parámetro, presentado por Szabo and Tuhkanen (2016), resultó ser el más apropiado desde el punto de vista de la técnica de absorción electromagnética en el espectro UV-Vis, para la caracterización de la estructura de la materia orgánica e inorgánica disuelta en el agua.

Experimentalmente, se encontró que dicho parámetro se correlacionaba bien con aguas susceptibles de oxidación por el ozono y en especial por el radical hidroxilo. A mayor valor de  $\frac{A_2}{A_4}$ , mayor capacidad de reaccionar con el ozono y viceversa; también se encontró que a mayor exposición de un agua residual al ozono, la relación de absorbancias 254nm/436nm decaía en el tiempo; no obstante, la generación de color durante la oxidación puede afectar la lectura del parámetro, por tanto se debe realizar una prueba de DQO para determinar el verdadero valor del parámetro  $\frac{A_2}{A_4}$ .

Según lo dicho hasta acá, se fabricaron una serie de aguas residuales (sintéticas) representativas, que tenían valores extremos de este parámetro (máximo y mínimo), con el fin de ejecutar un diseño experimental que permitiera conocer una relación matemática entre el tipo de agua y la reactividad al ozono. Esta reactividad al ozono se definió como una propiedad intensiva así:

$$\text{Reactividad al ozono} = \frac{\text{Concentración DQO Removida [ppm]}}{\text{Flujo de } O_3 \text{ alimentado } \left[\frac{mg}{min}\right]} \quad (\text{Ecuación 164})$$

Para la construcción de esta agua residual, se tuvieron en cuenta varios criterios:

- Compuesto de alta reactividad con el ozono (máximo) solución de KI (yoduro de potasio)
- Compuesto de baja reactividad con el ozono (mínimo) (agua destilada)
- Compuesto de reconocida actividad con el ozono (valor mayor del intervalo experimental). Fenol.
- Compuesto de reconocida baja actividad con el ozono (valor menor del intervalo experimental). Ácido oxálico.

Para las aguas residuales en general, que presenten o no color, el cual afecta la medida del parámetro  $A_2/A_4$ , se debe aplicar una prueba de DQO a la muestra, y leer el valor del parámetro en la curva de calibración DQO vs  $A_2/A_4$  Figura 65.

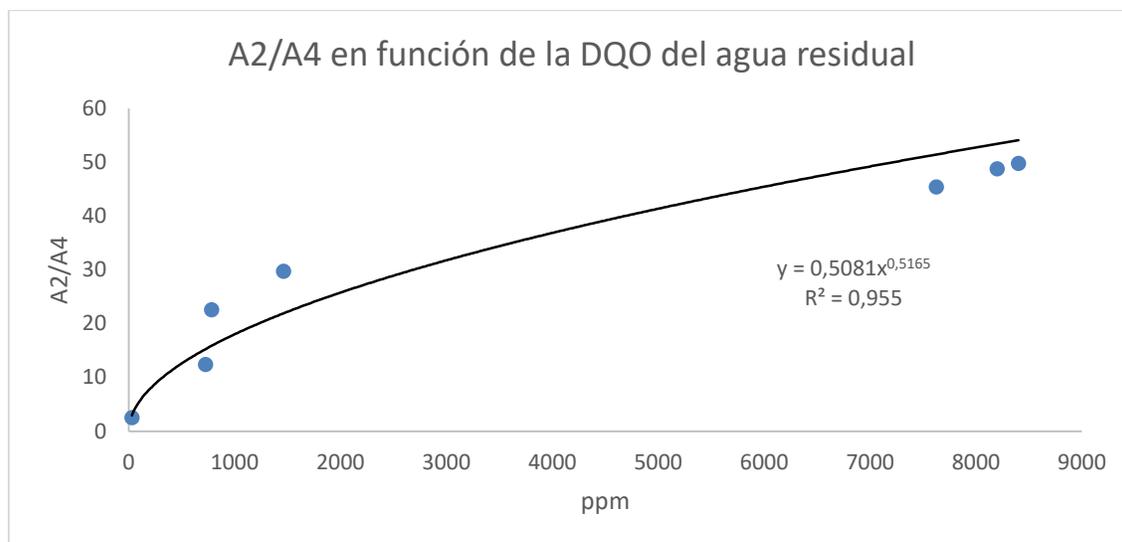


Figura 65. Correlación entre la DQO de un agua residual y el parámetro  $A_2/A_4$ . Fuente: Elaboración propia.

Los resultados del parámetro sustituto  $\frac{A_2}{A_4}$  en las soluciones estándar se presentan en las Figura 66-68.

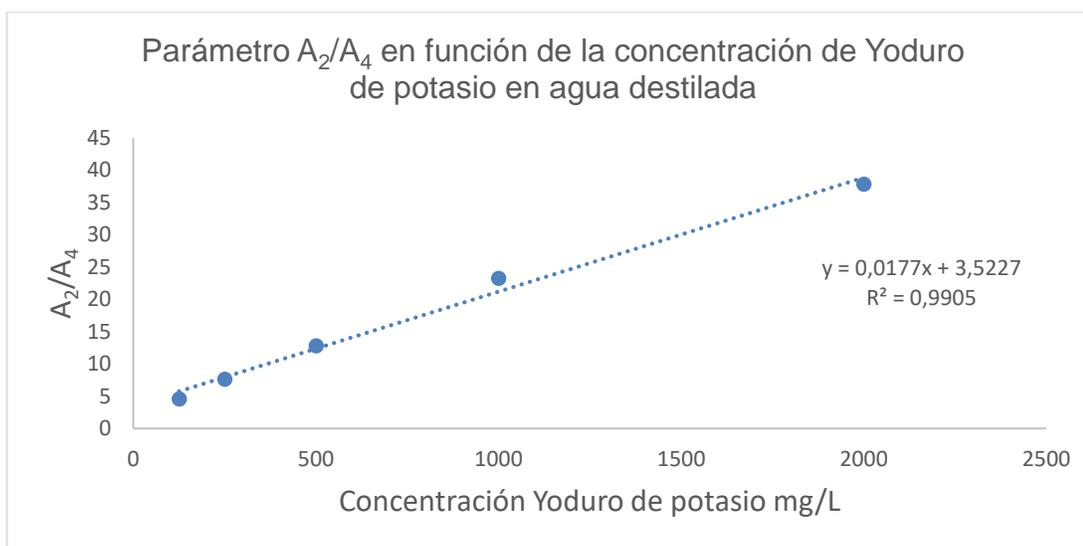


Figura 66. Parámetro sustituto  $A_2/A_4$  a diferentes concentraciones de yoduro de potasio en agua destilada. Fuente: Elaboración propia.

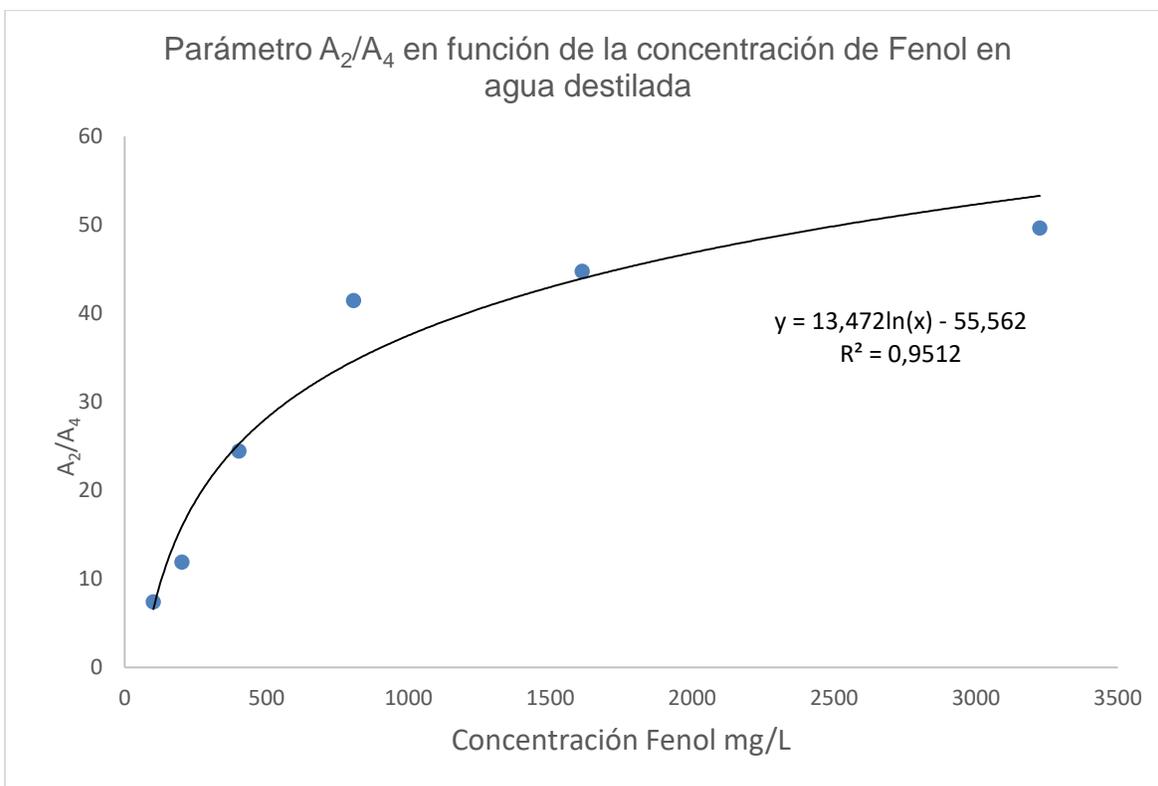


Figura 67. Parámetro sustituto  $A_2/A_4$  a diferentes concentraciones de Fenol en agua destilada.  
Fuente: Elaboración propia.

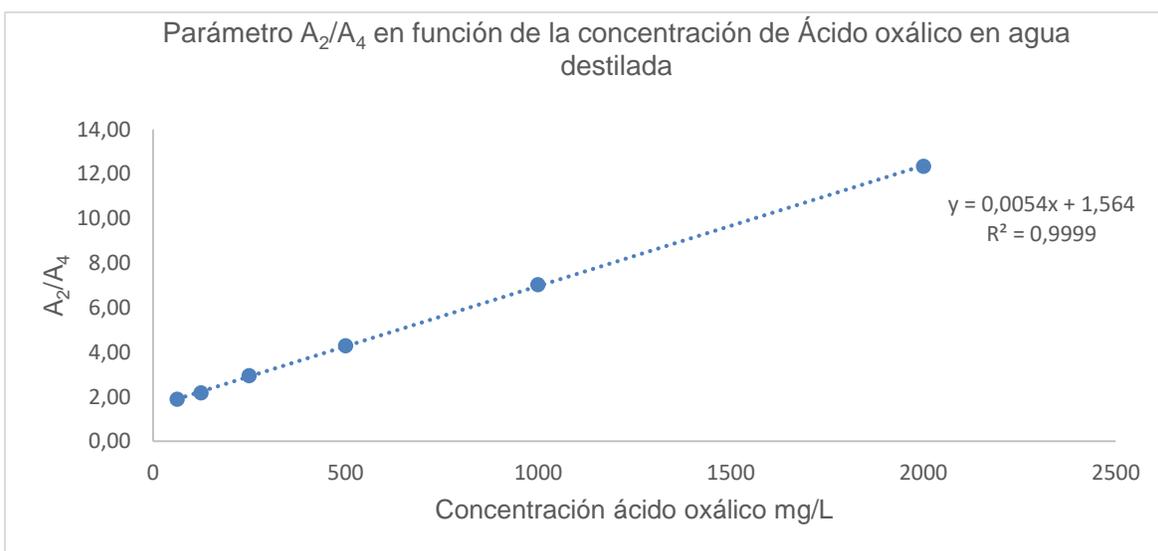


Figura 68. Parámetro sustituto  $A_2/A_4$  a diferentes concentraciones de Ácido oxálico en agua destilada.  
Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver en las Figuras anteriores, este parámetro varía con la concentración del compuesto, pero lo hace acorde con la naturaleza del mismo. Para compuestos de fácil oxidación con el

ozono, por ejemplo el yoduro de potasio (KI) (2000 mg/L) y el Fenol (3225.6 mg/L), este valor es 37,85 y 49,65, respectivamente. Mientras que para el ácido oxálico, para una concentración aproximada de 2000 mg/L este valor es de 12,35. Los valores para el agua destilada y el agua de red de EPM son, respectivamente 1,45 y 1,65. Esto indica que, en principio, este parámetro sustituto podría reflejar la reactividad de la matriz del agua residual con el ozono, dada la gran diferencia de este parámetro entre sustancias de fácil y difícil degradación con el ozono.

El caso del fenol es bastante interesante, en concentraciones por encima de 800 mg/L el parámetro  $A_2/A_4$  varía poco, lo que muestra que este valor tiende a estabilizarse aun a concentraciones altas de materia oxidable alrededor de 50-51. Lo mismo ocurre con el ácido oxálico a concentraciones de 6666,67 mg/L su valor de  $A_2/A_4$  es de 12,38. Lo que indica, en principio, que estos dos valores (50 y 12,38) podrían ser los valores máximo y mínimo en los factores del diseño experimental propuesto.

#### 4.7.3 Diseño Experimental Central Compuesto para Encontrar una Relación Funcional de la Reactividad al Ozono

La investigación aplicó el diseño central compuesto, tomando como factor la relación  $A_2/A_4$ . La variable de respuesta fue la reactividad del agua al ozono. Los niveles se determinaron tanto de acuerdo con los autores Szabo and Tuhkanen (2016) como con ensayos preliminares. Para la relación  $A_2/A_4$ , se asumió como valor máximo, el valor del agua sintética que coincidió con la DQO reportada en las caracterizaciones previas (2014-2016-2017), tomando como referencia el fenol y el ácido oxálico (máxima DQO registrada en las caracterizaciones de referencia, fue de 6315 mg/l realizada al agua residual hospitalaria en octubre de 2014). Para el valor mínimo, se tomó como referencia aquel valor de  $A_2/A_4$  que permitió de acuerdo con el modelo central compuesto, obtener un valor de este parámetro mínimo y positivo ( $[A-\alpha]$ = número mínimo positivo), solo con ácido oxálico.

En la Tabla 30, se presenta el resumen del diseño experimental central compuesto, aplicado al proceso de ozonación catalítica, con los resultados obtenidos en la respuesta seleccionada.

Tabla 30. Resumen del diseño experimental central compuesto aplicado al proceso de ozonación catalítica. Fuente: Elaboración propia.

Corrida experimental	Factor 1	Respuesta
	A:Relación $A_2/A_4$	Reactividad al ozono
		ppm DQO eliminadas/mgO <sub>3</sub> alimentado*min <sup>-1</sup>
	$A_2/A_4$	REACTIVIDAD
1	50	10,960
2	50	10,170
3	2	0,0115
4	2	0,0188
5	26	1,073
6	38	4,850
7	14	0,495

Según el programa *Design Expert® v10*, el análisis de varianza (ANOVA) para el diseño experimental propuesto se presenta en la Tabla 31.

Tabla 31. Resumen ANOVA para el diseño experimental central compuesto, superficie de respuesta modelo cuadrático para el sistema de ozonación catalítica. Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor p Prob > F
Modelo	11.20	2	5.60	320.79	< 0.0001
<i>A-Relación</i> $A_2/A_4$	10.90	1	10.90	624.78	< 0.0001
$A^2$	0.29	1	0.29	16.80	0.0149
Residual	0.070	4	0.017		
Falta de Ajuste (Lack of fit)	0.062	2	0.031	7.91	0.1122
Error puro (Pure Error)		7.833E-003	2	3.916E-003	
Corr. Total		11.27	6		
Desviación estándar		0.13	R2	0.9938	
Media		1.53	R2 ajustada	0.9907	
C.V %		8.65	R2 de predicción	0.9812	
Press		0.21	Precisión adecuada	35.998	

En la Tabla 31, un valor F de 320,79 significa que el modelo es significativo en relación al ruido. Existe para este modelo un 0.01% de probabilidad de que un valor F tan grande pueda ocurrir debido al ruido. Los valores de "Prob> F" inferiores a 0.0500 indican los términos significantes para el modelo; en este caso los términos A y  $A^2$  son significantes. Valores superiores a 0.100 indican que los términos no son estadísticamente significantes para el modelo. En este caso, no existen términos estadísticamente insignificantes. Un valor de "falta de ajuste" 7,91 implica que este término tiene una significación relativa al error puro. Existe un 11.22% de probabilidad de que una "falta de ajuste de valor F" sea mayor debido al ruido.

La ecuación que representa la superficie de respuesta para la "reactividad al ozono" es

$$\sqrt{(\text{Reactividad al ozono})} = 0.099143 + 0.020817 * \frac{A_2}{A_4} + 8.46932E - 04 * \left(\frac{A_2}{A_4}\right)^2 \quad (\text{Ecuación 165})$$

En la Figura 69 se presenta la relación entre los valores reales de reactividad al ozono y los calculados por el modelo, como puede verse ambos valores presentan un buen ajuste.

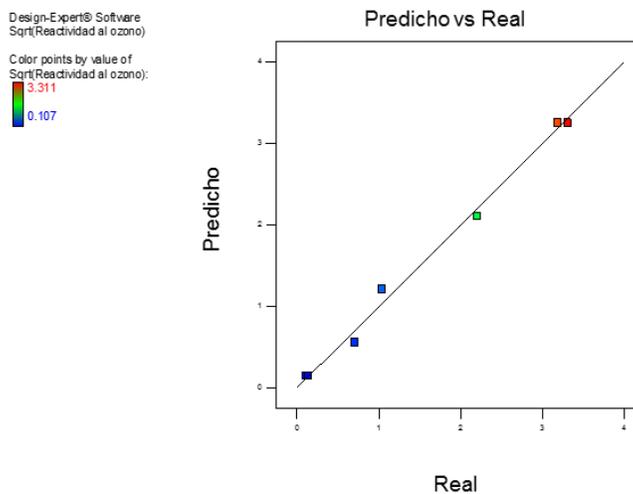


Figura 69. Ajuste de los valores reales y los predichos por el modelo. Fuente: Designe expert. V10.

Los residuales, referidos a la diferencia entre los valores observados y los predichos por el modelo, y como se aprecia en la Figura 70 están dentro del rango tolerado estadísticamente.

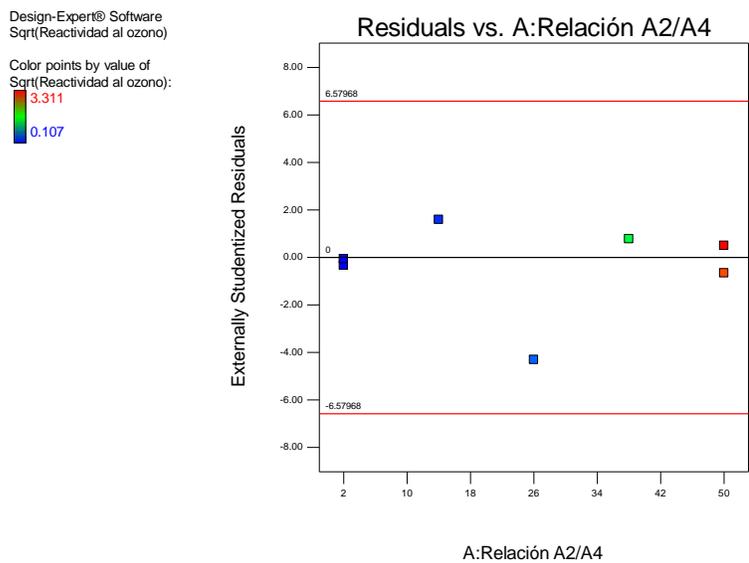


Figura 70. Errores residuales de la respuesta del modelo. Fuente: Fuente: Designe expert. V10.

En la Figura 71 se presenta gráficamente el intervalo de variación de la respuesta del modelo.

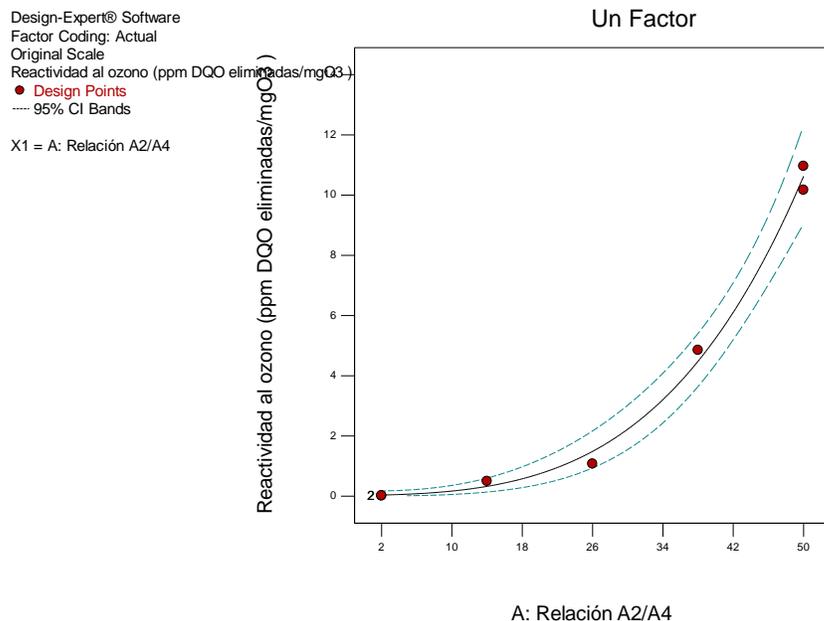


Figura 71. Espacio de variación de la variable de respuesta. Fuente: Designe expert. V10.

Con los datos del parámetro  $A_2/A_4$  y las constantes cinéticas observadas de pseudo primer orden (calculadas con el diseño central compuesto), se encontró una correlación en función de la reactividad al ozono de cada tipo de agua. En la Figura 72, se presenta la gráfica de la correlación de estas dos variables.

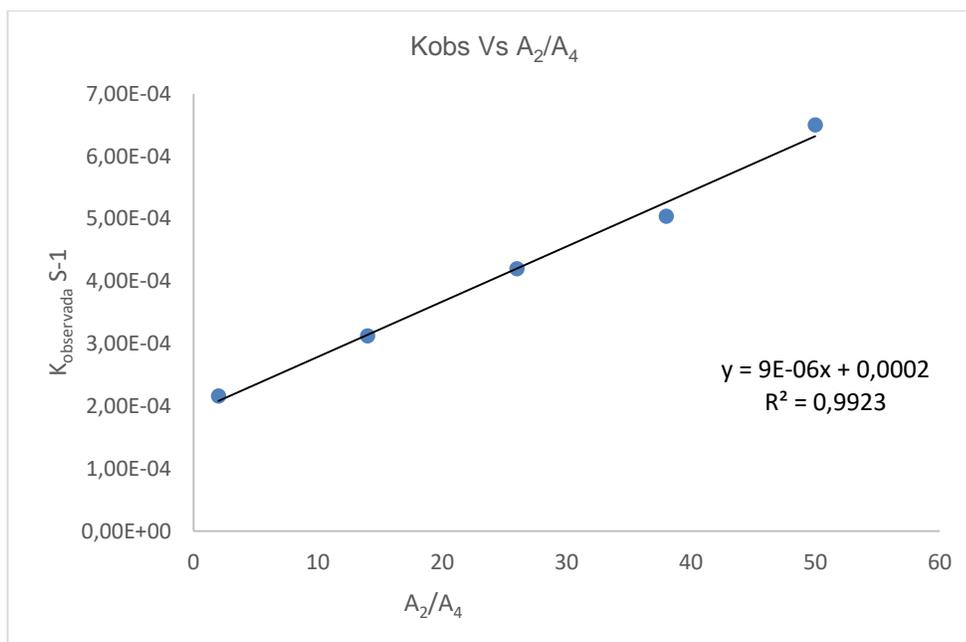


Figura 72. Constante cinética observada de pseudo primer orden en función de la reactividad. Fuente: Elaboración propia.

Esta constante cinética se encuentra al realizar la grafica de los datos experimentales y ajustarlos a una cinética de primer orden, dado que esa fue la cinética que mejor ajuste presentó en el sistema. Esta es la cinética típica en estos sistemas de oxidación avanzada (Elovitz and von Gunten 1999), (Pi et al. 2005), (Park et al. 2004).

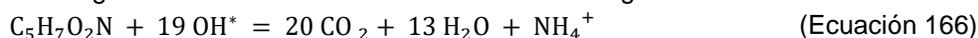
Como se explicó en la sección anterior, la ecuación general de desaparición de la materia orgánica (DQO) es:

$$\frac{dDQO}{dt} = K_{obs} * [DQO]$$

En donde la DQO, representa la materia orgánica e inorgánica oxidable químicamente en el agua residual.  $K_{obs}$ , corresponde a la constante cinética medida experimentalmente mediante la graficación de los datos de desaparición de la DQO en función del tiempo. Esta constante cinética de pseudoprimer orden, tiene contenido las constantes cinéticas de las reacciones homogéneas logradas en el seno del agua tratada, y las heterogéneas dadas sobre la superficie del catalizador. No obstante, esta constante es particular para cada tipo de agua, la cual, a su vez, depende de la matriz de los compuestos orgánicos e inorgánicos que contenga; lo que hace difícil extrapolar estos valores de las constantes a otros tipos de agua. Para salvar este problema, se generó un **índice de oxidación**, el cual busca corregir los valores de las constantes cinéticas observadas experimentalmente. Este índice se calculó con base en la remoción de materia orgánica e inorgánica oxidable, observada en los experimentos (en términos de DQO), y en las moles reales de ozono consumidas, para cada tipo de agua evaluado.

El índice de oxidación, supone que toda la DQO que reacciona se mineraliza, por lo tanto desaparece; por ende, se calculan las moles de radical hidroxilo necesarias para ello, y este valor se divide por las moles alimentadas de ozono al sistema para generar esa cantidad de radicales hidroxilo.

Se toma como base la formula general de la biomasa (ya que es un agua residual, no obstante se podrían utilizar mejores aproximaciones para caracterizar un agua residual más genérica) en una reacción cinética general del radical hidroxilo con la materia orgánica:



Suponer que toda la DQO que reacciona con el radical hidroxilo se mineralizó, no es del todo un error; según los experimentos realizados con el ácido oxálico (compuesto recalcitrante), este se mineralizó casi en un 38% en 60 minutos de reacción. Esta suposición lo que hace químicamente en la ecuación cinética de degradación, es integrar el parámetro dinámico de absorción de ozono, teniendo en cuenta lo que se alimenta y lo que reacciona para cada tipo de agua y, matemáticamente, permite “descontar” la DQO que, realmente, reacciona en el sistema.

Desde el punto de vista de la cinética química, la velocidad de reacción puede ser representada con el nuevo índice de oxidación así:

$$\frac{dDQO}{dt} = [K_{obs} * I.O] * [DQO] \quad (\text{Ecuación 167})$$

Otro argumento para suponer que el oxidante activo en el sistema es el radical hidroxilo y no el ozono, es que no fue posible medir concentraciones de ozono cuantificables con la técnica yodométrica en ningún tiempo, muy probablemente por la naturaleza del sistema, el cual alcaliniza en pasta de cemento Portland, el agua residual tratada previamente en un sistema de vermifiltración, y que le aporta al agua, adicional al pH por encima de 10, iones de hierro ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ), que inducen reacciones tipo Fenton con el ozono y el peróxido de hidrógeno generado en la superficie del carbón activado (constantes cinéticas con el hierro

del orden de  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), (Legube and Leitner, 1999). Esto significa, que la constante cinética observada de pseudo primer orden, es corregida por el parámetro dinámico de absorción de ozono en el sistema.

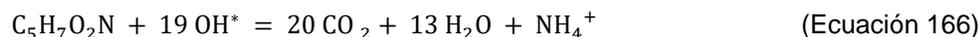
#### 4.7.4 Construcción del Índice de Oxidación

La reactividad al ozono (explicada en detalle en las secciones 4.7.2 y 4.7.3), se basa en cuantificar la materia orgánica e inorgánica oxidable químicamente (DQO), y capaz de consumir el ozono como oxidante original en diferentes tipos de agua residual. Esta medida de la reactividad es útil para calcular cuanta materia orgánica e inorgánica oxidable (ppm), puede degradar un (1) miligramo de ozono puesto en contacto con el agua residual en el sistema propuesto. Es de aclarar que al igual que el factor Rct, explicado por Elovitz and Von Gunten (1999), este parámetro debe de ser medido específicamente para el agua residual a estudiar y sobre todo, en el tipo de sistema que se piensa implementar, principalmente si es diferente de esta propuesta. La ventaja radica en que es una medida rápida, conociendo con anterioridad la relación matemática entre el parámetro  $A_2/A_4$  y la reactividad del sistema particular de trabajo. De acuerdo con lo expuesto en las secciones 4.4 y 4.6, el sistema propuesto es básicamente, un sistema de oxidación avanzada neto, dada la alta tasa de aprovechamiento del ozono para convertirse en radical hidroxilo; por cada mol de ozono que reacciona en el sistema, se producen 2,76 moles  $^*\text{OH}$  medido a través del ácido paraclorobenzóico (PCBa), un compuesto prueba aceptado para la cuantificación de radicales hidroxilo Jans y Hoigné (1985), Pi et al. (2005), Elovitz and Von Gunten (1999), Park et al. (2004), Yong and Lin (2012), Jung and Choi (2006). Este parámetro puede ser utilizado para medir la eficiencia del sistema propuesto, dado que Jans and Hoigné (1998) reportaron que para este tipo de sistemas, por cada mol de ozono ( $\text{O}_3$ ) que reacciona, se generan 0,5 moles de radical hidroxilo ( $^*\text{OH}$ ), lo que ellos definen como un valor aceptable para esta clase de sistemas.

El índice de oxidación (I.O), se compone así

$$I.O = R_{oz} * [O_{3alimentado}] \quad (\text{Ecuación 168})$$

Este parámetro es similar al factor Rct expuesto por Elovitz and von Gunten (1999), pero su cálculo es un poco más rápido; es el producto del rendimiento del ozono ( $R_{oz}$ ), [moles de  $^*\text{OH}$  que reaccionan/moles de ozono que se alimentan]. Las moles de radical hidroxilo ( $^*\text{OH}$ ) que reaccionan, son aquellas que oxidan la DQO en el agua residual y que depende de la matriz de la misma (y por ende del parámetro  $A_2/A_4$ ). Las moles de  $^*\text{OH}$  que reaccionan, son aquellas necesarias para mineralizar esa materia orgánica e inorgánica oxidada por el ozono en el cálculo de la reactividad; es decir, son las ppm eliminadas realmente en el cálculo de la reactividad, pero expresadas en forma teórica con la fórmula general para la materia orgánica  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (Cookson, 1995) (ecuación 166), suponiendo que toda esa materia orgánica fue oxidada y mineralizada por el radical hidroxilo. En la práctica, esto no es del todo cierto, el radical hidroxilo también puede generar cambios en la materia orgánica sin mineralizarla, no obstante, este valor es representativo de la cantidad teórica de radicales hidroxilo, si esta materia orgánica fuese oxidada por él y generada a través del ozono. Por tanto, este índice de oxidación (I.O) es una medida aproximada de cuánto ozono participó, para generar las moles de radicales hidroxilo que eliminaron la DQO calculadas en la reactividad al ozono.



Peso molecular de la materia orgánica: 113 gr/mol

En la Figura 73 se presentan los datos de rendimiento del ozono correlacionados para el cálculo del índice de oxidación (I.O).

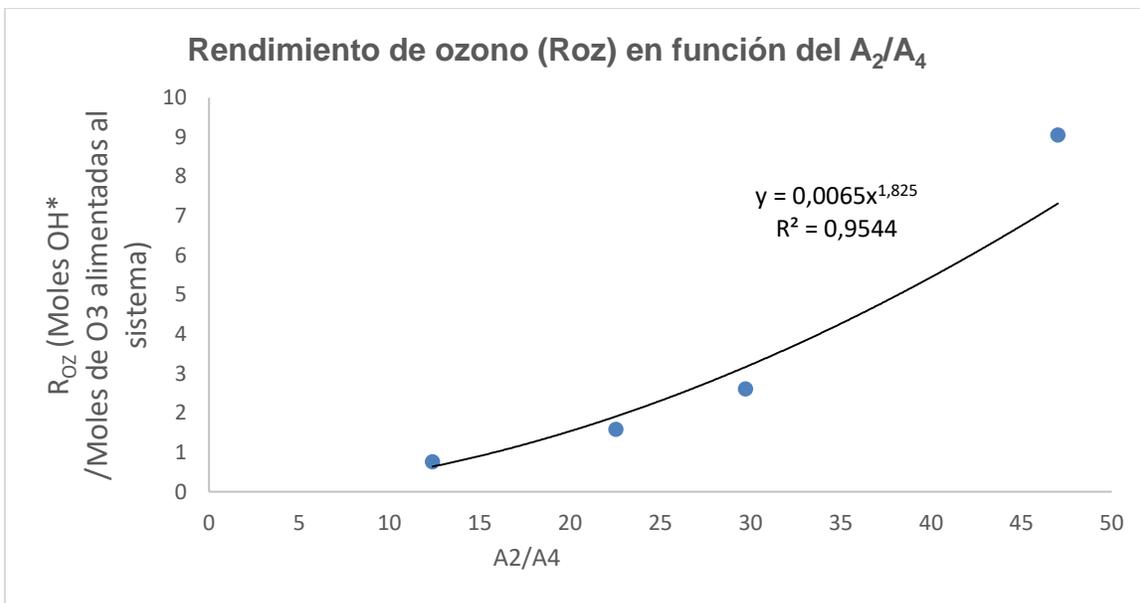


Figura 73. Parámetro Rendimiento de ozono (Roz) para diferentes tipos de agua (A<sub>2</sub>/A<sub>4</sub>). Fuente: Elaboración propia.

Así la ecuación 167 se convierte en:

$$\frac{dDQO}{dt} = -K_{Obs} * R_{Oz} * [DQO] * [O_{3alimentado}] \quad (\text{Ecuación 169})$$

La  $[O_{3alimentado}]$  es un parámetro que depende tanto del equipo de ozono seleccionado, como del caudal del agua residual por tratar:

$$[O_{3alimentado}] = \frac{Q_{M,O} = \text{caudal de ozono que produce el equipo} \left[ \frac{\text{moles de ozono producidas}}{\text{segundo}} \right]}{Q_{A,R} = \text{Caudal de agua residual} \left[ \frac{\text{Litros}}{\text{segundo}} \right]} \quad (\text{Ecuación 170})$$

Este parámetro es variable pero constante, una vez se defina el equipo de ozono y el caudal de agua residual

Realizando separación de variables:

$$\int \frac{dDQO}{DQO} = -K_{Obs.} * R_{Oz} * [O_{3alimentado}] * \int dt \quad (\text{Ecuación 171})$$

Por lo tanto, la ecuación cinética se convierte en:

$$\ln \left( \frac{DQO}{DQO_0} \right) = -K_{Obs.} * R_{Oz} * [O_3] * t \quad (\text{Ecuación 172})$$

Separando variables se tiene:

$$DQO = DQO_0 * e^{(-K_{Obs.} * R_{Oz} * \frac{Q_{M,O}}{Q_{A,R}} * t)} \quad (\text{Ecuación 173})$$

La constante cinética de seudoprimer orden  $-K_{Obs.}$  se correlaciona con la temperatura de acuerdo a la Ley de Arrhenius

$$K_{Obs.} = K_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{(Ecuación 174)}$$

Donde,

$E_a$  es la energía de activación, [cal/mol]

R la constante de los gases, 1,987207 [cal/mol K]

T la temperatura. [K]

El término  $-E_a/RT$  es adimensional.

Una vez conocido el régimen cinético del proceso, el régimen hidráulico y la absorción de ozono en el sistema para cada tipo de agua, se pueden determinar las ecuaciones generales de diseño para el sistema particular.

#### 4.7.5 Comparación del Índice de Oxidación Vs el Factor Rct

El factor Rct es un parámetro desarrollado por los autores Elovitz y Von Gunten (1999), con el fin de salvar el inconveniente de conocer la concentración de los radicales hidroxilos en solución. Este parámetro ha mostrado ser bastante práctico a la hora de predecir la degradación de un contaminante particular en aguas naturales (aguas relativamente limpias). Sin embargo, los autores resaltan que este parámetro se debe calcular para cada tipo de agua y encontraron en un trabajo posterior (Elovitz et al. 2000), que este parámetro se ve fuertemente influenciado por cambios en la temperatura, el pH y el tipo y concentración de la materia orgánica natural. Por lo que sugieren los autores, debe medirse regularmente (mes por mes) para ajustar la dosis de ozono en un sistema de tratamiento.

El índice de oxidación propuesto en esta investigación (I.O), también debe calcularse para cada tipo de agua, aunque debido al acondicionamiento previo en pasta de cemento Portland; esto de alguna manera, blinda el sistema contra cambios bruscos en el pH del agua residual de entrada y por lo tanto, le da estabilidad al valor del índice calculado. Es claro que este índice depende también de la hidráulica del sistema y de la manera de ingresar el ozono al mismo, por lo que si se quiere usar en otro tipo de sistema de tratamiento, se debe implementar una serie de experimentos donde se tenga en cuenta la reactividad al ozono, el rendimiento del ozono, entre otros, pues estos parámetros son particulares de cada sistema.

El parámetro propuesto en esta investigación (índice de oxidación I.O), puede verse como un complemento del parámetro Rct propuesto por Elovitz and Von Gunten (1999); debido a que el factor Rct, es adecuado para determinar la generación de manera indirecta de los radicales hidroxilo en aguas naturales, mientras que el índice de oxidación se acomoda mejor con aguas altamente contaminadas. La complementariedad del sistema propuesto en esta investigación (acondicionamiento de pH  $\geq 10$ - sistema de oxidación con ozono) le da robustez al índice y a la vez estabilidad, ya que los valores de reactividad son muy parecidos para diferentes tipos de agua residual. Para los tiempos de reacción propuestos (menores a treinta (30) minutos), el índice se comporta de manera constante. Al igual que el factor Rct, el Índice de oxidación debe de calcularse para cada tipo de agua, mediante un diseño experimental. El índice de oxidación, se fundamenta en la primera ley de la termodinámica, en el sentido que parte de un balance de materia general y como esta materia desaparece (se convierte en energía y otras especies oxidadas) en el sistema, esto le da al índice mayor peso específico y le permite realizar extrapolaciones a otros sistemas.

El sistema de tratamiento de aguas residuales propuesto en esta investigación, es un sistema de oxidación avanzada neto, caracterizado a través de la desaparición del ácido paraclorobenzoico y de acuerdo con el mismo; es un sistema muy superior en cuanto a generación de radicales hidroxilo con

relación a otros sistemas de su tipo. El parámetro índice de oxidación (I.O), facilita el cálculo de la desaparición de la DQO del sistema. La expresión obtenida para la desaparición de la DQO de un agua residual, toma relevancia en la evaluación de eficiencias de tratamiento, de cara a cumplir los límites permitidos en la legislación ambiental colombiana en términos de DQO.

#### 4.8 Modelación Matemática del Proceso

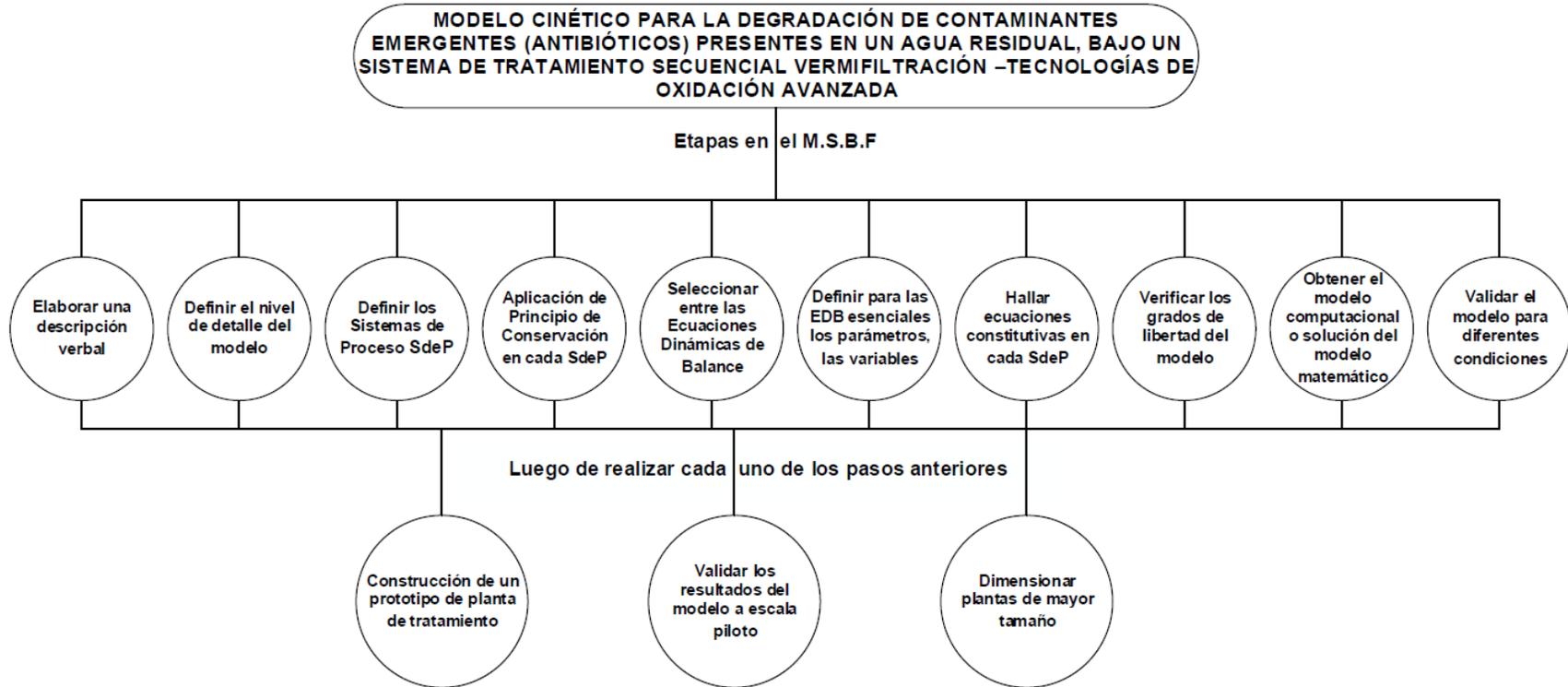


Figura 74. Modelación Matemática del Proceso. Fuente: Elaboración propia.

#### 4.8.1 Modelo semifísico de base fenomenológica (para la degradación de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en un agua residual, bajo un sistema de tratamiento secuencial vermifiltración –tecnologías de oxidación avanzada.

El agua residual hospitalaria es especial, debido, no solo a la alta carga contaminante (representada como DQO), sino también a la presencia de sustancias recalcitrantes (antibióticos, disruptores endocrinos, entre otros) que resisten los tratamientos biológicos convencionales como lodos activados. La propuesta de tratamiento, está pensada para tratar un agua residual similar, a la de una institución hospitalaria de primer nivel de la ciudad de Medellín. La institución hospitalaria seleccionada presenta ocho (8) puntos de descarga de agua residual a la red de alcantarillado público. Los valores de los parámetros representativos para estos puntos de descarga se muestran en la Tabla 32.

Tabla 32. Caracterización de los puntos de descarga de la institución universitaria de primer nivel. Fuente. Monitoreo efectuado entre el 15-16 y 21-22 de noviembre de 2017 en la institución Hospitalaria.

Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015																		
Artículo 14: Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas – ArnD de actividades de atención a la salud humana con y sin internación y artículo 16: Vertimiento a sistema de alcantarillado público.																		
PARÁMETRO	UNIDAD	Límite Máx. Permissible	Consulta externa		Banco de sangre		Pediatría		Policlínica		Medicina Interna		Pensionados Neurología		Lavandería		Pensionados Juan del Corral	
			Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento
<b>Generales</b>																		
pH	Unidades de pH	Entre 5.0 a 9.0	7.10-8.44	Cumple	6.66-7.76	Cumple	7.16-7.96	Cumple	6.46-7.53	Cumple	6.91-7.93	Cumple	6.86-7.62	Cumple	6.79-7.64	Cumple	7.00-7.60	Cumple
Temperatura	°C	40°C	19.0-25.4	Cumple	19.0-24.0	Cumple	19.0-24.8	Cumple	19.0-23.9	Cumple	21.2-25.4	Cumple	22.0-25.5	Cumple	19.5-26.5	Cumple	20.2-27.6	Cumple
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	300.0	436.90	No Cumple	614.90	No Cumple	430.30	No Cumple	146.70	Cumple	779.70	No Cumple	708.80	No Cumple	702.20	No Cumple	188.00	Cumple
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	225.0	176.06	Cumple	234.74	No Cumple	225.23	No Cumple	72.98	Cumple	226.59	No Cumple	321.88	No Cumple	317.08	No Cumple	67.18	Cumple
Sólidos Suspendidos	mg SS/L	75.00	45.00	Cumple	40.10	Cumple	47.80	Cumple	7.70	Cumple	189.30	No Cumple	61.10	Cumple	72.50	Cumple	49.20	Cumple
Sólidos Sedimentables	mL SSED/L/h	7.50	0.40	Cumple	Menor de 0.10	Cumple	0.20	Cumple	0.40	Cumple	5.50	Cumple	Menor de 0.10	Cumple	0.40	Cumple	0.50	Cumple
Grasas y/o Aceites #1	mg Grasas/L	15.00	3.30	Cumple	4.10	Cumple	13.70	Cumple	Menor de 3.0	Cumple	26.20	No Cumple	9.20	Cumple	6.30	Cumple	Menor de 3.0	Cumple
Grasas y/o Aceites #2	mg Grasas/L	15.00	3.60	Cumple	8.00	Cumple	11.00	Cumple	Menor de 3.0	Cumple	23.90	No Cumple	6.50	Cumple	3.90	Cumple	Menor de 3.0	Cumple
Grasas y/o Aceites #	mg Grasas/L	15.00	Menor de 3.0	Cumple	5.40	Cumple	16.00	No Cumple	Menor de 3.0	Cumple	23.90	No Cumple	5.70	Cumple	4.60	Cumple	Menor de 3.0	Cumple
Fenoles Totales	mg Fenol/L	0.20	0.10	Cumple	Menor de 0.08	Cumple	0.08	Cumple	0.10	Cumple	Menor de 0.08	Cumple	Menor de 0.08	Cumple	Menor de 0.08	Cumple	Menor de 0.08	Cumple
Detergentes	mg SAAM/L	Análisis y reporte	2.06	N/A	12.07	N/A	5.67	N/A	0.92	N/A	9.42	N/A	4.84	N/A	4.02	N/A	1.09	N/A
<b>Compuestos de fósforo</b>																		
Fósforo Reactivo (Ortofosfatos)	mg/L	Análisis y reporte	5.643	N/A	0.430	N/A	5.011	N/A	Menor de 0.030	N/A	5.011	N/A	3.432	N/A	3.432	N/A	1.457	N/A
Fósforo Total	mg P/L	Análisis y reporte	6.070	N/A	2.306	N/A	6.539	N/A	0.057	N/A	5.123	N/A	5.234	N/A	4.709	N/A	2.625	N/A
<b>Compuestos de nitrógeno</b>																		
Nitratos	mg NO <sub>2</sub> /L	Análisis y reporte	7.897	N/A	10.125	N/A	5.164	N/A	1.012	N/A	5.872	N/A	5.569	N/A	2.784	N/A	2.632	N/A
Nitritos	mg NO <sub>2</sub> /L	Análisis y reporte	0.310	N/A	0.015	N/A	0.0140	N/A	0.066	N/A	0.023	N/A	0.036	N/A	Menor de 0.005	N/A	0.187	N/A
Nitrógeno Amoniacal	mg NO <sub>2</sub> /L	Análisis y reporte	18.63	N/A	4.24	N/A	23.87	N/A	Menor de 3.00	N/A	31.74	N/A	16.45	N/A	37.48	N/A	10.65	N/A
Nitrógeno Total	mg NO <sub>2</sub> /L	Análisis y reporte	97.44	N/A	44.12	N/A	83.83	N/A	5.35	N/A	81.27	N/A	81.66	N/A	66.93	N/A	11.66	N/A
<b>Iones</b>																		

Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015																		
Artículo 14: Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas – AmD de actividades de atención a la salud humana con y sin internación y artículo 16: Vertimiento a sistema de alcantarillado público.																		
PARÁMETRO	UNIDAD	Límite Mx. Permisible	Consulta externa		Banco de sangre		Pediatria		Policlinica		Medicina Interna		Pensionados Neurologia		Lavanderia		Pensionados Juan del Corral	
			Resultado	Cumplim nto	Resultado	Cumplim nto	Resultado	Cumplim nto	Resultado	Cumplim nto								
Cianuro Total	mg N/L	0.50	Men or de 0.02	Cum ple	Men or de 0.02	Cum ple	Men or de 0.02	Cum ple	Men or de 0.02	Cum ple								
Metales y Metaloides																		
Cadmio	mg Cd/L	0.05	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple
Cromo Total	mg Cr/L	0.50	0.00 62	Cum ple	0.00 97	Cum ple	0.00 82	Cum ple	0.00 68	Cum ple	0.01 33	Cum ple	0.00 75	Cum ple	0.00 84	Cum ple	0.02 70	Cum ple
Mercurio Total	mg Hg/L	0.01	Men or de 0.00 10	Cum ple	0.00 22	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple	Men or de 0.00 10	Cum ple
Plata	mg Ag/L	Análisis y reporte	Men or de 0.06 2	N/A	Men or de 0.06 2	N/A	Men or de 0.06 2	N/A	Men or de 0.06 2	N/A								
Plomo	mg Pb/L	0.10	0.00 73	Cum ple	0.01 17	Cum ple	0.00 50	Cum ple	Men or de 0.00 50	Cum ple	0.01 74	Cum ple	0.01 07	Cum ple	0.06 70	Cum ple	0.01 71	Cum ple
Otros parámetros para análisis y reporte																		
Alcalinidad Total	mg CaCO 3/L	Análisis y reporte	86.8 7	N/A	104. 93	N/A	42.0 6	N/A	Men or de 9.0	N/A	216. 33	N/A	638. 19	N/A	499. 00	N/A	70.7 2	N/A
Acidez Total	mg CaCO 3/L	Análisis y reporte	20.3	N/A	21.2 0	N/A	Men or de 9.0	N/A	Men or de 9.0	N/A	24.3 0	N/A	13.1 0	N/A	58.9 0	N/A	Men or de 9.0	N/A
Dureza Cálcica	mg CaCO 3/L	Análisis y reporte	37.7	N/A	42.3	N/A	38.5	N/A	7.12	N/A	48.8	N/A	55.6	N/A	65.8	N/A	39.3	N/A
Dureza Total	mg CaCO 3/L	Análisis y reporte	53.0 0	N/A	43.1 0	N/A	46.9 0	N/A	8.77	N/A	84.4 0	N/A	67.8 0	N/A	116. 00	N/A	65.1	N/A
Color real 436 nm	m-1	Análisis y reporte	3.32	N/A	2.70	N/A	3.15	N/A	0.57	N/A	3.24	N/A	1.50	N/A	2.27	N/A	1.85	N/A
Color real 525 nm	m-1	Análisis y reporte	1.54	N/A	1.42	N/A	1.47	N/A	0.27	N/A	1.74	N/A	0.66	N/A	1.03	N/A	1.01 0	N/A
Color real 620 nm	m-1	Análisis y reporte	0.90	N/A	0.85 3	N/A	0.90 4	N/A	0.18 8	N/A	1.17	N/A	0.36 6	N/A	0.62 6	N/A	0.69 8	N/A

Como se observa en la Tabla 32, el punto llamado “medicina interna” presenta una serie de parámetros por fuera de los límites permisibles, DQO de 779,70 mg/l, DBO<sub>5</sub> de 226,59 mg/L, Sólidos Suspendidos 189,30 mg/L y Grasas y aceites 26,2 mg/L. Según los valores máximos permitidos en la resolución 631 de 2015, dichos valores de DQO y DBO<sub>5</sub> están por fuera del límite permisible (300 mg/L para DQO y 225 mg/L para DBO<sub>5</sub>). Igual situación ocurre con los sólidos suspendidos totales, cuyo valor máximo permitido por la norma es de 75 mg/L y las grasas y aceites de 15 mg/L, así que ambos parámetros incumplen lo estipulado en la norma. Por tal razón, se seleccionaron los parámetros de salida de este punto, para realizar una prueba piloto que tratará un caudal de 10 ml/min de agua residual sintética, en donde se hará seguimiento a estos parámetros que están por fuera de la norma, como también al antibiótico Meropenem.

La propuesta de tratamiento, abarca un sistema biológico de tratamiento de aguas residuales (vermifiltro), acoplado a un sistema de oxidación avanzada. El vermifiltro recibe el agua residual cruda, en donde se elimina gran parte de la contaminación representada por los parámetros DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos suspendidos y totales que están por fuera de norma. La salida de agua de este sistema es la entrada para el sistema de acondicionamiento de pH  $\geq 10$ ; luego la salida de este sistema es la alimentación del sistema de ozonación catalítica, al agua tratada debe ajustarse el pH a través de un medio filtrante compuesto de cuarzo, antes de verse a la red de alcantarillado público.

#### 4.8.2 Elaborar una Descripción Verbal y un Diagrama de Flujo de Proceso que se Complementen

Se pretende construir un sistema de tratamiento de agua residual a escala piloto, específicamente agua contaminada con el antibiótico Meropenem, basado en la tecnología de Vermifiltración y ozonación catalítica (ozono catalizado con carbón activado). Para ello, se trabajará con un agua residual sintética a condiciones fisicoquímicas y de toxicidad, similares a las de aguas residuales de una institución hospitalaria, la cual se ha caracterizado previamente.

El agua residual entra primero a un sistema de Vermifiltración compuesto por un vermilecho y por lombrices. Este vermilecho está compuesto por materiales característicos con un área superficial, porosidad y pH adecuados, lo cual le confiere características especiales para la filtración de los sólidos totales y disueltos presentes en el agua residual. Además, sirve de soporte y alojamiento para las lombrices (*Eisenia foétida*). Estas lombrices, en asocio con microorganismos y enzimas, degradan gran parte de la materia orgánica presente en el agua residual.

El agua de salida de este sistema, presenta entre 10-50% de la DQO inicial y es ingresada a un reactor de lecho empacado con cemento Portland sólido como modificador del pH, de allí el agua residual debe salir con  $\text{pH} \geq 10$ . Esta agua con pH modificado se pone en contacto con ozono gaseoso generado a partir de un concentrador de oxígeno (92-95% de oxígeno puro) e inyectado al sistema mediante un tubo Venturi; a su vez, agua y ozono ingresan a otro reactor de lecho empacado con perlas de vidrio impregnadas con carbón en polvo en su superficie. El ozono reacciona con el pH del agua y con la superficie del carbón fijo en las perlas durante un tiempo máximo, el cual garantiza los niveles de remoción de DQO remanente y la toxicidad. En este sistema se generan radicales hidroxilo, entre otros oxidantes (iniciadores y promotores de las reacciones en cadena), los cuales degradan tanto la materia orgánica e inorgánica oxidable presente en el agua residual, como también la sal del antibiótico Meropenem, hasta llevarlo al menos parcialmente, a  $\text{CO}_2$  y agua (mineralización). Al agua tratada se le mide la concentración residual de Meropenem, DQO y su toxicidad remanente, a fin de determinar su disposición final.

#### 4.8.3 Nivel de Detalle del Modelo y Formulación de la Hipótesis de Modelado

El M.S.B.F pretende responder a la siguiente pregunta ¿Cómo cambian respecto al tiempo, la concentración final de Meropenem y la DQO del agua residual tratada, ante cambios en el tipo y cantidad de materia orgánica e inorgánica oxidable que ingresa en el agua residual?

##### Hipótesis para el modelado

El agua residual entra primero en contacto con un sistema de Vermifiltración, el cual está compuesto de un vermilecho y lombrices. Este sistema permite eliminar la DQO (mínimo 50%) y el Meropenem (mínimo 50%) por la combinación de varios mecanismos como adsorción-filtración-degradación biológica e ingestión (por parte de las lombrices). La descripción de un único mecanismo de degradación de materia orgánica e inorgánica oxidable en este tipo de sistema es bastante complejo. La aproximación a este problema se ha abordado mediante modelos empíricos de base fenomenológica, que permiten conocer la relación entre variables hidráulicas (T.R.H, TR, C.O.S etc) densidad de siembra de lombrices, entre otros y la eficiencia de eliminación de materia orgánica Lourenc y Nunes (2017), Dimitrova et al. (2010).

El agua de salida pasa a través de un lecho empacado con cemento Portland sólido, el cual se utiliza como acondicionador de pH y material de relleno. El pH de salida debe ser mayor o igual a 10. Se supone flujo pistón como una serie de N tanques CSTR. No hay cambios apreciables de temperatura

del agua residual debido a que la solubilización de iones  $\text{OH}^-$ , se supone isotérmica. El agua residual con pH modificado, ingresa a un tanque donde es bombeada en recirculación por un tiempo de  $t$  minutos, donde a través de un tubo Venturi se inyecta un flujo de ozono al agua, este reacciona directa e indirectamente de manera casi instantánea. El sistema posee un lecho de 1 metro de longitud ( $\phi$  2"), de perlas de cristal de 10 mm de diámetro (aproximadamente), recubiertas con carbón activado en polvo.

A partir del ingreso del ozono y de su contacto con el agua residual con pH modificado en el tubo Venturi, comienza la generación de las especies oxidantes, principalmente el radical hidroxilo y otras especies que tienen el papel de promover las reacciones en cadena tipo radical. El ozono reacciona en el seno del líquido y en la superficie del carbón activado. La oxidación de la materia orgánica e inorgánica se da básicamente, por oxidación con el radical hidroxilo y otras especies oxidantes. El ozono y el agua residual circulan en co-corriente en el reactor tubular. Los cambios en la temperatura del agua se consideran despreciables. Por efecto del bombeo, se supone que toda la masa de agua al interior del reactor tubular se encuentra en flujo pistón como una combinación de varios tanques CSTR en serie.

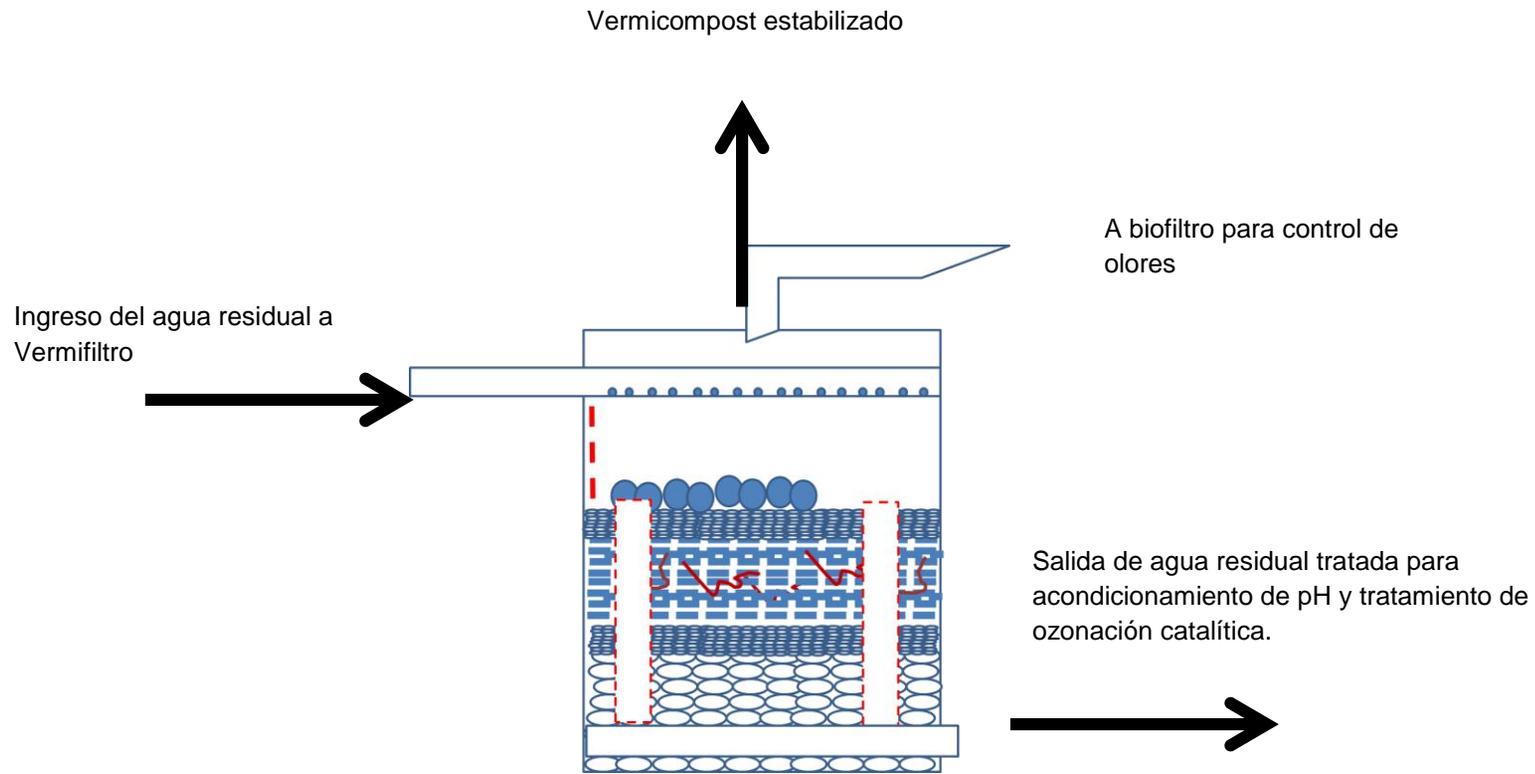


Figura 75A. Diagrama de flujo de proceso de tratamiento de un agua residual contaminada con Meropenem (Vermifiltración). Fuente: Elaboración propia.

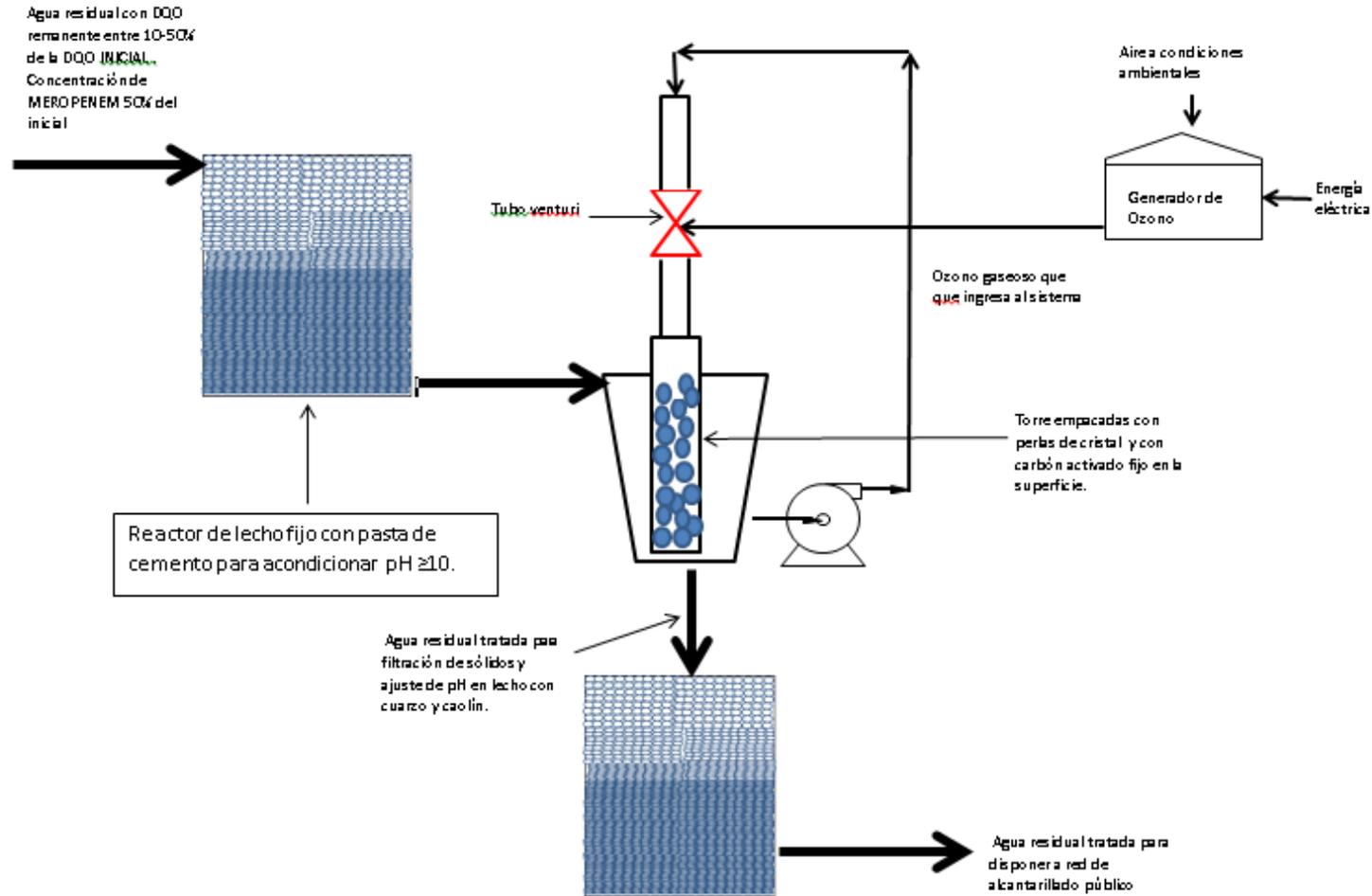


Figura 75B. Diagrama de flujo de proceso de tratamiento de un agua residual contaminada con Meropenem (Acondicionamiento de pH y sistema de oxidación avanzada). Fuente: Elaboración propia

#### **4.8.4 Definir tantos Sistemas de Proceso (SdeP) sobre el Proceso que se modelará, como los exija el nivel de detalle y representar la relación de todos los SdeP en un diagrama de flujo en bloques (DB)**

El proceso se desarrolla en 4 fases. Una fase es el tratamiento en un sistema de Vermifiltración, donde se eliminan sólidos suspendidos y flotantes, DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos totales, nutrientes como nitrógeno y fósforo. Una segunda fase es el acondicionamiento del pH del agua residual por tratar; una tercera fase es la oxidación propiamente de la contaminación remanente (materia orgánica e inorgánica oxidable y Meropenem). Una cuarta fase es el ajuste de pH a los valores estipulados en la norma (pH entre 5-9), con remoción de sólidos suspendidos remanentes. El modelo ha desarrollar es de carácter macroscópico, por lo tanto en este proceso se tomarán 13 sistemas de proceso. Los sistemas de proceso SdeP<sub>I</sub> y SdeP<sub>II</sub>, están asociados al agua residual y al vermifiltro.

El sistema de proceso tres (3) o total (SdeP<sub>III</sub>), está asociado a la unión de los SdeP anteriores. La transferencia de calor entre estos sistemas anteriores, y de ellos con el medio ambiente se considera despreciable. La relación entre los sistemas de proceso I y II está asociado a la remoción de DQO, sólidos totales y nutrientes que pasan del agua al vermifiltro. Por su parte, el sistema de proceso II presenta su propia dinámica interna asociada a la interrelación entre lombrices-microorganismos y dicha dinámica está fuera del alcance del presente estudio.

Los sistemas de proceso IV y V son respectivamente, el agua residual tratada en el vermifiltro y la pasta de cemento Portland sólido. Esta agua presenta menos contaminación que la inicial, pero aún con parámetros como DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos suspendidos totales y nutrientes por fuera de la norma (resolución 631 de 2015). Estos sistemas de proceso, están asociados al segundo reactor, su función es adecuar el pH del agua residual por encima de 10. La relación entre estos dos sistemas de proceso anteriores, es la transferencia de iones OH<sup>-</sup> y en caso estricto la transferencia de calor, que se considera despreciable.

La unión de los sistemas anteriores conforma el sistema de proceso VI. Los sistemas de proceso siete (SdeP<sub>VII</sub>), ocho (SdeP<sub>VIII</sub>) y nueve (SdeP<sub>IX</sub>), son los asociados a la fase líquida, gaseosa y sólida, respectivamente, en el tercer reactor. Hasta el sistema de proceso nueve (SdeP<sub>IX</sub>) (fase sólida), llega el ozono y la contaminación. Del sistema de proceso ocho (SdeP<sub>VIII</sub>) (fase gaseosa) sale ozono para el sistema de proceso siete (SdeP<sub>VII</sub>) y el sistema de proceso nueve (SdeP<sub>IX</sub>). Al sistema de proceso 7 (SdeP<sub>VII</sub>) (fase líquida) llega ozono y especies oxidantes desde la superficie del carbón. El sistema de proceso diez, es un sistema de proceso total, que engloba los tres sistemas de proceso anteriores, de donde sale CO<sub>2</sub>, agua, nitrógeno y oxígeno sin reaccionar. El agua que sale del sistema diez, es un agua que cumple con las condiciones exigidas por la norma (resolución 631 de 2015) excepto por el valor de pH que sigue alrededor de 10; por lo tanto, esta agua ingresa a un filtro descendente, compuesto de cuarzo y lecho de río de diferentes granulometrías, con el fin de adecuar el pH y retener sólidos. Este último reactor está compuesto por el sistema de proceso once (SdeP<sub>XI</sub>), agua residual tratada sin ajuste de pH y el sistema de proceso doce (SdeP<sub>XII</sub>) formado por el filtro descendente. Ambos conforman el sistema de proceso trece (SdeP<sub>XIII</sub>).

## Nombres de las Corrientes

1. Flujo de entrada del agua residual al sistema de proceso tres (SdeP<sub>III</sub>) (vermifiltro). Agua contaminada con Meropenem y diferentes concentraciones de DQO, DBO<sub>5</sub>, Sólidos totales, alcalinidad simulando condiciones de agua residual real.
2. Flujo de salida del agua residual sintética del sistema de proceso tres, vermifiltro (SdeP<sub>III</sub>), con menor contaminación de Meropenem, DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos totales.
3. Contaminación que se traslada del agua residual al Vermifiltro.
4. Flujo de vermicompost el cual sale del sistema de proceso tres.
5. Flujo de entrada al sistema de proceso seis (SdeP<sub>VI</sub>) (reactor dos acondicionador de pH). Este flujo coincide tanto en volumen como en concentración con el flujo dos.
6. Flujo de salida del sistema de proceso seis (SdeP<sub>VI</sub>) (reactor dos acondicionador de pH). Es un agua residual tratada en el Vermifiltro con pH ajustado con pasta de cemento. La concentración de iones OH<sup>-</sup> es mayor que la observada a la entrada, pH ≥ 10.
7. Flujo de iones OH<sup>-</sup> que pasa del cemento sólido al agua líquida contaminada. En el caso estricto se observa un intercambio de calor entre la fase acuosa y fase sólida o viceversa. No obstante, este intercambio calórico se considera despreciable, porque la diferencia de temperatura entre ambas fases, líquida y sólida, es muy pequeña.
8. Flujo de entrada de agua residual al sistema de oxidación avanzada ozono y carbón activado. Sistema de proceso diez SdeP<sub>X</sub>.
9. Flujo de salida del sistema de proceso diez. Es un agua residual tratada con los requerimientos de la norma en cuanto a remoción de Meropenem, DQO, DBO<sub>5</sub>, nutrientes, pero sin los parámetros pH y sólidos totales.
10. Flujo al seno de fluido líquido desde la superficie del carbón de especies oxidadas, CO<sub>2</sub> y agua.
11. Flujo másico de especies oxidadas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) que salen del compartimento i hacia el compartimento i+1. Kg/s
12. Flujo de ozono gaseoso que pasa a la fase líquida y que toma dos posibles rutas una, la reacción directa del ozono con la contaminación. Y la otra, la reacción del ozono con el pH de la solución, para transformarse en radicales hidroxilo a través de las reacciones de iniciación, propagación y terminación, de acuerdo con Pereira et al. (2014).
13. Flujo de materia oxidable hasta la superficie del carbón activado.
14. Flujo total de ozono gaseoso el cual ingresa al sistema de proceso diez.
15. Flujo de salida de aire (oxígeno y nitrógeno) del sistema de proceso diez.
16. Flujo de ozono gaseoso que reacciona con la contaminación en la superficie del carbón activado en polvo, para formar radicales hidroxilo en la superficie.
17. Flujo de entrada del agua residual tratada al sistema de proceso trece (13). Acondicionamiento de pH. Este flujo coincide con el flujo 9, que es la salida del sistema de proceso diez (10).
18. Flujo de salida de agua residual tratada del sistema de proceso trece (13) para disponer en alcantarillado público; esta cumple los requerimientos de la norma en cuanto pH, sólidos suspendidos totales, Meropenem, DQO, DBO<sub>5</sub> etc.
19. Flujo de iones H<sup>+</sup>, que pasan de la pasta de cuarzo al agua residual.
20. Flujo másico de sólidos totales pasados del agua residual al filtro descendente. Kg/s
21. Flujo másico de sólidos totales que salen del filtro descendente, kg/s.

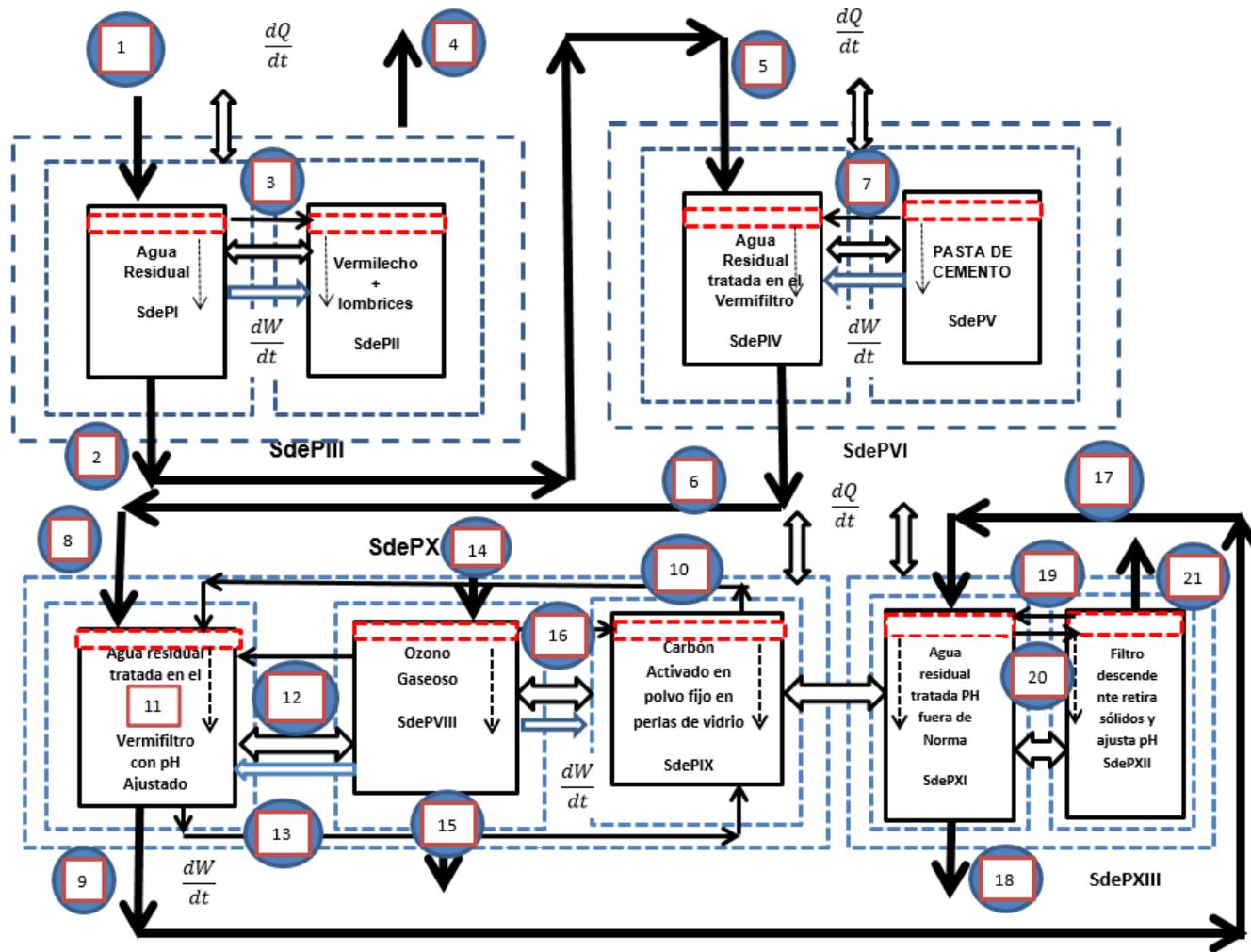


Figura 76. Diagrama de procesos por corrientes. Fuente: Elaboración propia

En el caso estricto, se observa un intercambio de calor entre la fase acuosa, la fase gaseosa y la sólida o viceversa. No obstante, este intercambio calórico se considera despreciable pues las diferencias de temperatura entre estas fases son muy pequeñas.

Para ver en mayor detalle la Aplicación de Principio de Conservación en cada sistema de proceso SdePIII y las ecuaciones dinámicas de balance ver el Anexo G, en el cual se encuentran las siguientes secciones:

G.1 Aplicación de Principio de Conservación en cada sistema de proceso SdePIII

G.2 Seleccionar entre las Ecuaciones Dinámicas de Balance (EDB) aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo

G.3 Definir para las EDB Esenciales, los parámetros, las variables y las constantes conocidas en cada SdeP

G.4 Hallar Ecuaciones Constitutivas que permitan calcular el mayor número de parámetros en cada sistema de proceso (SdeP), caudal de diseño un (1) L/min.

G.5 Verificar los Grados de Libertad del Modelo

#### **4.9 Pruebas de Tratabilidad de un Agua Residual Hospitalaria Sintética, en el Sistema de Oxidación Avanzada Propuesto.**

Se realizaron tres experimentos con diferentes tipos de aguas sintéticas, en donde se evidenció la efectividad del sistema de oxidación propuesto en la disminución de la DQO de la muestra. Dichas aguas se caracterizaron de acuerdo con el parámetro  $A_2/A_4$ , planteado por Szabo y Tuhnkanen, (2016). Los resultados se muestran en la Figura 83.

Las tres degradaciones presentadas en la Figura 89, corresponden a tres tipos de agua diferentes, la que presenta una relación  $A_2/A_4 = 48.8$  es un agua formada 91% de fenol y un 9% de ácido oxálico. La muestra de agua cuya relación un  $A_2/A_4 = 12.38$ , está formada por ácido oxálico en un 100% con una concentración de 6666.67 mg/L. La muestra de agua con  $A_2/A_4 = 2.32$ , está formada por la sal de Meropenem (6 mg/L). Las tres cinéticas de degradación de DQO, siguen una cinética de pseudoprimer orden con respecto al tiempo, donde los valores de la constante cinética de pseudo primer orden  $K_{obs}$ , son en su orden,  $6E-04$ ,  $4.26E-04$  y  $2.25 E-04 S^{-1}$  para las muestras con  $A_2/A_4 = 48.8$ ,  $12.38$  y  $2.32$  respectivamente.

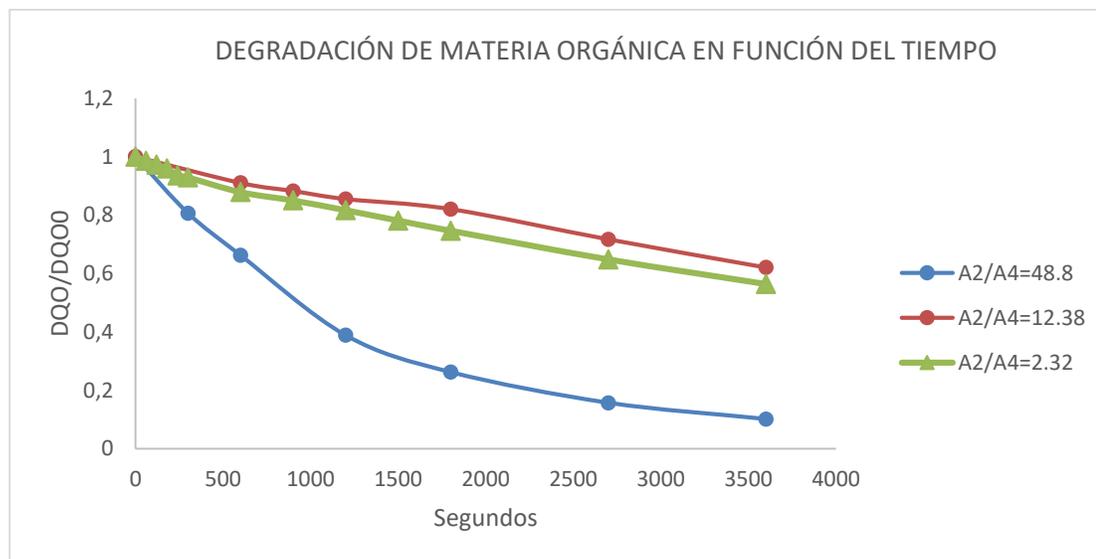


Figura 77. Degradación de materia orgánica e inorgánica oxidable representada como DQO en función del tiempo para diferentes tipos de aguas. Fuente: Elaboración propia.

El sistema propuesto, al tener el carbón activado fijo en una matriz inerte de perlas de vidrio, no requiere de la etapa de separación posterior del catalizador del agua tratada. Aunque, como lo demuestra la Figura 90, la velocidad de degradación de la materia orgánica e inorgánica y por ende el consumo de ozono, están influenciados por el tipo de matriz del agua residual. Esto ya había sido evidenciado por diferentes autores, tales como Yong and Lin (2012), Aiken and Amy (1999), Staehelin and Hoigne (1985). Elovitz et al. (2000)

Beltrán et al. (2005), oxidaron soluciones de ácido oxálico con una concentración inicial de  $8 \cdot 10^{-3}$  M, en un sistema de ozonación catalítica heterogénea, basado en óxido de hierro/alumina ( $Fe_2O_3/Al_2O_3$ ), y determinaron como valor máximo de la constante de reacción total aparente de seudoprimer orden,  $0,0054 \text{ min}^{-1}$ . En el sistema propuesto, se oxidó una solución de ácido oxálico (compuesto recalcitrante para el ozono) en una concentración inicial de  $0,074 \text{ M}$  y se determinó que la constante de reacción total aparente de seudoprimer orden fue  $0,006 \text{ min}^{-1}$ , lo cual indica, desde el punto de vista cinético, una remoción ligeramente más rápida del compuesto prueba en este sistema, comparado con el presentado por los autores.

De la Figura 77 se puede inferir, que a valores menores e iguales del parámetro  $A_2/A_4$  de 12, la velocidad de degradación en el sistema de oxidación es muy similar (pendientes similares). A estos valores, la oxidabilidad de la contaminación disminuye y podría afirmarse que la constante cinética en ese punto, corresponde a la velocidad de mineralización de los compuestos oxidables a esos valores de  $A_2/A_4$ .

#### 4.9.1 Evaluación del Sistema de Tratamiento Propuesto

Para evaluar la eficiencia del sistema de oxidación propuesto, en la eliminación de materia orgánica e inorgánica, se propuso un experimento en donde se trató una solución sintética que simulaba las condiciones de un agua residual altamente contaminada. A partir de los datos obtenidos de los monitoreos de agua residual, realizados en la institución hospitalaria de la ciudad de Medellín que colaboró en esta investigación, para el año 2014 se registró para uno de los puntos de descarga, una concentración de DQO de  $6315 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ; por lo tanto, se diseñó un agua residual sintética con una DQO aproximadamente

igual; con el criterio de que estuviera formada por sustancias promedio que aportaran un carácter medio de oxidación con el ozono, mezcla de Fenol y de ácido oxálico. Las características del agua residual sintética sometida a oxidación se presentan en la Tabla 33.

Tabla 33. Parámetros simulados en el agua residual sintética. Agua de acueducto sin cloro. Fuente: Elaboración propia.

Parámetro	Valor	Compuesto por utilizar	Cantidad / Litro
DQO mg/L	9217	Fenol/Ácido oxálico	3.84 g de Fenol/0.38 gr de A. oxálico
Alcalinidad mg CaCO <sub>3</sub> /L	1000	Carbonato de sodio	1 gr.
Sólidos suspendidos Totales mg/L	100	Caolín seco	0.1 gr.
Caudal del sistema ml/min	10		

En la Figura 78 se observa el sistema utilizado en esta fase de la experimentación.

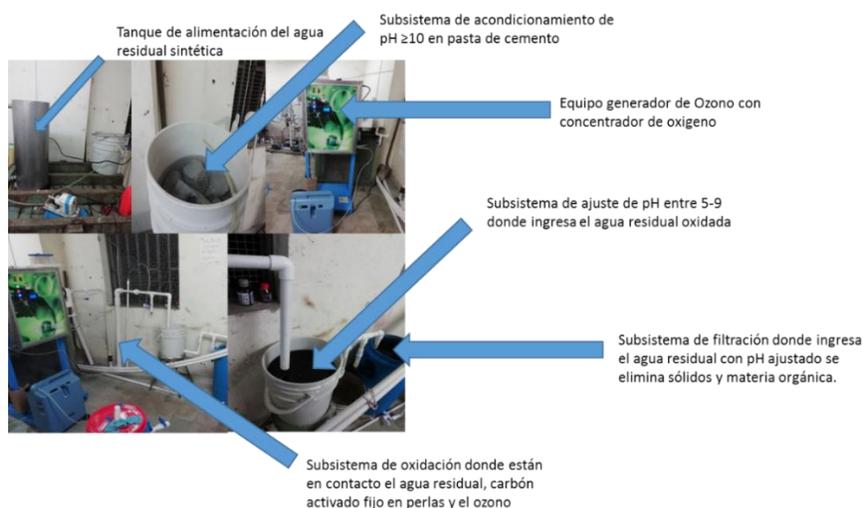


Figura 78. Montaje de planta piloto para probar la eliminación de materia orgánica e inorgánica oxidable. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 34 se presentan los datos cinéticos de remoción de materia orgánica e inorgánica representada por la DQO en el subsistema de oxidación.

Tabla 34. Datos cinéticos de remoción de materia orgánica e inorgánica oxidable. Fuente: Elaboración propia.

Tiempo /segundos	DQO mg/L A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub> original 48.8	DQO mg/L A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub> original 12.38 (Oxalato de sodio)
0	7625	725
300	6150	660
600	5050	640
1200	2963	620
1800	2000	595
2700	1200	520

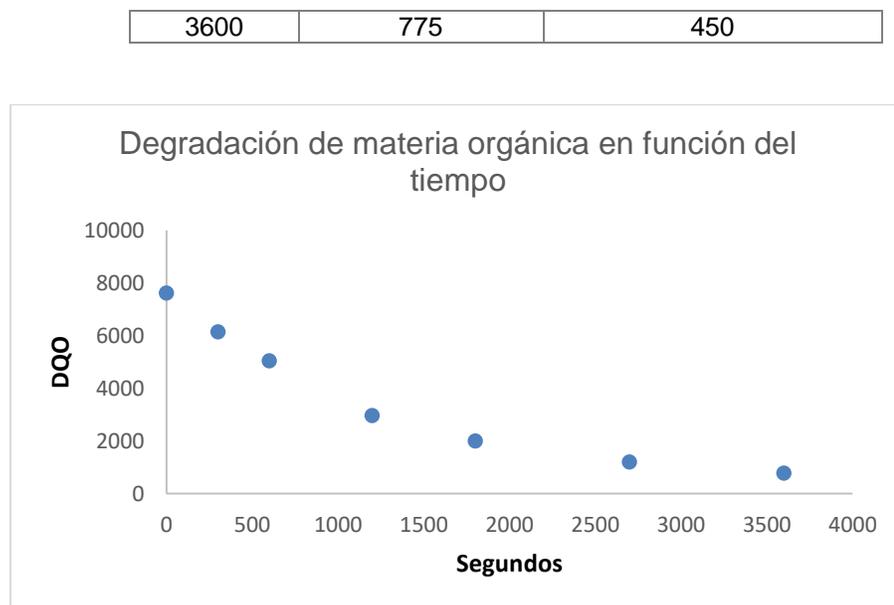


Figura 79. Cambio en la DQO en función del tiempo. Flujo de ozono 15.85 mg/min. Caudal del agua residual 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia.

$$\sqrt{(\text{Reactividad al ozono})} = 0.099143 + 0.020817 * \frac{A_2}{A_4} + 8.46932E - 04 * \left(\frac{A_2}{A_4}\right)^2 \quad (\text{Ecuación 175})$$

La solución inicial presentó una relación  $A_2/A_4$  de 48.8, ello indica que de acuerdo a la ecuación 175 tendrá una reactividad al ozono de 9.48 (ppm DQO eliminada/mg  $O_3$  alimentado\* min). El caudal de ozono alimentado fue de 15.85 mg/min, lo que significa que, de acuerdo con el modelo matemático, cada minuto de trabajo del equipo de ozono, teóricamente es capaz de oxidar 150.26 ppm de DQO inicial. Los resultados en el estado estacionario para los diferentes subsistemas de tratamiento, se presentan en la Tabla 35.

Tabla 35. Parámetros de salida del agua residual sintética de cada subsistema en el sistema de tratamiento propuesto. Fuente: Elaboración propia.

Subsistema	DQO mg $O_2$ /L	DBO <sub>5</sub> mg $O_2$ /L	Biodegradabilidad	pH Salida	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Conductividad eléctrica $\mu$ S/cm	Sólidos totales mg/L	Sólidos disueltos mg/L	Sólidos suspendidos mg/L	Alcalinidad Total ma $CaCO_3$ /L
Inicial	7625	604	0.0792	8.78	986.4	1540	-	-		560
Salida acondicionamiento de pH>10	7420	-	-	11.01	996.8	1510	-	-		-
SALIDA oxidación	775	-	-	7.67	998.7	1449	-	-		-
Salida acondicion	718	-	-	7.42	996.9	1667	2100	1898.75	201.25	-

amiento de pH 5-9										
Agua filtro	380	213	0.56	7.75	997.8	500	850	783	67	564

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 35, la DQO inicial por tratar fue bastante alta (7625 mg O<sub>2</sub>/L) y presentó una baja biodegradabilidad (0.0792), muy posiblemente, por las características recalcitrantes de los compuestos constituyentes (fenol y ácido oxálico). Ese valor de biodegradabilidad indica que dicho tipo de agua no es apta para tratar por medios biológicos inicialmente, de ahí que la oxidación química es el tratamiento inicial más adecuado.

La salida del sistema de acondicionamiento de pH presentó una disminución de DQO del 2.69% con respecto al valor inicial, tal vez por fenómenos de adsorción sobre la superficie de la pasta de cemento y también, por las reacciones de óxido- reducción dadas por el ajuste del pH (ácido oxálico vs ion hidróxido). En el sistema de oxidación, el estado estacionario se obtuvo aproximadamente a los 100 minutos (equivalente al tiempo de retención hidráulico del sistema) y se observó una reducción de la DQO que ingresa al sistema (6850 mg O<sub>2</sub>/L) del 89.84%.

En la Figura 86, se puede ver el espectro de absorción UV-Vis, del agua residual sintética en cada uno de los subsistemas de los cuales se compone la propuesta de tratamiento. Como se observa, la composición inicial del agua (fenol + ácido oxálico) está bastante alterada desde el comienzo, puesto que el espectro de absorción de la muestra, presenta su pico de máxima absorción a 256 nm y debería ser cercano a los 270 nm (Thomas and Burgess, 2007), que es el pico de máxima absorción del fenol, que compone la muestra de agua sintética en más de un 91%. Dicho pico se encuentra desplazado hacia la izquierda, lo que muestra un desplazamiento hipsocrómico del cromóforo.

La importancia del subsistema de oxidación queda claramente expuesta en el espectro de absorción UV-Vis, para la muestra de agua a la salida de este. Como se demuestra en la Figura 82, el agua a la salida del subsistema de oxidación presentó cambios profundos en su composición química, debido a que tiene valores importantes de absorción en el espectro electromagnético comprendido entre 250-350 nm (ver Tabla 39), lo que significa, según Szabo and Tuhkanen (2016), que aumentó el carbono orgánico disuelto el cual está asociado, a su vez, a la materia orgánica natural (NOM) y a los ácidos húmicos en el agua. Esto se pudo comprobar experimentalmente, al evaluar la biodegradabilidad de la muestra inicial, la cual pasó de 7.92% en el agua inicial, a 56% en el agua oxidada y filtrada, todo lo anterior es debido a la acción de los agentes oxidantes generados, especialmente el radical hidroxilo.

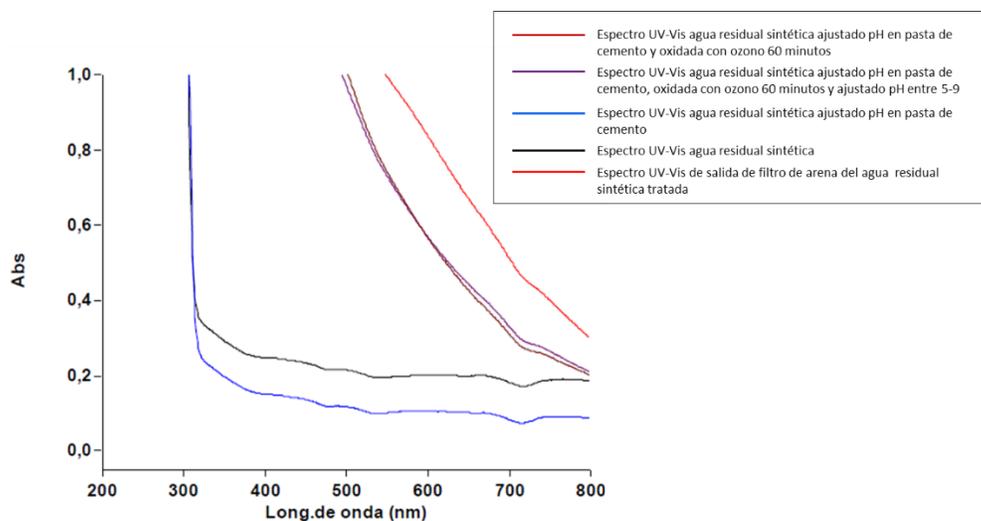


Figura 80. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual sintética para la prueba de eliminación de materia orgánica e inorgánica oxidable, a la salida de los diferentes subsistemas

Para demostrar que el sistema de oxidación propuesto sí mineraliza la materia orgánica, se realizó un experimento con ácido oxálico (ácido carboxílico recalcitrante al ozono), a una concentración de 6666.67 mg/L, para una DQO teórica de 1185 mg O<sub>2</sub>/L; se midió la DQO real, luego de ajustar pH con NaOH (simulando las condiciones de la pasta de cemento) y así registró un valor de 725 mg O<sub>2</sub>/L. Esto demuestra que en la etapa de ajuste de pH en la pasta de cemento, existe una reducción de la DQO no solo por el mecanismo de adsorción sobre el sólido (pasta de cemento Portland), sino también por las reacciones de neutralización llevadas a cabo. Después de 60 minutos de reacción, se obtuvo una DQO final de 450 ppm, lo que representa una reducción del 37.93%, que necesariamente tuvo que ser mineralizado; dado el estado de oxidación en el que se encuentra el carbono en el oxalato de sodio formado (C<sup>3+</sup> → C<sup>4+</sup> en el CO<sub>2</sub>). Esto se evidencia también experimentalmente en el valor del área bajo la curva 250-350 nm, en donde inicialmente pasa de 164.197 a 83.071 después de 60 minutos de oxidación (ver Tabla 59).

La importancia del subsistema de oxidación se puede constatar más claramente al analizar los valores de absorbancia a longitudes de onda características de la materia orgánica natural, sustancias que absorben a 436 nm y en el intervalo entre 250-350 nm (Vuorio et al. 1998; Wang and Hsieh, 2001; Wu et al. 2006; Liu et al. 2010). Dichos valores se presentan en la Tabla 36.

Tabla 36. Absorbancias Características de un Agua Residual. Fuente: Elaboración propia.

Absorbancias Características de una muestra de agua residual (fenol + ácido oxálico) ( $A_2/A_4$ de 48.8) $cm^{-1}$				Agua con oxalato de sodio ( $A_2/A_4$ de 12.38)
Tipo de agua	Abs. 254 nm	Abs. 436 nm	Área bajo la curva 250-350 nm.	Área bajo la curva 250-350 nm.
Inicial	3.8763	0.1317	232.903	-
Acondicionamiento de $pH \geq 10$	3.8955	0.1299	238.113	164.197
Oxidación 60 minutos	10	3.629	579.863	83.071

Ajuste pH entre 5-9	3.9751	1.4421	470.568	-
Filtración	3.9447	0.9180	470.199	-
Solución de Fenol 3225.6 mg/L	3.9998	0.0751	29.418	-

Según la Tabla 36, la absorbancia a 436 nm y el área bajo la curva 250-350 nm, parámetros característicos de la presencia del carbono orgánico disuelto en el agua, aumentan considerablemente después del subsistema de oxidación. El área bajo la curva 250-350 nm, aumentó casi un 100% con respecto a la entrada del sistema; significa eso que la estructura química de las moléculas que componían originalmente el agua residual sintética (fenol+ ácido oxálico) cambió ostensiblemente. Lo anterior se evidencia en el valor de esos parámetros para una solución concentrada de fenol (3225.6 mg/l), principal componente del agua residual, donde el área bajo la curva 250-350 nm tiene un valor de 29.418 y la absorbancia a 436 nm es de 0.0751.

En el subsistema de ajuste de pH entre 5-9, se obtuvo una remoción del 7.35% con respecto a lo que ingresa al subsistema (775 ppm). Este porcentaje de eliminación se dio básicamente, tanto por las reacciones de neutralización entre las moléculas del SiO<sub>2</sub> (pasta de cuarzo) y la matriz del agua residual sintética (alcalinidad), como también por el mecanismo de adsorción. La DQO de salida de este subsistema fue de 718 ppm que a su vez, es la entrada para el sistema de filtración. El parámetro abs. 436 nm está íntimamente relacionado con la materia orgánica de alto peso molecular y absorbe radiación electromagnética en el espectro visible.

En la Tabla 55 se aprecia que la absorbancia a 436 nm disminuye a la salida del sistema de filtración con respecto a la entrada, lo que sugiere un fuerte componente de adsorción sobre el medio filtrante (arena de sílice en una granulometría 0.38-0.45 mm) de la materia orgánica que transporta el agua, dado que antes del filtro, los sólidos disueltos eran de 1698.75 mg/L (de tamaño menor < 0.45 µm) y estos se redujeron un 65.12% en ese subsistema, dicho sólidos podrían pasar por los intersticios del medio filtrante, mas sin embargo, se retienen en buena cantidad.

Los sólidos suspendidos totales a la salida del subsistema de filtración registraron un valor alto (67 mg/L) con respecto a lo exigido en la normatividad colombiana (75 mg/L, resolución 631 de 2015), ello sugiere que, para tratar este tipo de aguas con sólidos suspendidos poco sedimentables, se debe diseñar una unidad de coagulación- floculación antes del subsistema de filtración para mejorar la sedimentabilidad.

#### 4.9.2 Análisis de resultados con respecto a lo reportado por el modelo (Validación)

Mediante un modelo semifísico de base fenomenológica (M.S.B.F), se realizó una proyección acerca del tiempo requerido para degradar completamente la molécula de Meropenem (que se termine su acción antibiótica), en su contacto con pasta de cemento Portland. En la Figura 82, se presenta el resultado de dicha modelación.

### Degradación de Meropenem en el sistema de alcalinización

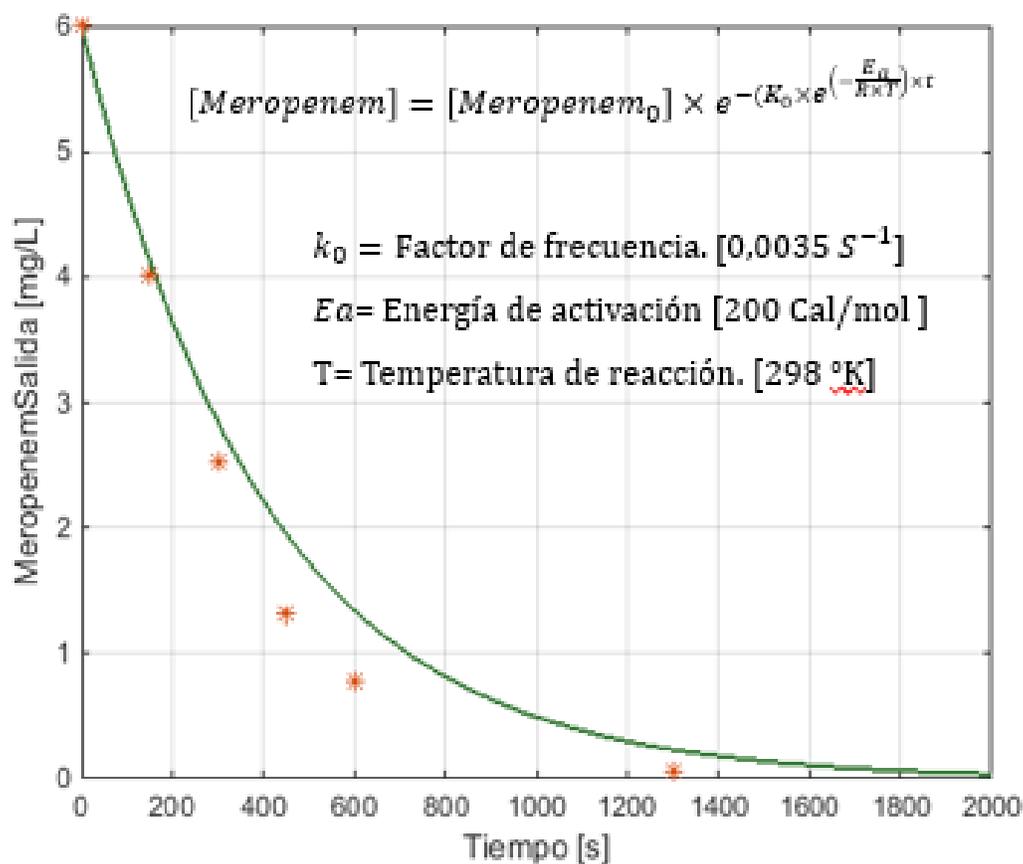


Figura 81. Degradación de la molécula de Meropenem en un sistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ . Fuente: Elaboración Propia

A partir del modelo, al cabo de media hora de contacto del agua residual con la pasta de cemento Portland, la concentración de Meropenem está alrededor de 0,0185 mg/L. Para la temperatura de reacción (25°C), el modelo presentó una energía de activación de 200 cal/mol, lo que indica que la energía de activación requerida para que se dé la reacción es baja, y esto se pudo corroborar al calcular la energía libre de Gibbs de reacción (-38,02 KJ/mol), lo cual indica que es una reacción espontánea. En la Tabla 37 se presenta el análisis del error residual en el modelo propuesto; para más información, remitirse al Anexo C.

Tabla 37. Error RMSE para la eliminación de Meropenem en pasta de cemento Portland. Fuente: Elaboración propia.

<b>RMSE para la eliminación de Meropenem en pasta de cemento</b>		
	<b>RMSE</b>	<b>0,1575</b>
<b>Error absoluto</b>	%CV	5,46%
	Afinidad	94,54%

Como se observa en la Tabla 37, el modelo representa en un 94.54% los datos experimentales para la eliminación de Meropenem. Los valores calculados de eliminación de Meropenem con respecto a los datos experimentales son muy parecidos. Aunque no se encontraron datos cinéticos específicos en la literatura sobre la degradación básica del Meropenem, algunos autores como Hrabák, et al. (2011) reportan que esta eliminación es muy rápida y que este mecanismo de hidrólisis básica es similar al utilizado por los microorganismos que excretan la enzima carbapemasa y son resistentes a su acción antibiótica.

Dicho modelo, aunque predice de manera adecuada el tiempo mínimo para obtener concentraciones de Meropenem en la corriente de salida, aproximadamente de cero (0), sigue siendo un modelo de base empírica, toda vez que no es posible predecir las constantes cinéticas de manera analítica, dada la complejidad del tipo de reacciones llevadas a cabo. Queda como trabajo posterior, dilucidar mediante técnicas de análisis instrumental avanzadas, las expresiones cinéticas de dichas constantes, para darle al modelo de degradación de Meropenem en pasta de cemento, mayor poder predictivo.

Para el subsistema de Vermifiltración se tomaron algunos datos para su comparación con el modelo propuesto, su análisis se abordó desde el modelo de superficie de respuesta mediante diseño central compuesto. En las Figuras 88 y 89 se presentan los datos experimentales y predichos para el sistema de Vermifiltración, con una DQO inicial de 1600 ppm y 2500 ppm respectivamente, se manejaron caudales de 10 ml/min para una carga hidráulica superficial promedio de 1,2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*día.

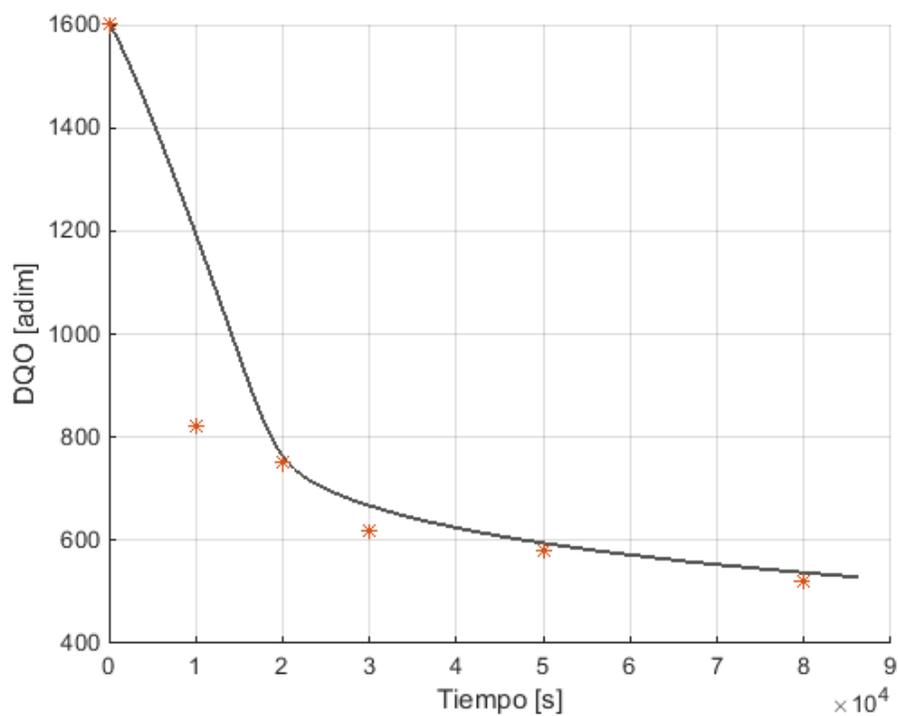


Figura 82. Degradación de materia orgánica en un sistema de Vermifiltración, con un agua residual sintética de DQO inicial de 1600 ppm. Valor de pH entre 5-9. Caudal 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia.

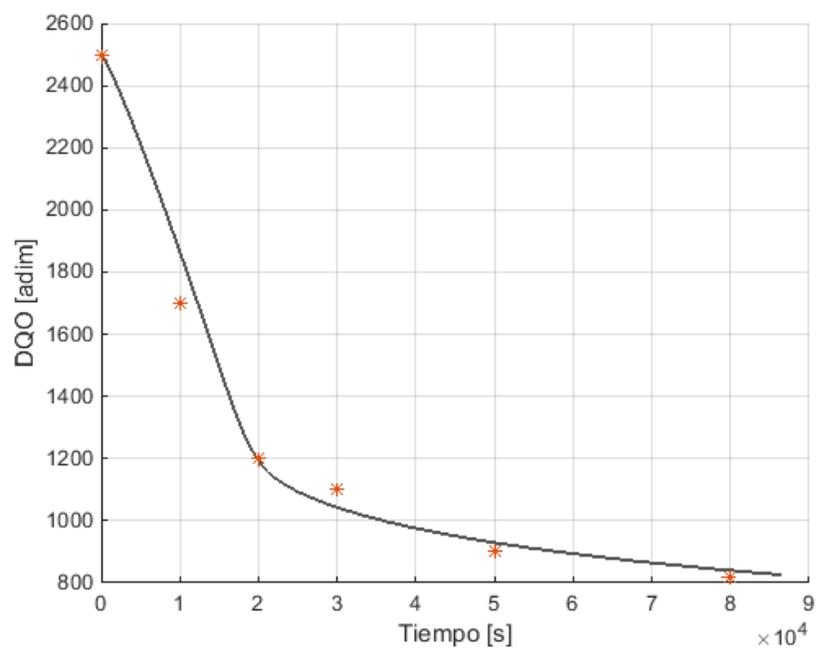


Figura 83. Degradación de materia orgánica en un sistema de Vermifiltración, con un agua residual sintética de DQO inicial de 2500 ppm. Valor de pH entre 5-9. Caudal 10 ml/min. Fuente: Elaboración propia.

El error cuadrático medio (RMSE), es una medida de la desviación estándar de los residuales, estos a su vez, son una medida de qué tanto se aleja un valor predicho del real. En la Tabla 38 se presenta el cálculo del error RMSE (Error cuadrático medio) en el sistema de Vermifiltración para dos concentraciones iniciales (1600-2500 ppm).

Tabla 38. Error RMSE para el sistema de Vermifiltración. Fuente: Elaboración propia.

RMSE PARA AGUA CON DQO INICIAL 1600 ppm			RMSE PARA AGUA CON DQO INICIAL 2500 ppm		
	<b>RMSE</b>	<b>153.99</b>		<b>RMSE</b>	<b>72.87</b>
<b>Error absoluto</b>	%CV	18.02%	<b>Error absoluto</b>	%CV	5.27%
	Afinidad	81.98%		Afinidad	94.73%

Tal como se observa en la Tabla 38, el modelo representa en un 94.73% los datos experimentales para el caso de DQO inicial de 2500 ppm, y de 81.98% para DQO inicial de 1600 ppm. El tiempo de tratamiento (tiempo de retención hidráulico) necesario desde el diseño para obtener remociones superiores al 90 % fue de 6-11 horas, por lo que se espera que a tiempos de tratamiento cercanos a estos valores, los valores de degradación calculados con respecto a lo experimental sean muy parecidos. El tiempo de retención hidráulico máximo analizado en estos experimentos fue de 5.53 horas, lo cual pudo influir en el resultado para el agua con una DQO de 1600 ppm inicial, aunque su valor es bastante aceptable, parece ser que a mayor valor de la DQO de entrada, mayor es la remoción alcanzada. Según Sing et al. (2017) en este tipo de sistemas se presentan remociones de materia orgánica del orden 95-98%. Significa esto que el sistema con una DQO inicial de 2500 ppm se comporta de acuerdo a la observación de los autores.

Otro parámetro clave en el sistema de tratamiento global, sistema Vermifiltración- sistema de oxidación avanzada, es el subsistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ . En la Figura 85 se presentan los resultados comparados entre el valor medido y el valor predicho por el modelo para este subsistema.

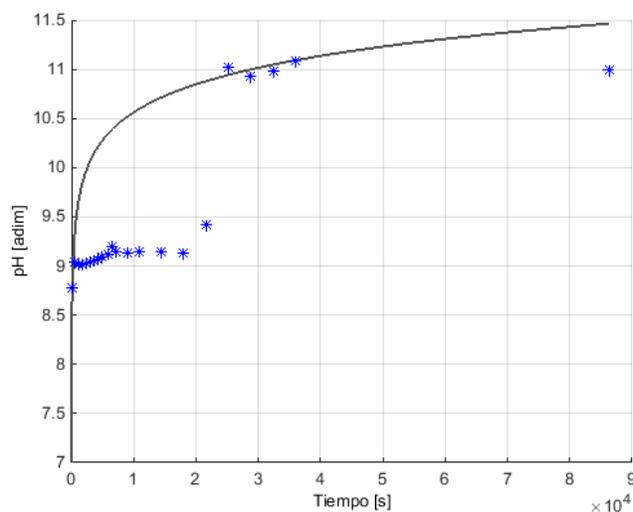


Figura 84. Comparación entre los valores medidos y los predichos de pH para el subsistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ . Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 39 se observa el cálculo para el error RMSE para este subsistema.

Tabla 39. Datos del proceso de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$  (experimental y predicho) y Cálculo del error para el subsistema acondicionamiento de  $\text{pH}$  para dos etapas del proceso. Fuente: Elaboración propia.

<b>RMSE para el subsistema acondicionamiento de <math>\text{pH}</math> En el tiempo 7-24 horas</b>		
	<b>RMSE</b>	<b>0,238589606</b>
<b>Error absoluto</b>	%CV	2,16%
	Afinidad	97,84%
<b>RMSE para el subsistema acondicionamiento de <math>\text{pH}</math> En el tiempo menor a 7 horas</b>		
	<b>RMSE</b>	318,7839799
<b>Error absoluto</b>	%CV	481,39%
	Afinidad	-381,39%

En la Figura 85, se presenta el resultado de la simulación del modelo original del subsistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ . Los datos experimentales presentan una mejor predicción para tiempos de retención hidráulico superiores a 7 horas, a partir de ese momento, el modelo predice en un 97.84% los datos reales (Tabla 39); pero a tiempos menores de 7 horas, la predicción del modelo es nula. Al analizar los datos experimentales, se observa que estos presentan tres (5) cinéticas diferenciadas, una primera que va desde el tiempo cero (0) hasta los 600 segundos, otra de 600-7200, tra de 18000-25200 y el último para tiempos mayores de 25200 segundos. Los valores de  $\text{pH}$  presentan un cambio brusco al inicio y luego se comportan de manera estable. Al cabo de los 18000 segundos hasta aproximadamente 25200 segundos, un comportamiento ascendente "brusco", debido que pasa de  $\text{pH}$  9,13 a 11,02.

En la Figura 86, se presentan los datos de acondicionamiento de  $\text{pH}$  en agua destilada con pasta de cemento; lo que muestra la Figura es que para este tipo de agua ( $\text{pH}$  inicial 5.86), la dinámica de disolución del hidróxido de calcio presente en la pasta del cemento es rápida, a los 32 minutos de contacto, el  $\text{pH}$  del agua fue de 10.34. Parece que la presencia de otras sustancias en el agua, dificulta la disolución del hidróxido de calcio y por tanto, restringe el uso del modelo para tiempos de contacto (agua residual-pasta de cemento) menores de 7 horas. Por lo tanto se procedió a ajustar el modelo de acuerdo a la consideración de tres cinéticas diferenciadas. Los resultados de la modelación se presentan en la Figura 87.

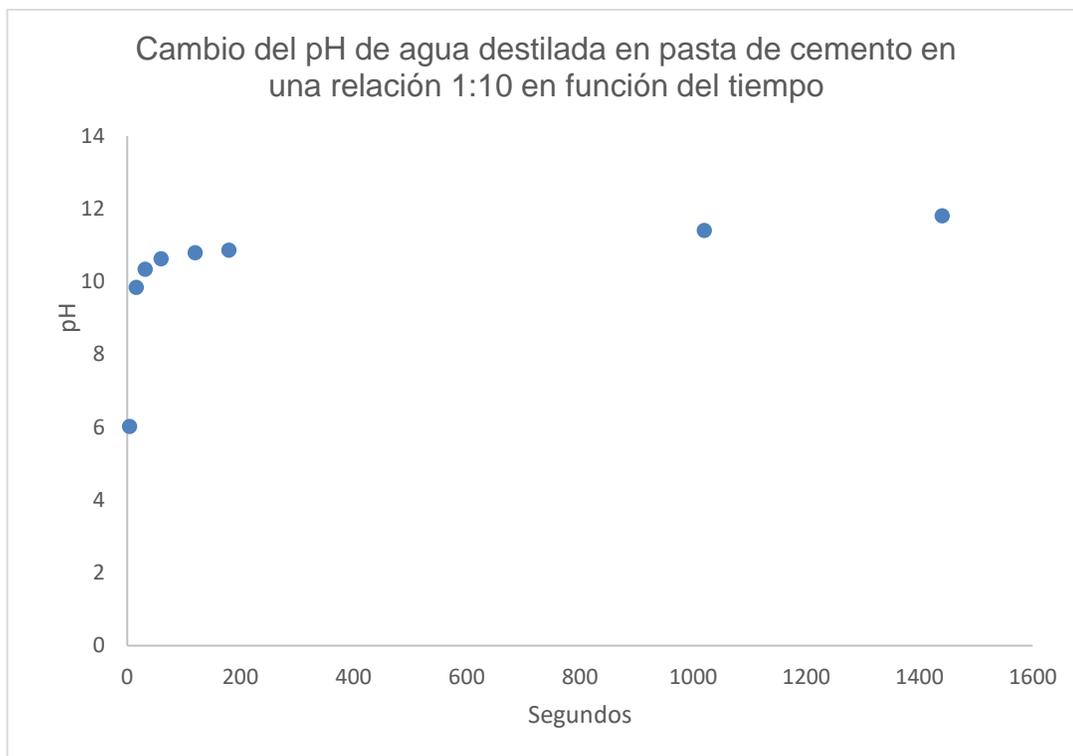


Figura 85. Cambios en el pH en agua destilada con pasta de cemento Portland una relación 1:10 en función del tiempo. Fuente: Elaboración propia.

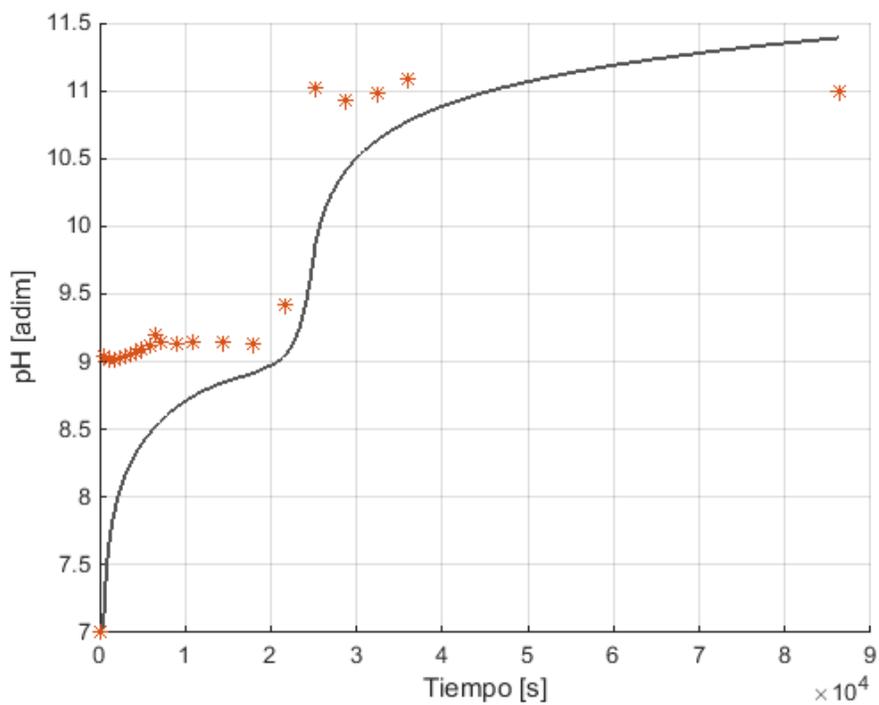


Figura 86. Comparación entre los valores medidos y los predichos de pH para el subsistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ , modelo ajustado Fuente: Elaboración propia.

Tabla 40. Datos del proceso de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$  (experimental y predicho) y Cálculo del error para el subsistema acondicionamiento de pH en el modelo ajustado. Fuente: Elaboración propia

RMSE para el subsistema acondicionamiento de pH En el tiempo		
	RMSE	0,782450621
Error absoluto	%CV	8.57%
	Afinidad	91.43%

Según la Figura 87 y la Tabla 40, el modelo es capaz de reproducir 91.43% el comportamiento real del sistema. Este modelo se ajusta de manera más adecuada a los resultados encontrados experimentalmente. Esto indica efectivamente, que la presencia de otras sustancias en el agua, dificulta la disolución del hidróxido de calcio, lo cual puede explicarse desde el punto de vista termodinámico, diciendo que el potencial químico de la solución es menor con relación al de un agua destilada. La realidad es que el modelado de sistemas de regulación es una tarea bastante compleja, que involucra una serie de reacciones que en principio no son consideradas en el sistema ácido-base principal pero que influyen en el avance del pH del sistema reaccionante, estas reacciones se presentan en la Tabla 41 (Hofmann et al. 2007).

Tabla 41. Reacciones ácido- base comunes en aguas residuales y/o naturales. Fuente: Hofmann et al. (2007).

Reacción $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	
(1) $HCl$	$\rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
(2) $Na^+ + H_2O$	$\rightleftharpoons H^+ + NaOH$
(3) $H_2SO_4$	$\rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$
(4) $HSO_4^-$	$\rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$
(5) $HNO_3$	$\rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$
(6) $NH_4^+$	$\rightleftharpoons H^+ + NH_3$
(7) $CO_2 + H_2O$	$\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$
(8) $HCO_3^-$	$\rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$
(9) $H_2O$	$\rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Para efectos de un correcto diseño del sistema de ajuste de pH, todos estos equilibrios deberían ser considerados, debido a que cada uno de ellos determina pequeños "buffer" dependiendo de su pKa, que afectan el resultado final del pH. No obstante esto dificultaría enormemente el modelo a proponer, por lo cual se debe seleccionar los más significativos (Hofmann et al. 2007).

Desde el punto de vista de la ingeniería del proceso y considerando que desde el diseño del mismo, debe dejarse mínimo 24 horas el agua residual en contacto con pasta de cemento; ambos modelos (el presentado en la Figura 86 y 87) son adecuados, sin embargo el modelo de la Figura 87 considera indirectamente estas reacciones secundarias, aunque las ecuaciones constitutivas tiene un origen empírico.

En la Figura 88, se muestran tanto los resultados obtenidos con el modelo como los resultados experimentales en la ozonación catalítica alcalina de un agua residual sintética, con una DQO inicial de 7625 ppm durante una hora y un caudal 10 ml/min.

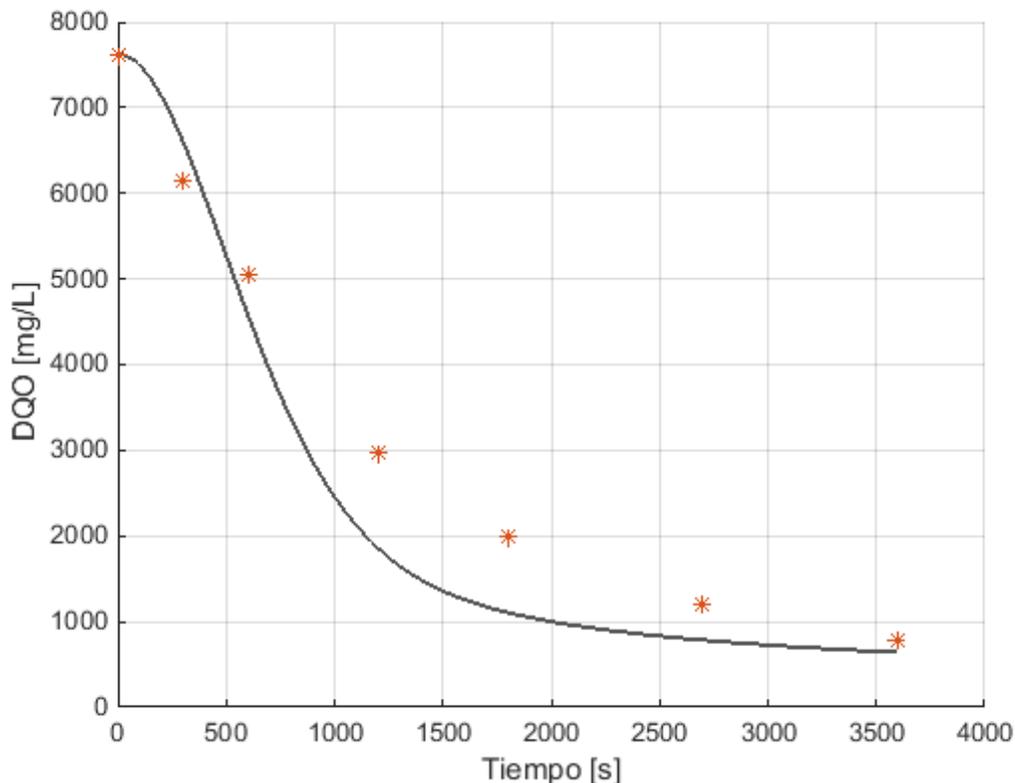


Figura 87. Comparación entre los valores medidos y los predichos de DQO para el sistema de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia.

Lo que puede verse en la Figura 88, es que el modelo se correlaciona muy bien con los datos experimentales; esto efectivamente se evidenció con el cálculo del error RMSE. De acuerdo con el cálculo de este error, el modelo representa aproximadamente el 84,7% (ver Tabla 42) de los datos observados, lo cual es bastante aceptable. Este error mide la diferencia existente entre un conjunto de datos observados y los predichos. En este sentido, el modelo para el subsistema de oxidación se desvía aproximadamente un  $\pm 15\%$  con respecto a lo observado experimentalmente. El modelo admite predecir la degradación de la materia orgánica e inorgánica representada como DQO; además, la implementación del índice de oxidación (I.O), mostró un gran ajuste de predicción y, en principio, es adecuado para calcular la degradación de DQO en distintas matrices de agua residual.

Tabla 42. Comparación de datos reales y teóricos (modelo) en un sistema de oxidación catalítica alcalina. Fuente: Elaboración propia.

<b>RMSE para el subsistema oxidación avanzada</b>		
	<b>RMSE</b>	<b>542,77501</b>
<b>Error absoluto</b>	%CV	15,34%
	Afinidad	84,66%

En la Figura 89, se aprecia la representación modelada del cambio en la densidad del agua residual sintética, a medida que avanza la oxidación catalítica.

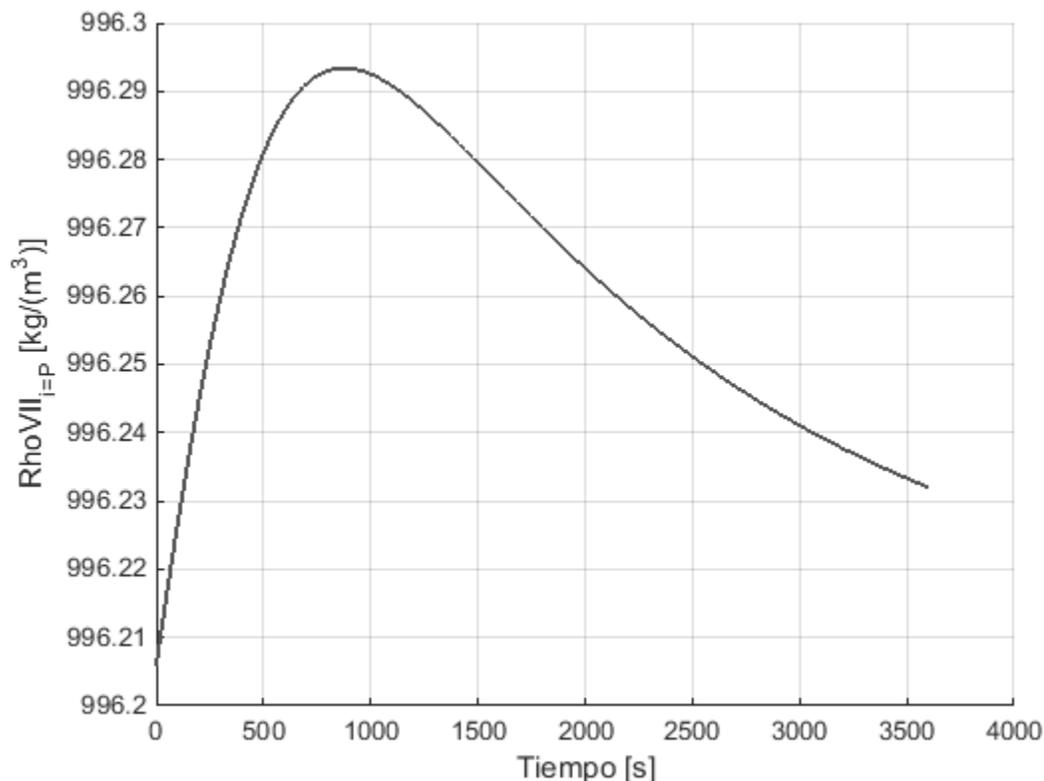


Figura 88. Cambio en la densidad para el sistema de oxidación avanzada. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 89 muestra el cambio típico en esta propiedad intensiva (densidad) con el tiempo, el pico, es característico de procesos en estado transiente. Efectivamente, los valores medidos experimentalmente para la densidad, mostraron poca variación en el tiempo. Al inicio, el agua residual presentó una densidad real de  $996.8 \text{ kg/m}^3$ , y al cabo de 60 minutos su densidad fue de  $998.7 \text{ kg/m}^3$ , ello indica que el error absoluto, al cabo de 60 minutos de oxidación, entre el valor medido y el arrojado por el modelo es 0.25%. En consecuencia, el modelo es bastante adecuado para modelar este subsistema en particular.

En la Figura 90 se representan los resultados para el subsistema de ajuste de pH entre 5-9.

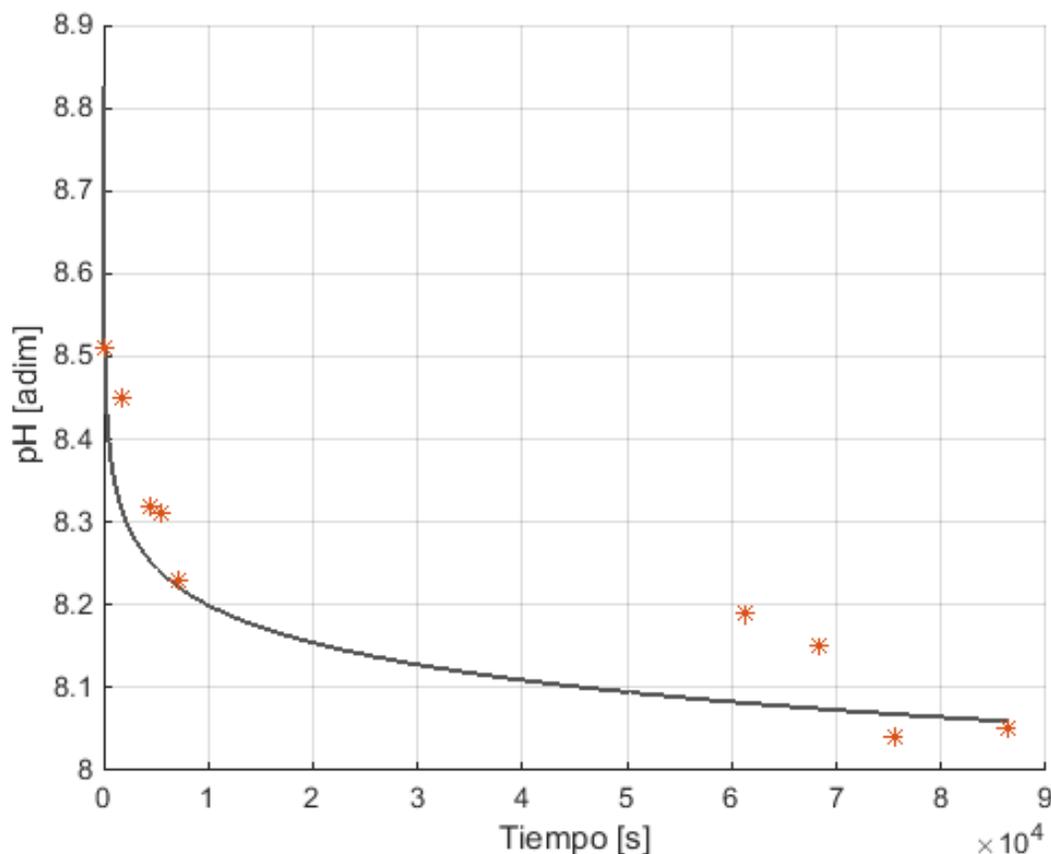


Figura 89. Representación de los datos experimentales y del modelo en el subsistema de ajuste de pH entre 5-9. Fuente: Elaboración propia.

Según la información antes presentada (Figura 95), este modelo reproduce en un 98.45% los datos experimentales. Dicho modelo en particular es de base netamente empírica para el cálculo del pH. La construcción de la correlación se hizo mediante ensayos de laboratorio, toda vez que el modelo semifísico de base fenomenológica no representó de manera adecuada los datos experimentales. La correlación obtenida se presenta en la ecuación 176.

$$pH_{5-9} = pH_{salida oxidación} * t^{-\left(\frac{1}{pH_{salida oxidación}}\right)^{2.2}} \quad (\text{Ecuación 176})$$

En la Tabla 43 se dan los valores del error RMSE.

Tabla 43. Datos del subsistema de ajuste de pH entre 5-9 (experimental y predicho) y Cálculo del error para este subsistema. Fuente: Elaboración propia.

<b>RMSE para el subsistema acondicionamiento de pH 5-9 En el tiempo 0-8 horas</b>		
	<b>RMSE</b>	0,127817578
<b>Error absoluto</b>	<b>%CV</b>	1,55%
	<b>Afinidad</b>	98,45%

El sistema de oxidación avanzada alcalina propuesto, solo contempla la eficiencia del proceso desde no solo el punto de vista cinético y la transferencia de masa del ozono, sino también de la eliminación de la contaminación. Deben tenerse en cuenta también otros factores importantes como el costo del tratamiento, aunque a priori sin hacer una evaluación exhaustiva, el costo de tratamiento por m<sup>3</sup> de agua tratada, es más bajo que otros sistemas convencionales. No obstante, esto quedaría sugerido para una fase posterior de la investigación.

La propuesta de usar cemento Portland como un pseudocatalizador es novedosa y ciertamente, mejora la eficiencia del sistema convencional ozono-carbón activado. Debe evaluarse el mejoramiento del pseudocatalizador para darle más durabilidad, quizás, con el uso de rocas naturales de portlandita o combinando el cemento Portland con cal viva (óxido de calcio), con el fin de aumentar la duración del pseudocatalizador, aunque este sería un compuesto económico de reemplazar.

En general, las aportaciones consideradas novedosas en esta investigación son:

- La aplicación de una etapa de acondicionamiento del agua residual en pasta de cemento Portland. Ello mejora tanto las condiciones de oxidabilidad del ozono, como el aumento en la generación de radicales hidroxilo. Adicional a esto, la alcalinización previa desactiva la acción antimicrobiana del Meropenem, primer objetivo buscado en esta investigación.
- La presentación del parámetro  $A_2/A_4$ , como parámetro primordial no solo para conocer el comportamiento de una matriz de agua con el ozono sino también para predecir su oxidabilidad.
- El empleo de un modelo matemático para el diseño del sistema de oxidación propuesto, introduciendo el parámetro Índice de Oxidación (I.O) que posibilita predecir el consumo de ozono para diferentes matrices de agua residual.
- El acoplamiento de dos tipos de tecnologías, biológica y fisicoquímica, enmarcadas en un sistema completo que admite el cumplimiento de los principales parámetros de interés ambiental, estipulados en la norma colombiana de vertimiento (resolución 631 de 2015).
- La presentación de una alternativa relativamente económica, para la implementación de plantas compactas para el tratamiento de aguas residuales, no solo de origen hospitalario, sino también domésticas, en general.

La técnica de modelación matemática de procesos, a través de modelos semifísicos de base fenomenológica es una técnica adecuada, toda vez que permite generar modelos matemáticos que representan de manera muy cercana (85% en el proceso de oxidación, hasta 97.84% en el sistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ ) la realidad y permiten a la vez, extrapolar sus resultados para la construcción de sistemas a distintas escalas. Se debe trabajar aún más en depurar el modelo en cuanto a conocer suficientemente el proceso de ajuste de pH, debido a que este parámetro presentó la mayor dificultad en el momento de llevar a expresiones matemáticas la dinámica que allí ocurre.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusión General

La Ozonación catalítica alcalina es una técnica de oxidación avanzada propuesta en esta investigación, aplicable para eliminar la contaminación por el antibiótico Meropenem de un agua residual sintética, con características similares a las presentadas en un agua residual hospitalaria.

El modelo cinético presentado es aconsejable para seguir la cinética de degradación de un antibiótico modelo (Meropenem), en un agua residual hospitalaria.

El índice de oxidación demostró ser adecuado para el cálculo de la degradación y su base empírica, fundamentada en propiedades intrínsecas de la materia (absorción de luz UV-Vis) presentó una buena robustez y estabilidad en el modelo, al permitir la reproducción de valores reales del orden del 85%.

En general, la investigación presentada engloba varios aportes científicos, los cuales deben ser sopesados y validados en mayor extensión, con el fin de poder generalizar su utilización; dichos aportes son el índice de oxidación, la reactividad al ozono y el factor  $A_2/A_4$  como un parámetro diferenciador, a la hora de seleccionar la dosis óptima de ozono para una sistema particular.

### 5.2 Conclusiones Específicas

La construcción del índice de oxidación (I.O), permitió calcular de manera rápida y precisa (reproducibilidad 84.66%) la degradación de la materia orgánica e inorgánica oxidable, representada como DQO. Este índice se basa en el cálculo de otro parámetro generado para esta investigación, el índice de reactividad al ozono, el cual es particular para cada matriz de agua residual. Estos índices están basados en propiedades intrínsecas de cada clase de agua (como el tipo y concentración de la materia orgánica e inorgánica oxidable), que fueron, a su vez, determinadas mediante técnicas electromagnéticas con la utilización de luz ultravioleta en el espectro (UV-Vis). Este tipo de energía es capaz de interactuar con los átomos y permite reconocer grupos de moléculas. Queda por refrendar aún más este índice, confrontándolo con diferentes tipos de agua y validando sus resultados con datos experimentales de remoción de DQO.

Desde el punto de vista termodinámico, el alto potencial de oxidación del radical hidroxilo y del ozono (2.8 eV y 2.07 eV, respectivamente) genera reacciones altamente espontáneas, que facilitan las reacciones de oxirreducción, las cuales generalmente ocurren en los sistema de depuración. La alcalinización en pasta de cemento mejora sustancialmente la solubilidad del ozono en agua, que es la mayor resistencia desde el punto de vista de la transferencia de masa en este tipo de sistemas de multifásicos.

Se hallaron evidencias experimentales de que el mecanismo cinético de reacción del ozono en agua, está mediado por reacciones tipo Fenton con el hierro ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ). Las reacciones homogéneas de descomposición del ozono representan aproximadamente un 40% en la generación de radicales hidroxilo en este tipo de sistemas. El mecanismo general en el sistema de ozonación catalítica alcalina es bastante complejo, no obstante, es aceptado que existen dos grandes rutas de iniciación de las reacciones en cadena en la generación de radicales hidroxilo (Pereira et al. 2014). Una de ellas es a través de la reacción de descomposición del ozono con los iones hidroxilo, en el caso de la ozonación catalítica alcalina, se ve potenciado por la alcalinización

previa del agua residual en pasta de cemento Portland (reacciones homogéneas). La otra es mediante las reacciones del ozono con los grupos grafénicos (cromeno y pirrona), presentes en el carbón activado, la subsiguiente formación de peróxido de hidrógeno en bajas concentraciones y, en este caso particular, las reacciones tipo Fenton dadas con los iones de hierro en solución. La combinación de carbón activado con cemento Portland demostró ser una combinación sinérgica para la producción de radicales hidroxilo, pues la eficiencia de generación de la combinación de ambos compuestos es superior a la de cada uno por separado.

La generación de radicales hidroxilo en el sistema de ozonación catalítica heterogénea alcalina fue superior a otros sistemas de tratamiento, como: ozono con goethita, ozono + óxido de Zinc nano, aerogeles de carbón dopado con metales. La alcalinización del agua residual, adicional al aporte de iones hidroxilo, indujo reacciones del tipo hidrólisis básica, las cuales desactivaron la molécula del Meropenem, antes de su ingreso al sistema de oxidación avanzada. El carbón activado más adecuado, fue aquel de mayor área superficial y pH básico, tal como lo han reportado varios autores.

El acoplamiento de un sistema biológico (vermifiltración) con el sistema de oxidación avanzada (ozonación catalítica heterogénea alcalina), presentó mayores ventajas para reducir la contaminación de un agua residual sintética, hasta los niveles estipulados en la norma ambiental colombiana.

La Vermifiltración mostró eficiencias de remoción del orden del 67,2% para tiempos de retención hidráulico de 5.5 horas y para una carga hidráulica superficial de  $1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ , en esta investigación. Se ensayaron estas condiciones con el objetivo de disminuir el tamaño del equipo. No obstante, para cargas hidráulicas superficiales recomendadas por otros investigadores (Salazar 2005)  $<1 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ , las remociones logradas fueron de 98.3% para una carga hidráulica superficial de  $0,0315 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ . El agua de salida del sistema de Vermifiltración presentó un valor promedio de  $A_2/A_4$  de 24, lo que muestra un agua de reactividad media; sin embargo, ambas tecnologías se complementan de forma sinérgica.

Los resultados obtenidos en los experimentos con agua residual sintética dopada con Meropenem, muestran que la molécula de Meropenem desaparece a los doce (12) minutos aproximadamente, en el sistema de alcalinización en pasta de cemento. Esto se debe, fundamentalmente, al mecanismo del hidrólisis básica dado entre el anillo betalactámico del Meropenem y los iones hidroxilo. Las sales de Meropenem formadas desaparecen en aproximadamente 12 minutos en el sistema de oxidación catalítica. Este tiempo se determinó mediante seguimiento a su espectro de absorción en el UV-Vis a 286 nm. La DQO generada por la degradación de las sales de Meropenem fue eliminada en aproximadamente 30 minutos de oxidación. No obstante, este valor se logró con un agua sintética dopada solo con el Meropenem, por lo cual la DQO total del agua era de 29.6 ppm (DQO muy baja) y, en general, disminuir un ppm de DQO, en aguas poco contaminadas es muy difícil. Aunque el sistema mostró una alta eficiencia en eliminar y mineralizar esta molécula, lo cual fue el objetivo central de la presente investigación.

El modelo matemático propuesto presentó para el subsistema de Vermifiltración una reproducibilidad con respecto a los datos experimentales del 94,73% y 81,98% para DQO iniciales de 2500 y 1600 ppm, respectivamente. Ello indica que a mayor valor de DQO, la reproducibilidad es mejor, sin embargo, esto se dio a tiempos de retención hidráulico menores a los de diseño, por lo cual se espera que el sistema trabajando a las condiciones recomendadas, presente un ajuste

más adecuado. De igual manera, 81.98 % que es la reproducibilidad menor, es acertado para este tipo de sistema tan complejo.

El modelo matemático propuesto para el subsistema de acondicionamiento de  $\text{pH} \geq 10$ , presentó valores con alta similitud a los datos reales (91.43%). No obstante este modelo podría catalogarse como un modelo semiempírico, debido a que la expresión de la concentración de  $\text{OH}^-_t$  (en función del tiempo) se obtuvo experimentalmente. Para considerar una expresión analítica para este parámetro, existen varias aproximaciones como la reacción de invariantes (Alvarez, et al. 2001), o la consideración de reacciones secundarias en el equilibrio (Hofmann et al. 2007); no obstante este nivel de detalle rebasa el alcance de la presente investigación. Aún así desde el punto de vista de la Ingeniería Ambiental y de Proceso, el modelo sigue siendo válido.

Por su parte, el modelo matemático para el subsistema de oxidación presentó valores aceptables (84.66% del real), a pesar de la alta complejidad del sistema, en donde participan reacciones homogéneas y heterogéneas, que dificultan la descripción del proceso oxidativo, desde el punto de vista del fenómeno puro. No obstante, la propuesta planteada en esta investigación, con el concepto de índice de oxidación, ayuda con el proceso de diseño, pero se debe profundizar y entender más la fenomenología, tanto con estudios más detallados como con herramientas de análisis instrumental más sofisticadas.

Para el subsistema de ajuste de pH entre 5-9, el modelo matemático de base fenomenológica no presentó un ajuste adecuado con los datos experimentales, lo que indica que en la construcción del mismo faltó algún tipo de proceso no conocido, que no se tuvo en cuenta. Aunque se generó una expresión empírica que ajustó bastante bien los datos experimentales. El modelo es adecuado para describir este parámetro en el tiempo, sobre todo, en el estado estacionario.

En general, el sistema de ozonación catalítica alcalina presentado en esta investigación es efectivo para eliminar la toxicidad asociada a la actividad antibiótica del compuesto Meropenem, también oxida y mineraliza la contaminación por materia orgánica e inorgánica oxidable, asociada a este compuesto. El acoplamiento del sistema biológico seleccionado (Vermifiltración) con el sistema de ozonación catalítica alcalina puede convertirse en una alternativa tecnológica eficaz, para la reducción de la contaminación por materia orgánica e inorgánica oxidable, en aguas residuales del tipo doméstico y hospitalario.

### 5.3 Recomendaciones

A continuación se hace una descripción de las acciones que pueden desarrollarse con el fin de construir, aclarar y mejorar la propuesta tecnológica presente en esta investigación:

- Aclarar qué es más importante en el proceso de Vermifiltración, si la separación física, la acción de los microorganismos o la acción de las lombrices, o en su defecto qué porcentaje aporta cada uno de ellas a la degradación.
- Experimentar otros materiales de relleno en el sistema de Vermifiltración, alturas, consorcios lombrices-microorganismos etc, que posibiliten el tratamiento de aguas más tóxicas de tipo industrial, y así ampliar las posibilidades de la tecnología.

- Desarrollar aún más el seudocatalizador de pasta de cemento Portland, utilizando una combinación con óxidos de calcio (cal viva) o roca alcalina (Portlandita natural). Con el fin de evaluar su desempeño y, sobre todo, determinar claramente los tiempos de recambio y vida útil del seudocatalizador, así mismo, para definir los costos de la tecnología incluyendo los costos operacionales.
- Evaluar el catalizador (carbón activado en polvo) fijo en perlas de vidrio, su durabilidad y número de ciclos capaces de mantener antes de su siguiente cambio, todo esto con el fin de determinar no solo su vida útil sino también sus costos fijos y operacionales.
- Ensayar el sistema de ozonación catalítica alcalina, generando la energía a través de un sistema fotovoltaico, el cual evalúe su eficiencia en generación y los costos totales del proceso.
- Determinar cinéticas más específicas, con el objetivo de caracterizar los diferentes tipos de agentes oxidantes formados, además del radical hidroxilo. Esto ayudaría a entender mejor las reacciones homogéneas y heterogéneas llevadas a cabo, y permitiría formular un modelo fenomenológico más puro.
- Depurar aún más el modelo de los subsistemas de acondicionamiento de pH entre 5-9, debido a que es claro que en el planteamiento del modelo semifísico de base fenomenológica, falta algún tipo de ecuación o consideración que permita describir adecuadamente el proceso.
- Realizar ensayos con otras aguas domésticas y hospitalarias, que posibiliten refrendar o contradecir los resultados aquí expuestos, y así darle mayor certeza a esta nueva propuesta tecnológica.
- Analizar el sistema con otros tipos de antibióticos y determinar la efectividad del mismo con aguas hospitalarias reales, eliminando toxicidad de la matriz de agua y TOC.
- Escalar a otros tamaños y con otros tipos de aguas hospitalarias, el sistema de tratamiento presentado en esta investigación; su implementación a escala real contribuiría a evaluar su efectividad in-situ en remover materia orgánica e inorgánica oxidable y toxicidad.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Acuña, G. Cruz, F. Moreno, V. Identifiability of Time Varying Parameters in a Grey Box Neural Model: Application to a Biotechnological Process. [https://www2.informatik.uni-hamburg.de/~cruznaranjo/03\\_GAcuna\\_FCruz\\_VMoreno\\_2006\\_Italy.pdf](https://www2.informatik.uni-hamburg.de/~cruznaranjo/03_GAcuna_FCruz_VMoreno_2006_Italy.pdf). Tomado el 29 de noviembre de 2018.

Agren, G.I. The C: N: P stoichiometry of autotrophs: theory and observations. *Ecol. Lett.* 7, pages 185-191. 2004.

Aira, M., Domínguez, J. Microbial and nutrient stabilization of two animal manures after the transit through the gut of the earthworm *Eisenia fetida*. *J. Hazard. Mater.* 161. Pages 1234-1238. 2009

Aiken, G. Amy, G. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Research*, Issue 10, Pages 2265-2276, 1999.

Akhavan, M., Imhoff, P.T., Andres, A.S., Finstrle, S. Model evaluation of denitrification under rapid infiltration basin systems. *J. Contam. Hydrol.* 152, pages 18-34. 2013

Al-Ahmad, A. Daschner, F. Kummerer, K. Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* pages 158-163. 1999

Albanell, E., Plaixats, J., Cabrero, T. Chemical change during vermicomposting (*Eisenia foetida*) of sheep manure mixed with cotton industrial waste. *Biol. Fert. Soils* 6, pages 266-269. 1988

Alexy R. Kumpel T. Kummerer. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere* (2004).

Alvarez, H. Londoño, C. Di Sciascio, F. Carelli, R. pH Neutralization Process as a Benchmark for Testing Nonlinear Controllers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 2467-2473

Álvarez, P. García-Araya, J. Beltrán, F. Giráldez, I. Jaramillo, J. Gómez-Serrano, V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon* 44. Pages 3102-3112. 2006

Álvarez, H. Lamanna, R. Vega, P. Rebollar, S. Metodología para la obtención de modelos semifísicos de base fenomenológica aplicada a una planta sulfitoradora de jugo de caña azúcar. *RIAI*. Page 10-20. 2009

Arahal, M. R. I, Cirre, C. Berenguel, M. Serial grey-box model of a stratified thermal tank for hierarchical control of a solar plant, *Solar Energy*, Issue 5, Pages 441-451. 2008.

Arias, C.A., Del Bubba, M., Brix, H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Res.* 35, pages 1159-1168. 2001

Arora, S., Kazmi, A.A. The effect of seasonal temperature on pathogen removal efficacy of vermifilter for wastewater treatment. *Water Res.* 74, pages 88-99. 2015.

Arora, S., Rajpal, A., Bhargava, R., Pruthi, V., Bhatia, A., Kazmi, A.A., Antibacterial and enzymatic activity of microbial community during wastewater treatment by pilot scale vermifiltration system. *Bioresour. Technol.* 166, pages 132-141. 2014a.

Armstrong, J.L., Calomiris, J.J., Seidler, R.J. Selection of antibiotic-resistant standard plate count bacteria during water treatment. *Appl. Environ. Microb.* 44, pages 308-316. 1982.

Arslan-Alaton I. Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B112* (2004) 105–113.

Ávila M. Ocampo D. Bejarano D. Consumo de antibióticos de uso controlado en adultos mayores en una institución prestadora de servicios de salud de Bogotá. Universidad del Rosario. Universidad CES. 2010. <http://repository.urosario.edu.co/bitstream/handle/10336/1699/52822164-1.pdf?sequence=1>. Tomado el 19 de marzo de 2015.

Azevedo netto, J. M. de Manual de hidráulica. 2. ed. rev. Sao Paulo: E.Blucher, 1957. 310p.

Banco Interamericano de Desarrollo, B.I.D. proceso regional de las américas. Foro mundial del agua 2018. Resumen ejecutivo tomado el 21 de mayo de 2015 de [https://www.cepal.org/sites/default/files/news/files/informe\\_regional\\_america\\_latina\\_y\\_caribe.pdf](https://www.cepal.org/sites/default/files/news/files/informe_regional_america_latina_y_caribe.pdf)

Bajsa, O., Nair, J., Mathew, K., Ho, G. Vermiculture as a tool for domestic wastewater management. *Water Sci. Technol.* 48, pages 125-132. 2003

Beltrán, F.J. Rivas, J. Álvarez, P. Montero-de-Espinosa R Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 24:4, 227-237. (2002):

Beltrán, F. Rivas, J. Álvarez, P. Montero-de-Espinosa, R. Kinetics of Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in Water with Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pages 6510-6517. 2002

Beltrán, Fernando J. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. EDI. Lewis Publisher. 2004

Beltran F. Aguinaco A. García-Araya J. Oropesa A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water research* 42 (2008).

Beltrán F. Pocostales P. Alvarez P. Oropesa A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbón. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009).

Beltrán F. Rivas J. Álvarez P. Alonso M. and Acedo B. A Kinetic Model for Advanced Oxidation Processes of Aromatic Hydrocarbons in Water: Application to Phenanthrene and Nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 4189-4199.

Beltrán, F. Aguinaco, A. García-Araya, J. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water research* 43 pages 1359–1369. 2009.

Beltrán, F. Pocostales, J. Alvarez, P. Jaramillo. J. Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powdered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 169 pages 532–538. 2009

Bharambe, G. Vermifiltration of Wastewater from Food Processing Industries. (Brewery and Milk Dairy) in Brisbane. 20 CP Project Submitted for the Partial Fulfillment of the Degree of Master in Environmental

Engineering. School of Environmental Engineering, Griffith University, Brisbane. June 2006 (Supervisor Dr. Rajiv K. Sinha). 2006

Bojaca Rocío. Determinación de grasas y aceites en aguas por el metodo soxhlet. 2007. [En Línea]. Recuperado de: <https://bit.ly/2CIHqng>

Bojaca Rocío. Pso determinación de alcalinidad por potenciometría.2005. [En Línea]. Recuperado de: <https://bit.ly/2PutgwW>

Botero-Coy A.M., D. Martínez-Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias-Marín, L. Manrique-Losada, R. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández. 'An investigation into the occurrence and removal of pHarmaceuticals in Colombian wastewater'. Science of The Total Environment, 2018, Pages 842-853.

Brix, H., Arias, C.A., DelBubba, M. Media selection for sustainable pHospHorus removal in subsurface flow constructed wetlands. Water Sci. Technol. 44, pages 47-54.2001

Buentello, J.A., Gatlin III, D.M., Neill, W.H. Effects of water temperature and dissolved oxygen on daily feed consumption, feed utilization, and growth of channel catfish (*Ictalurus punctatus*). Aquaculture 182, pages 339-352. 2000

Buxton, G. Greenstock, C. Helman, W. Ross, A. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (. OH/. O- ) in Aqueous Solution. Journal of PPhysical and Chemical Reference Data, 17, 513. 1988.

Canti, M.G. Earthworm activity and archaeological stratigraphY: a review of products and processes. J. Archaeol. Sci. 30, pages135-148. 2003.

Cardoso-Vigueros L. Ramírez-Camperos E. Garzón-Zúñiga M. Evaluación de un vermifiltro piloto para el tratamiento de aguas residuales. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 2013. [https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/37268976/EVALUACION\\_VERMIFILTRO.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1543151354&Signature=n%2FCVFaRZ9ps4Q5iGibx8Rbtk0Bs%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DEvaluacion\\_Vermifiltro.pdf](https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/37268976/EVALUACION_VERMIFILTRO.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1543151354&Signature=n%2FCVFaRZ9ps4Q5iGibx8Rbtk0Bs%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DEvaluacion_Vermifiltro.pdf)

Chan, P.L.S., Griffiths, D.A. Chemical composting of pretreated pig manure. Biol. Waste 24, pages 57-69. 1988.

Cookson, J. Bioremediation Engineering. Edi. Mc Graw Hill. U.S.A. 1995.

Crane M. Watts C. Boucard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pHarmaceuticals. Science of the Total Environment (2006).

Cruz-Morató C. Lucas D. Llorca M. Rodriguez-Mozaz S. Gorga M. Petrovic M. Barceló D. Vicent T. Sarrà M. Marco-Urrea E. Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pHarmaceuticals and endocrine disruptor compounds. Science of the Total Environment 493 (2014).

Del Bubba, M., Arias, C.A., Brix, H. PHospHorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. Water Res. 37, pages 3390-3400. 2003

Dimitrova, N. Dimitrov, A. Georgieva, D. Van Gestel, C. Hankard, P. Spurgeon, D. Li, H. Mekenyan O. Elimination kinetic model for organic chemicals in earthworms. Science of the Total Environment 408 pages 3787–3793. 2010

Domènech, X. Jardim, W. Litter, M. Procesos avanzados de oxidación para la Eliminación de contaminantes. [https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/41285564/4\\_cytedCap01\\_2004.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1543169437&Signature=dtG%2BwxyTEVCLJykJw8eVbbNZtQM%](https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/41285564/4_cytedCap01_2004.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1543169437&Signature=dtG%2BwxyTEVCLJykJw8eVbbNZtQM%3D)

[3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DPROCESOS\\_AVANZADOS\\_DE\\_OXIDACION\\_PARA\\_LA.pdf](#).

Tomado el 25 de noviembre de 2018.

DNP. Departamento Nacional de Planeación de Colombia. Impactos Económicos del Cambio climático en Colombia- Síntesis- 2014 tomado de <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Ambiente/Impactos%20economicos%20Cambio%20clim%C3%A1tico.pdf> el 2 de septiembre de 2015.

DNP. Departamento Nacional de Planeación de Colombia. Estudio Sectorial de los servicios públicos domiciliarios de Acueducto y Alcantarillado - 2016 tomado de [https://www.superservicios.gov.co/sites/default/archivos/SSPD%20Publicaciones/Publicaciones/2018/Oct/estudio\\_sectorial-compilado-26-12-2017-vbibiana.pdf](https://www.superservicios.gov.co/sites/default/archivos/SSPD%20Publicaciones/Publicaciones/2018/Oct/estudio_sectorial-compilado-26-12-2017-vbibiana.pdf) el 08 de enero de 2019.

El Najjar N. Touffet A. Deborde M. Journel R. Vel Leitner N. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. *Separation and Purification Technology* 136 (2014) 137–143.

Escorcía E. Flórez E. Degradación de Amoxicilina mediante Fotocatálisis Solar Heterogénea con TiO<sub>2</sub> soportado. Tesis de grado. Universidad de Cartagena. Colombia. 2013. <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:lxLy7jJjNPQJ:190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/64/1/Degradaci%25C3%25B3n%2520de%2520Amoxicilina%2520mediante%2520fotocat%25C3%25A1lisis%2520solar%2520heterog%25C3%25A9nea%2520con%2520TiO2%2520soportado.pdf+&cd=1&hl=es-419&ct=clnk&gl=co>.

Ellis, J.R., McCalla, T.M. Fate of pathogens in soils receiving animal wastes e a review. *Trans. A.S.A.E* 21, pages 309-313. 1976

Elovitz, M.von Gunten, U. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept, *Ozone: Science & Engineering*, 21:3, pages 239-260. 1999. DOI: 10.1080/01919519908547239

Elovitz, M.von Gunten, U. Kaiser, H. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 22:2, pages 123-150, 2000. DOI: 10.1080/01919510008547216

Elser, J.J., Acharya, K., Kyle, M., Cotner, J., Makino, W., Markow, T., Watts, T., Hobbie, S., Fagan, W., Schade, J. Growth ratestoichiometry couplings in diverse biota. *Ecol. Lett.* 6, pages 936-943.2003

Elmolla E. Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 256 (2010).

Ensafi, A. Abbasi, S. Rezaei, B. Kinetic spectrophotometric method for the determination of oxalic acid by its catalytic effect on the oxidation of safranin by dichromate. *Spectrochimica Acta Part A* 57 pages 1833–1838. 2001

EPA. Environment Protection Agency. Literature Review of Contaminants in Livestock and Poultry Manure and Implications for Water Quality. July 2013.

Edwards, C.A., Bohlen, P.J. *Biology and Ecology of Earthworms*, third ed. Chapman and Hall, London UK, p. 426.1996.

Fang, C.X., Zheng, Z., Luo, X.Z., Guo, F.H. Effect of hydraulic load on domestic wastewater treatment and removal mechanism of pHospHorus in earthworm ecofilter. *Fresen. Environ. Bull.* 19, pages 1099-1108. 2010

Faria, P. Órfao, J. Pereira, M. Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 83 pages 150–159. 2008.

- Fortt A. Uso y abuso de Antibióticos en la Salmonicultura. Oceana, Chile. Enero de 2007.
- Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage* 92, pages 407-418. 2011
- Garg, P., Gupta, A., Satya, S. Vermicomposting of different types of waste using *Eisenia foetida*: a comparative study. *Bioresour. Technol.* 97, pages 391-395. 2006.
- García-Fernández, I., Fernández-Calderero, I., Polo-López, M.I., Fernández-Ibañez, P. Disinfection of urban effluents using solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catal. Today* 240, pages 30-38. 2014
- García, S. Paredes, F. Inertización por medio del método de hidrólisis a los antibióticos vencidos de los subgrupos: betalactámicos, quinolonas, macrólidos y tetraciclinas. Tesis. Universidad del Salvador. Agosto 2010. <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:IQUqmv9DuKqJ:ri.ues.edu.sv/469/+&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=co&client=firefox-b-ab>.
- Garzón-Zúñiga, P. Lessard, G. Buelna. Determination of the hydraulic residence time in a trickling biofilter filled with organic matter. *Journal. Environmental Technology.* 2003
- Glassmeyer S. The cycle of Emerging contaminants. *Water Resources Impact* Mayo 2007.
- Giannakis S. Gamarra F. Grandjean D. Magnet A. De Alencastro L. Pulgarin C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Research* 84 (2015) 295-306.
- Giraldo A. Peñuela G. Torres R. Pino N. Palominos R. Mansilla H. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO<sub>2</sub> in suspension. *Water research* 44 (2010).
- Giraldo, M. Tobón, J. Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación *Dyna*, vol. 73, núm. 148, marzo, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia. pp. 69-81. 2006
- Glaze, W. and Wun Kang, J. Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, pages 1573-1580. 1989
- Gogoi, A., Biswas, S., Bora, J., Bhattacharya, S.S., Kumar, M.,. Effect of vermicomposting on copper and zinc removal in activated sludge with special emphasis on temporal variation. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 2015
- Gottschalk, C. Libra, J. and Saupe, A. *Ozonation of Water and Waste Water. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
- Gonzalez-Pleiter M. Gonzalo S. Rodea-Palomares I. Leganes F. Rosal R. Boltes K. Marco E. Fernandez-Piñas F. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. *Water research* 47 (2013).
- Gonçalves A. Órfão J. Pereira M. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 239– 240 (2012).
- Goswami, L., Pratihari, S., Dasgupta, S., Bhattacharyya, P., Mudoi, P., Bora, J., Bhattacharya, S.S., Kim, K.H.,. Exploring metal detoxification and accumulation potential during vermicomposting of Tea factory coal ash: sequential extraction and fluorescence probe analysis. *Sci. Rep.* 6, 30402. 2016
- Goswami, L., Sarkar, S., Mukherjee, S., Das, S., Barman, S., Raul, P., Bhattacharyya, P., Mandal, N.C., Bhattacharya, S., Bhattacharya, S.S. Vermicomposting of tea factory coal ash: metal accumulation and

metallothionein response in *Eisenia fetida* (Savigny) and *Lampito mauritii* (Kinberg). *Bioresour. Technol.* 166, pages 96-102. 2014.

Grace, M.A., Healy, M.G., Clifford, E. Performance and surface clogging in intermittently loaded and slow sand filters containing novel media. *J. Environ. Manage* 180, pages 102-110. 2016

Gunadi, B., Blount, C., Edwards, C.A. The growth and fecundity of *Eisenia fetida* (Savigny) in cattle solids pre-composted for different periods. *Pedobiologia* 46, pages 15-23. 2002

Guo, J.S., Wang, C.Y., Fang, F., Yin, L., Yao, R.X. Influence of wet/dry ratio on pollutants removal performance by rapid infiltration system. *China Water Wastewater* 22, pages 9-12. 2006

Gunten, U. Hoigné, J. Bromate formation during ozonization of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28 (7), pp 1234–1242. 1994

Gust M. Gélinas M. Fortie M. Fournier M. Gagné F. In vitro immunotoxicity of environmentally representative antibiotics to the freshwater mussel *Elliptio complanata*. *Environmental Pollution* (2012).

Gutiérrez G. Relación entre el consumo de antibióticos y la resistencia Bacteriana en instituciones colombianas de tercer nivel de Atención. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de medicina. Instituto de investigaciones clínicas Bogotá. 2009 .file:///C:/Users/Alexander/Downloads/Tesis.pdf

Hawkins, C.L., Shipitalo, M.J., Rutledge, E.M., Savin, M.C., Brye, K.R. Earthworm populations in septic system filter fields and potential effects on wastewater renovation. *Appl. Soil Ecol.* 40, pages 195-200. 2008

Hrabák, J. Walková, R. Studentová, V. Chudácková. Bergerová, T. Carbapenemase activity detection by matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry. *Journal of clinical microbiology sept.* p. 3222–3227. 2011.

Her, J.J., Huang, J.S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresour. Technol.* 54, 45e51. 1995.

Hernández Ana. Sólidos suspendidos totales en agua secados a 103 – 105 °c. IDEAM. 2007. [En Línea]. Recuperado de: <https://bit.ly/2B0e9pm>

Hofmann, A. Meysman, F. Soetaert, K. Middelburg, J. A step-by-step procedure for pH model construction in aquatic systems. *Biogeosciences Discussions, European Geosciences Union*, 2007, 4 (5), pp.3723-3798.

Homem V. Alves A. Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the Total Environment* (2010).

Huang, W., Zhao, Y., Wu, J., Zhang, J., Zheng, Z. Effects of different influent C/N ratios on the performance of various earthworm eco-filter systems: nutrient removal and greenhouse gas emission. *World J. Microb. Biot.* 30, 109e118. . 2014

Hughes, R.J., Nair, J., Mathew, K., 2005. The implications of wastewater vermicomposting technologies: on-site treatment systems for sustainable sanitation. In: WAMDEC Conference, Zimbabwe, July 27-30

Hughes S. P. Kay P. Brown L. Global synthesis and critical evaluation of pPharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol.*, 47, pp. 661–677 (2013).

IMS Institute for Healthcare Informatics. 2015. <https://bit.ly/2QiGcuD>

INS. Instituto Nacional de Salud de Colombia. Ministerio de Salud. Protocolo de Vigilancia en Salud Pública Consumo Antibiótico en el Ámbito Hospitalario. Junio de 2014.

INS. Instituto Nacional de Salud de Colombia. Ministerio de Salud. Informe final consumo de antibióticos en el ámbito hospitalario, Colombia, 2013.

INS. Instituto Nacional de Salud de Colombia. Ministerio de Salud. Protocolo de Vigilancia en Salud Pública Consumo Antibiótico en el Ámbito Hospitalario. Marzo de 2018

Jans, U. Hoigné, J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into  $^{\bullet}\text{OH}$  radicals. *Ozone Sci. Eng.* 20, 67–87. 1998

Jiang, L., Liu, Y., Hu, X., Zeng, G., Wang, H., Zhou, L., Tan, X., Huang, B., Liu, S., Liu, S. The use of microbial-earthworm ecofilters for wastewater treatment with special attention to influencing factors in performance: a review. *Bioresour. Technol.* 200, pages 999-1007. 2016

Johnson A. Keller V. Dumont E. John P. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. *Science of the Total Environment* (2015).

Jordao, C.P., Fialho, L.L., Neves, J.C.L., Cecon, P.R., Mendonca, E.S., Fontes, R.L.F. Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal-enriched vermicomposts in lettuce cultivation. *Bioresour Technol.* 98, pages 2800-2813. 2007.

Jorgensen, J. Ferraro, M. Antimicrobial Susceptibility Testing: A Review of General Principles and Contemporary Practices. *Clinical Infectious Diseases* 49:1749–55. 2009.

Jung, H. Choi, H. Catalytic decomposition of ozone and para -Chlorobenzoic acid (PCBA ) in the presence of nanosized ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, pages 288–294. 2006

Kadam, A.M., Oza, G.H., Nemade, P.D., Shankar, H.S. Pathogen removal from municipal wastewater in constructed soil filter. *Ecol. Eng.* 33, Pages 37-44. 2008

Kadlec, R. Pond and wetland treatment. *Water Sci. Technol.* 48, pages 1-8. 2003.

Khwairakpam, M., Bhargava, R. Bioconversion of filter mud using vermicomposting employing two exotic and one local earthworm species. *Bioresour. Technol.* 100, pages 5846-5852. 2009

Kitzes-Cohen, R. Farin, D. Piva, G. Myttenaere-Bursztein, S. PHarmacokinetics and pHarmacodynamics of meropenem in critically ill patients. *International Journal of Antimicrobial Agents* 19. Pages 105–110. 2002)

Klavarioti M. Mantzavinos D. Kassinos D. Removal of residual pHarmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35. (2009).

Knowles, P.R., Dotro, G., Nivala, J., Garcia, J. Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: occurrence and contributing factors. *Ecol. Eng.* 37, pages 99-112. 2011

Kumar, S., Sharma, V., Bhoyar, R.V., Bhattacharyya, J.K., Chakrabarti, T. Effect of heavy metals on earthworm activities during vermicomposting of municipal solid waste. *Water Environ. Res.* 80, pages 154-161. 2008

Kumar, T., Rajpal, A., Bhargava, R., Prasad, K.S.H. Performance evaluation of vermifilter at different hydraulic loading rate using riverbed material. *Ecol. Eng.* 62, pages 77-82. 2014

Kumar, T., Bhargava, R., Prasad, K.S.H., Pruthi, V. Evaluation of vermifiltration process using natural ingredients for effective wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 75, pages 370-377. 2015

Kuo S. Synergistic effects of combination of pHotolysis and ozonation on destruction of chloropHenols in water. *ChemospHere*, Vol. 39, No. 11, pp. 1853-1860, 1999.

- Lange, F. Cornelissen, S. Kubac, D. Sein, M.M. von Sonntag, J. Hannich, C.B. Golloch A. Heipieper H.J. Moeder, M. von Sonntag, C. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* 65, 17-23. 2006.
- Lee Y., Von Gunten U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water research* 44. Pages Vol. 555–566. (2010)
- Lee Y. von Gunten U. Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Res.* 46, 6177-6195. 2012.
- Lee Y. Kovalova L. McArdell C. Von Gunten U. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water research* 64 (2014) 134-148.
- Ledakowicz s. Gonera m. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Wat. Res.* Vol. 33, no. 11, pp. 2511-2516, 1999.
- Legube, B. Leitner, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today* 53 pages 61–72.1999
- Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. 2ª edición. Edi. Replá, México 1987
- Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ª edición. Edi. Limusa-Wiley, México 2004
- Leverenz, H.L., Tchobanoglous, G., Darby, J.L. Clogging in intermittently dosed sand filters used for wastewater treatment. *Water Res.* 43, pages 695-705. 2009
- Li, Y.H., Li, H.B., Sun, T.H., Wang, X. Study on nitrogen removal enhanced by shunt distributing wastewater in a constructed subsurface infiltration system under intermittent operation mode. *J. Hazard. Mater.* 189, pages 336-341. 2011
- Liebeke, M., Garcia-Perez, I., Anderson, C.J., Lawlor, A.J., Bennett, M.H., Morris, C.A., Kille, P., Svendsen, C., Spurgeon, D.J., Bundy, J.G. Earthworms produce pHytochelatins in response to arsenic. *Plos One* 8, e81271.
- Liu, S. Lim, M. Fabris, R. Chow, C. Drikas, M. Korshin, G. Amal, R. Multi-wavelength spectroscopic and chromatography study on the photocatalytic oxidation of natural organic matter. *Water Res.* 44, pages 2525–2532. 2010.
- Liu, J., Lu, Z., Zhang, J., Xing, M., Yang, J. PHYlogenetic characterization of microbial communities in a full-scale vermifilter treating rural domestic sewage. *Ecol. Eng.* 61, pages 100-109. 2013
- Lizarazo J. Orjuela M. Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Monografía. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Medicina, Especialización en Administración en Salud Pública Bogotá, Colombia 2013.
- Loehr, T.C., Lee, Y.C., Liang, J.B., Tan, D. Stabilization of liquid municipal sludge using earthworms. In: Edwards, C.A., Neuhauser, E.F. (Eds.), *Earthworms in Waste and Environmental Management*. SPB, Academic Pub., The Hague, pp. 95-110. 1988
- Lourenço, N. Nunes, L. Optimization of a vermifiltration process for treating urban wastewater, *Ecological Engineering*, Pages 138-146, 2017.dimitrova
- Luth, R.P., Germain, P., Lecomte, M., Landrain, B., Li, Y.S., Cluzeau, D. 670 R. Singh et al. / *Journal of Environmental Management* 197 (2017) 656e672 Earthworm effects on gaseous emissions during vermifiltration of pig fresh slurry. *Bioresour. Technol.* 102, pages 3679-3686. 2011

MADS. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. Decreto 3930. de 2010. <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=40620>

MADS. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. Resolución 631 de marzo de 2015. <http://www.andi.com.co/Ambiental/SiteAssets/res631vertimientos.pdf>

Manyuchi, M.M., Kadzungura, L., Boka, S. Vermifiltration of sewage wastewater for potential use in irrigation purposes using *Eisenia fetida* earthworms. In: International Conference in Environment and Waste Management, at Copenhagen, Denmark, pp. 538-542. 2013

Martínez M. Aristizábal C. Peñuela G. PHotodegradation of the endocrine-disrupting chemicals 4-nonylphenol and triclosan by simulated solar UV irradiation in aqueous solutions with Fe (III) and in the absence/presence of humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 251 (2013).

Marín, J. Navío J. Rios, L. Restrepo G. Soporte de Nuevas Películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. *Información Tecnológica*. Vol. 19(6), 9-20 .2008. doi:10.1612/inf.tecnol.3979it.07

Masini, J.C., Abate, G., Lima, E.C., Hahn, L.C., Nakamura, M.S., Lichtig, J., Nagatomo, H.R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta* 364, pages 223-233. 1998.

Matos, G.D., Arruda, M.A.Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metals ions from laboratory effluents. *Process Biochem.* 39, pages 81-88. 2003

Meffe R. De Bustamante I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment* (2014).

Mendez, A., Steppe, M. Schapoval, E. Validation of HPLC and UV spectrophotometric methods for the determination of meropenem in pharmaceutical dosage form. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 33. Pages 947-954. 2003

Mendez, A. Chagastelles, P. Palma, E. Nardi, N. Schapoval, E. Thermal and alkaline stability of meropenem: Degradation products and cytotoxicity. *International Journal of Pharmaceutics* 350 pages 95–102. 2008.

Ministerio de Salud y Protección Social. Plan nacional de respuesta a la resistencia a los antimicrobianos. Plan Estratégico. Junio de 2018. <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/MET/plan-respuesta-resistencia-antimicrobianos.pdf>. Tomado el 30 de noviembre de 2018.

Mohan, T.V.K., Nanchaiah, Y.V., Venugopalan, V.P., SatyaSai, P.M. Effect of C/N ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors. *Ecol. Eng.* 91, pages 441-448. 2016

Mohapatra D. Brar S. Tyagi R. Picard P. Surampalli R. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment* 470–471 (2014) 58–75.

Montgomery, D. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Ed. Limusa-Wiley, México reimpr. 2006.

Muñoz I. Gómez J. Molina-Díaz A. Huijbregts Mark A. Fernández-Alba A. García-Calvo E. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. *Chemosphere* (2008).

Nawrocki, J. Kasprzyk-Hordern, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 pages 27–42. 2010

Neta, P., Huie, R.E., and Ross, A.B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1027–1284, 1988.

Neuhauser, E.F., Hartenstein, R., Kaplan, D.L. Growth of the earthworm *Eisenia foetida* in relation to population density and food rationing. *Oikos* 35, pages 93-98. 1980

Nie, E., Wang, D., Yang, M., Luo, X., Fang, C., Yang, X., Su, D., Zhou, L., Zheng, Z., Tower bio-vermifilter system for rural wastewater treatment: bench-scale, pilot-scale, and engineering applications. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, pages 1053-1064. 2015

Nieboer, E., Fletchre, G.G., 1996. In: Chang, L.W. (Ed.), *Toxicology of Metals*. CRC Lewis publishers, Boca Raton FL, pp. 113e132.

Nothe, T. Fahlenkamp, H. Sonntag, C. Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environ. Sci. Technol.*, 43, pages 5990–5995. 2009

ONU. Agua y Desarrollo Sostenible. Nota informativa. Tomada de [http://www.zaragoza.es/ciudad/medioambiente/onu/es/detallePer\\_Onu?id=1108](http://www.zaragoza.es/ciudad/medioambiente/onu/es/detallePer_Onu?id=1108) el 2 de septiembre de 2015.

ONU-UNICEF. Progresos en Materia de agua potable, saneamiento e higiene. Organización Mundial de la Salud y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), 2017. Tomado de <https://washdata.org/> el 05-06-2018.

Olaniya, M.S., Bhide, A.D. Heavy metals status in some of indian city refuse. In: *International Conference on Heavy Metals in Indian Environment*, Aligarh, India, pp. 59-70. 1990

Oste, L.A., Dolfing, J., Ma, C.-W., Lexmond, T.M. Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1785e1791. 2001

Otero, M., Calvo, L.F., Estrada, B., Garcia, A.I., Moran, A. Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. *Thermochim. Acta* 389, pages 121-132

Palominos R. Mondaca M. Giraldo A. Peñuela G. Pérez-Moya M. Mansilla H. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 144 (2009).

Pallares C. Martinez E. Implementación de un programa de uso regulado de antibióticos en 2 unidades de cuidado intensivo médico-quirúrgico en un hospital universitario de tercer nivel en Colombia. *Infectio Asociación Colombiana de Infectología*: 16(4).2012.

Park, J. Choi, H. Cho, J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation. *Water Research* vol 38. Pages 2284-2291. 2004

Patton, Catherine Marie. Vermifiltration of Dairy Wastewater for Reuse: The Earthworm Revolution. Thesis, The University of Arizona.2017. <https://repository.arizona.edu/handle/10150/625118>

PNUD. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2009. Tomado de [http://www.pnud.org.co/img\\_upload/61626461626434343535373737353535/CAMBIOCLIMATICO/1.%20Productos%20del%20Proyecto%20de%20Transversalizaci%C3%B3n%20del%20Cambio%20Clim%C3%A1tico/1.%20Productos%20del%20Pyto/1.4.%20Ficha%20Cambio%20Clim%C3%A1tico%20Colombia.pdf](http://www.pnud.org.co/img_upload/61626461626434343535373737353535/CAMBIOCLIMATICO/1.%20Productos%20del%20Proyecto%20de%20Transversalizaci%C3%B3n%20del%20Cambio%20Clim%C3%A1tico/1.%20Productos%20del%20Pyto/1.4.%20Ficha%20Cambio%20Clim%C3%A1tico%20Colombia.pdf). El 2 de septiembre de 2015.

Pereira, M., Gonçalves, A., & Órfão, J. (2014). Carbon materials as catalysts for the ozonation of organic pollutants in water. Retrieved from <http://digital.csic.es/handle/10261/95690>

- Perry, R. Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill.1999
- Petrie, B. Barden R. Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research* (2014).
- Pi, Y. Schumacher, J. Jekel, M. The Use of para-Chlorobenzoic Acid (pCBA) as an Ozone/ Hydroxyl Radical Probe Compound. *Ozone: Science and Engineering*, 27. pages 431–436. 2005
- Pocostales, J. Alvarez, P. Beltrán, F. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water. *Chemical Engineering Journal* 164 pages 70–76. 2010
- Prosser R Sibley P. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation. *Environment International* (2015).
- Rao, J.V., Rao, A.P. Effects of lead acetate on the behavior and morphology of earthworms *Eisenia foetida*. *Indian J. Environ. Toxicol.* 11, 8e11.pages. 2001
- Rajpal, A., Bhargava, R., Chopra, A.K., Kumar, T. Vermistabilization and nutrient enhancement of anaerobic digestate through earthworm species *Perionyx excavatus* and *Perionyx sansibaricus*. *J. Mater. Cycles Waste Manage* 16, pages 219e-26. 2014b.
- Rashid, M.A. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acid. *Chem. Geol.* 13, pages 115-123. 1974.
- Ribas-García, Mauricio; Hurtado-Vargas, Rafael; Garrido-Carralero, Norge; Domenech-López, Fidel; Sabadí-Díaz, Raúl. Metodología para la modelación matemática de procesos. Caso de estudio, fermentación alcohólica. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, vol. 45, núm. 1, enero-abril, 2011, pp. 37-47
- Rivera, F., Warren, A., Curds, C.R., Robles, E., Gutierrez, A., Gallegos, E., Calderon, A. The application of the root zone method for the treatment and reuse of high-strength abattoir waste in Mexico. *Water Sci. Technol.* 35, pages 271-278. 1997.
- Rizzo M. McArdell C. Manaia C. Merlin C. Schwartz T. Dagot C. Fatta-Kassinos D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water research* 47 (2013).
- Rodríguez T. Botelho D. Cleto E. Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N° 46 pp. 24-38. Diciembre, 2008.
- Rodríguez B. López J. Uso de antibióticos parenterales en el servicio de medicina interna de un hospital de tercer nivel de la ciudad de Bogotá. *Rev. Colombiana Ciencias Químicas Farmacéuticas.* (2009).
- Rosenfeldt E. Linden K. Canonica S. Von Gunten U. Comparison of the efficiency of \*OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water research* 40 (2006) 3695 – 3704.
- Rozas O. Contreras D. Mondaca A. Perez-Moya M. Mansilla H. Experimental design of Fenton and pFenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010).
- Sahariah, B., Goswami, L., Kim, K., Bhattacharyya, P., Bhattacharya, S.S. Metal remediation and biodegradation potential of earthworm species on municipal solid waste: a parallel analysis between *Metaphire posthuma* and *Eisenia fetida*. *Bioresour. Technol.* 180, pages 230-236. 2015.

Salazar Miranda Patricia Isabel. Sistema Tohá. Una alternativa ecológica para el tratamiento de aguas residuales en sectores rurales. Tesis. Universidad Austral de Chile. 2005. <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2005/bmficis161s/sources/bmficis161s.pdf>

Sanz J. Lombraña J. De Luis A. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad LXX*, 561, Enero-Marzo 2013.

Sánchez-Polo M. Von Gunten U. Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into \*OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Research* 39 (2005) 3189–3198.

Sánchez-Polo M. Rivera-Utrilla J. Méndez-Díaz J. Canonica S. von Gunten U. PHotooxidation of naphthalenesulfonic acids: Comparison between processes based on O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/activated carbon and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 68 (2007) 1814–1820.

Sen, B., Chandra, T.S. Do earthworms affect dynamics of functional response and genetic structure of microbial community in a lab-scale composting system? *Bioresour. Technol.* 100, pages 804-811. 2009

Shechter, Hana. Spectrophotometric Method For Determination Of Ozone In Aqueous Solutions. *Water Research*. Pp. 729-739. 1973

Sinha, R.K., Bharambe, G., Chaudhari, U. Sewage treatment by vermifiltration with synchronous treatment of sludge by earthworms: a low cost sustainable technology over conventional systems with potential for decentralization. *Environmentalist* 28, pages 409-420. 2008a

Singh, J., Kaur, A. Vermicompost as a strong buffer and nutrient adsorbent for reducing transition metals, BOD, COD from industrial effluent. *Ecol. Eng.* 74, pages 13-19. 2014

Singh R, Puspendu Bhunia, Rajesh R. Dash. A mechanistic review on vermifiltration of wastewater: Design, operation and performance. *Journal of Environmental Management*. Volume 197. Pages 656-672. 2017.

Sharma, P.K., Takashi, I., Kato, K., Ietsugu, H., Tomita, K., Nagasawa, T. Effects of load fluctuations on treatment potential of a hybrid sub-surface flow constructed wetland treating milking parlor wastewater. *Ecol. Eng.* 57, pages 216-225. 2013

Staelin, J. Hoigné, J. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 79, pages 1206-1213. 1985

Suthar, S., Singh, S. Comparison of some novel polyculture and traditional monoculture vermicomposting reactors to decompose organic wastes. *Ecol. Eng.* 33, pages 210-219. 2008

Szabo, H. Tuhkanen, T. UV/VIS spectroscopy as a method to characterize well water quality. *Journal of Water Management and Research* 72: pages 169–175. Lund 2016

Taylor, M., Clarke, W.P., Greenfield, P.F., The treatment of domestic wastewater using small-scale vermicompost filter beds. *Ecol. Eng.* 21, pages 197-203. 2003.

Thomas, O. Burgess, C. Uv-visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier. 1a, edi. 2007.

Tomar, P., Suthar, S. Urban wastewater treatment using vermi-biofiltration system. *Desalination* 282, pages 95-103. 2011

Tovar, A. Valorización integral de cáscaras de naranja mediante extracción de pectina y elaboración de carbón activado. Tesis, CIDETEQ, Mexico. <http://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/191>

Valsaraj Kalliat T. Elements of Environmental Engineering. Thermodynamics and Kinetics. Third edition. CRC Press. Taylor Group. 2000.

Verma, p. Kumar, J. Degradation and Microbiological Validation of Meropenem Antibiotic in Aqueous Solution Using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes. Int. Journal of Engineering Research and Applications. Vol. 4, Issue 7(VersiÓn 6), pp.58-65 July 2014. www.ijera.com.

Visvanathan, C., Trankler, I.J., Joseph, K., Nagendran, R. Vermicomposting as an Eco-tool in Sustainable Solid Waste Management. Asian Institute of Technology, Annamalai University, Chidambaram, p. 2005. 2005.

Vittenet Jullian, Wael Aboussaoud, Julie Mendret-StepHane Pic, Hubert Debellefontaine, Nicolas Lesage, Karine Faucher, Marie-Helene Manero, Frédéric Thibault-Starzyk, Hervé Leclerc, Anne Galarneau, StepHan Brosillon. Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water | Request PDF. Available from: [https://www.researchgate.net/publication/267455589\\_Catalytic\\_ozonation\\_with\\_gamma-Al2O3\\_to\\_enhance\\_the\\_degradation\\_of\\_refractory\\_organics\\_in\\_water](https://www.researchgate.net/publication/267455589_Catalytic_ozonation_with_gamma-Al2O3_to_enhance_the_degradation_of_refractory_organics_in_water) [accessed Nov 01 2018].

Volkov, I., Banavar, J.R., Hubbell, S.P., Maritan, A. Neutral theory and relative species abundance in ecology. Nature 424, pages 1035-1037. 2003

Vuorio, E., Vahala, R., Rintala, J., Laukkanen, R. The evaluation of drinking water treatment performed with HPSEC. Environ. Int. 24, pages 617–623. 1998

Wang, D.B., Zhang, Z.U., Li, X.M., Zheng, W., Ding, Y., Yang, B., Yang, Q., Zeng, T., Cao, J., Yue, X., Shen, T., Zeng, G., Deng, J., He, X. Effects of earthworms on surface clogging characteristics of intermittent sand filters. Water Sci. Technol. 61, pages 2881-2888. 2010

Wang, L., Guo, F., Zheng, Z., Luo, X., Zhang, J. Enhancement of rural domestic sewage treatment performance, and assessment of microbial community diversity and structure using tower vermifiltration. Bioresour. Technol. 102, pages 9462-9470. 2011

Wang, L., Guo, Z., Che, Y., Yang, F., Chao, J., Gao, Y., Zhang, Y. The effect of vermifiltration height and wet dry time ratio on nutrient removal performance and biological features, and their influence on nutrient removal efficiencies. Ecol. Eng. 71, pages 165-172. 2014.

Wang, G.S., Hsieh, S.T. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. Environ. Int. 26, pages 205–212. 2001.

Wang, S., Yang, J., Lou, S.J., Yang, J. Wastewater treatment performance of a vermifilter enhancement by a converter slagecoal cinder filter. Ecol. Eng. 168, pages 331-337. 2009

Werner, R.Yao, D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environmental Science & Technology 26 (5), pages 1005-1013. 1992

DOI: 10.1021/es00029a021

Wellington E. Boxall A. Cross P. Feil E. Gaze W. Hawkey P. Johnson-Rollings A. Jones D. Lee N. Otten W. Thomas C. Williams P. The role of the natural environment in the emergence of antibiotic resistance in Gram-negative bacteria. Review. Lancet Infect Dis 2013.

WHO. World Health Organization. Día Mundial de la Salud 2011. Resistencia a los antimicrobianos: si no actuamos hoy, no habrá cura mañana <http://www.who.int/world-health-day/2011/es/>

Wu, J., Pons, M.N., Potier, O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy. Water Sci. Technol. 53, pages 449–456. 2006.

- Xia, S.Q., Li, J.Y., Wang, R.C. Nitrogen removal performance and microbial community structure dynamics response to carbon nitrogen ratio in a compact suspended carrier biofilm reactor. *Ecol. Eng.* 32, pages 256-262. 2008
- Xing, M., Zhao, C., Yang, J., Lv, B. Feeding behavior and trophic relationship of earthworms and other predators in vermifiltration system for liquid-state sludge stabilization using fatty acid profiles. *Bioresour. Technol.* 169, pages 149-154. 2014
- Xu W. Yan W. Li X. Zou Y. Chen X. Huang W. Miao L. Zhang R. Zhang G. Zou S. Antibiotics in riverine runoff of the Pearl River Delta and Pearl River Estuary, China: Concentrations, mass loading and ecological risks. *Environmental Pollution.* (2013).
- Xu, T., Xing, M., Yang, J., Lv, B., Duan, T., Nie, J. Tracking the composition and dominant components of the microbial community via polymerase chain reaction-denaturing gradient gel electrophoresis and fluorescence in situ hybridization during vermicomposting for liquid-state excess sludge stabilization. *Bioresour. Technol.* 167, pages 100-107. 2014
- Yang, J., Lv, B., Zhang, J., Xing, M. Insight into the roles of earthworm in vermicomposting of sewage sludge by determining the water-extracts through chemical and spectroscopic methods. *Bioresour. Technol.* 154, pages 94-100. 2014.
- Yang, J., Zhang, s., Yang, J., Lu, Z. Analysis on the performance of vermifilter at low temperature in winter. In: 2009 International Conference on Energy and Environment Technology, Guilin, China, pp. 193- 197. 2009
- Yong E. Lin Y. Incorporation of initiation, promotion and inhibition in the Rct concept and its application in determining the initiation and inhibition capacities of natural water in ozonation. *Water research* 46 pages 1990-1998. 2012
- Yokozeki, K Watanabe, N Sakata, N Otsuki. Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science*, Volume 26, Issues 14, Pages 293-308. 2004.
- Zhang, H. Xie, H. Chen, J. Zhang, S. Prediction of Hydrolysis Pathways and Kinetics for Antibiotics under Environmental pH Conditions: A Quantum Chemical Study on Cephradine. *Environmental Science Technology*. DOI: 10.1021/es505383b. 2015.
- Zhao, L., Wang, Y., Yang, J., Xing, M., Li, X., Yi, D., Dehan Deng, D. Earthwormmicroorganism interactions: a strategy to stabilize domestic wastewater sludge. *Water Res.* 44, pages 2572-2582. 2010

# ANEXOS

## ANEXO A

### MECANISMOS Y PARÁMETROS DE DISEÑO DE LA VERMIFILTRACIÓN

#### A.1 Mecanismos de la Vermifiltración

El sistema de Vermifiltración tiene dos componentes principales, el vermilecho y las lombrices. Ambos componentes juegan un importante papel en la eliminación de contaminantes en conjunto. El vermilecho (también conocido como matriz de soporte) es un componente importante del sistema de Vermifiltración e influye mucho en la eliminación de contaminantes del agua residual. Además de ser una fuente de alimento para las lombrices, ayuda en el crecimiento y la reproducción de microorganismos, debido a las actividades de ingestión de las lombrices (Liu et al. 2013; Zhao et al. 2010). También interactúa directamente a través del mecanismo de adsorción de contaminantes (Wang et al., 2009). El vermilecho está construido de materiales porosos que ayudan en el tamizaje (filtración) de los sólidos presentes en las aguas residuales, así como por procesos de adsorción. Estos sólidos son ingeridos por las lombrices y se excretan como partículas finas con una mayor área de superficie específica y capacidad de adsorción mejorada (Jiang et al. 2016; Sinha et al. 2008a; Zhao et al. 2010). Sin embargo, los componentes disueltos del agua residual se mueven más hacia abajo en los perfiles del vermilecho, se adsorben en la superficie del material de relleno y se degradan por la acción conjunta de las enzimas liberadas por las lombrices y los microorganismos (Arora et al. 2014a).

Dos procesos clave generados por las lombrices en el vermifiltro son: la acción de cavado y la descomposición microbiana. La adición de lombrices estimula y acelera aún más la actividad microbiana mediante actividades de molienda e ingestión, lo que lleva a un aumento en el área de superficie y la porosidad del lecho (Sinha et al. 2008a, Xing et al. 2014). Esto acelera la actividad microbiana aeróbica al diversificar la población microbiana y proporcionarles condiciones de crecimiento favorables (Binet et al. 1998; Brown, 1995).

Además de esto, las lombrices segregan un fluido viscoso llamado 'moco' de su cuerpo, que alberga varias enzimas que ayudan en la mineralización de los contaminantes presentes en las aguas residuales (Arora et al. 2014b; Ellis y McCalla, 1976; Sahariah et al. 2015; Goswami et al. 2014). El "Moco" también mantiene un ambiente favorable para la población bacteriana para su incremento poblacional (Inhibiendo la acción de microorganismos anaeróbicos y apoyando los microorganismos aeróbicos). Además, el "moco" está compuesto de aminoácidos, glucoproteínas y pequeñas moléculas glucosídicas y proteicas que ayudan a mantener una relación carbono-nitrógeno (C / N) adecuada para mejorar las actividades bioquímicas del sistema (Bajsa et al. 2003; Wang et al. 2011).

Las lombrices tienen el potencial de ingerir microorganismos dañinos e ineficaces de las aguas residuales y ayudan a eliminar los patógenos (Sinha et al. 2008a). Tienen una capacidad inherente de transformar elementos orgánicos y nutrientes de formas insolubles a formas solubles, por lo que estos se hacen biodisponibles para una mayor degradación o síntesis de nuevas células (Gogoi et al. 2015; Goswami et al. 2016; Sahariah et al. 2015; Singh y Kaur, 2014). Los metales

suministrados al vermifiltro son adsorbidos debido a su área superficial específica aumentada y a la presencia de sustancias húmicas (Matos y Arruda, 2003). Las sustancias húmicas presentes en el vermileocho son las sustancias responsables de la adsorción de metales (Pereira y Arruda, 2003) ya que contienen una cantidad de compuestos orgánicos con estructura molecular compleja (anillos aromáticos, grupos carbonilo, hidroxilo fenólico y alcohólico) que se unen a diferentes iones metálicos.

En la figura 1 se presenta una representación esquemática del mecanismo de Vermifiltración.

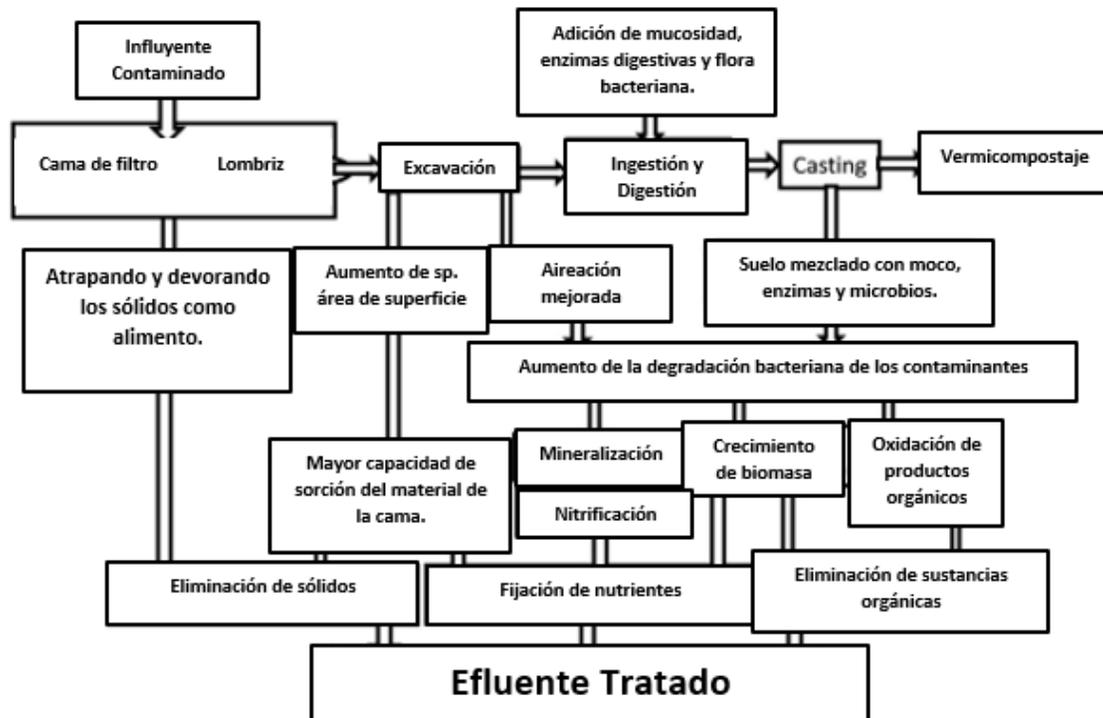


Figura 1. Mecanismo de la Vermifiltración. Fuente: Singh et al. (2017) Elaboración propia.

## A.2. Diseño y Operación de un Vermifiltro

Los criterios para el diseño y operación exitosa de un vermifiltro son vitales para lograr un rendimiento adecuado del tratamiento, esto implica el manejo de parámetros clave como: el tiempo de retención hidráulica (HRT), carga orgánica superficial (COS), selección de lombrices, los materiales utilizados en la preparación del vermileocho, la altura del vermileocho y la densidad de siembra de las lombrices.

### A.2.1 Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) y Tasa de Riego (TR)

El diseño óptimo del tiempo de retención hidráulico (TRH) juega un papel clave en el mantenimiento de la alta eficiencia de eliminación de un vermifiltro. TRH es el tiempo que interactúa el agua residual con la columna de vermileocho en la que residen las lombrices, mientras que la tasa de riego (TR) es la tasa de aplicación del agua residual por unidad de área del vermileocho, por unidad de tiempo. Ambos parámetros pueden influir de manera significativa en el

proceso de vermifiltración, ya que pueden afectar la relación simbiótica entre lombrices y microorganismos.

$$TRH = \frac{(\varepsilon \times V_s)}{Q_{agualesidual}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde TRH = tiempo de retención hidráulica (horas);  $V_s$  = volumen del perfil del suelo (cama de vermifiltro,  $m^3$ ),  $\varepsilon$  = porosidad de todo el medio (grava, arena y suelo) a través del cual fluye el agua residual,  $Q_{agualesidual}$  = caudal de las aguas residuales a través del lecho ( $m^3 / h$ ). Así, **el tiempo de retención hidráulico es directamente proporcional al volumen del perfil del suelo e inversamente proporcional a la velocidad de flujo de las aguas residuales en el lecho del vermifiltro.**

Una comunidad microbiana apropiada solo puede establecerse en el vermifiltro, si se ofrece un tiempo de contacto adecuado y esto se logra si se proporciona un TRH prolongado. El TRH se puede ver afectado con la elección del material de cama utilizado, la duración del empaque y las actividades de las lombrices, así como las cargas hidráulicas del sistema (CH). Este es un parámetro muy importante, ya que este es el tiempo real utilizado por las lombrices en contacto con las aguas residuales, para la eliminación de las sustancias orgánicas presentes. Dentro de este tiempo de contacto, las lombrices llevan a cabo los procesos físicos y bioquímicos para eliminar las sustancias orgánicas y nutrientes, lo que finalmente resulta en la reducción de  $DBO_5$ , DQO y los sólidos totales disueltos (STD). Cuanto más largo es el TRH, mayor será la eficacia de la Vermifiltración y la retención de nutrientes. El TRH puede aumentarse i) reduciendo la carga hidráulica (CH) del agua residual en el lecho del vermifiltro y, por lo tanto, una tasa de infiltración más lenta a través de la cama; ii) aumentar la profundidad del perfil del vermilecho.

Un TRH más alto también ofrece mecanismos como la nitrificación y la amonificación, y ayuda eficazmente a reducir los compuestos nitrogenados. La regulación y la optimización del TRH pueden ser beneficiosos para mantener condiciones óptimas dentro del vermilecho, como la humedad y la temperatura, etc. Sin embargo, ofrecer TRH más largos puede no siempre ser beneficioso debido a la necesidad de una mayor área para manejar el volumen total de aguas residuales y hasta ahora, no se han realizado estudios para determinar el TRH óptimo con menos área (Singh et al. 2017).

La tasa de riego (TR) o carga hidráulica (CH) está definida como

$$T.R \text{ ó } CH = \frac{Q}{(A)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde T.R o HC = carga hidráulica ( $m^3/m^2 \cdot d$ ); Q = caudal del agua residual (flujo volumétrico de agua residual,  $m^3/día$ ); A= área del perfil del lecho en  $m^2$ .

Algunos autores como Salazar (2005) recomiendan  $T.R \leq 1 \text{ m}^3/m^2 \cdot día$ , para tratar aguas residuales domésticas alcanzando remociones de  $DBO_5$  del 95%, 95% de sólidos totales, 93% de los Sólidos Suspendidos Volátiles. 80% Aceites y Grasas. 60% a 80% de Nitrógeno Total. 60% a 70% del fósforo total y 99% de coliformes fecales. Cardoso et al. (2013) alcanzaron para T.R de  $0,180 \text{ m}^3/m^2 \cdot día$  y el mismo tipo de agua residual remociones de 92 % de DQO, 99 % de  $DBO_5$ , y 97 % Sólidos suspendidos totales. Estos autores encontraron que también la carga orgánica superficial definida como

$COS = T.R \cdot DQO$  (Ecuación 3)

Era un parámetro importante a la hora de encontrar mayores remociones de contaminantes en el agua residual como el nitrógeno, para este nutriente especialmente, encontraron que con una COS de  $108 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  se obtuvo un 73% de remoción de nitrógeno total y la mayor remoción de coliformes fecales > 99%. En la Tabla A1 se presenta los resultados obtenidos por los autores en cuanto a remoción de contaminación para 3 cargas orgánicas superficiales probadas.

Tabla A1. Remoción de materia orgánica, sólidos, nitrógeno y fósforo en el Vermifiltro Piloto. Tomado de Cardoso et al. (2013)

Parámetro	Etapa 1 (TF $0.180 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , COS $108 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )			Etapa 2 (TF $0.120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , COS $37 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )			Etapa 3 (TF $0.240 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , COS $61 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )			Valores máximos permisibles NOM-001- SEMARNAT-1996	
	Influente	Efluente	Remoción	Influente	Efluente	Remoción	Influente	Efluente	Remoción	mg·L <sup>-1</sup>	
	mg·L <sup>-1</sup>		%	mg·L <sup>-1</sup>		%	mg·L <sup>-1</sup>		%	Protección vida acuática (C)	Embalses naturales y artificiales Uso en riego agrícola (B)
DQO	568	46	92	308	38	88	252	106	58	-	-
DBO	186	2	99	52	1.2	98	52	14	73	30	75
SST	147	4	97	287	31	89	76	16	79	40	75
N-total	51	14	73	47	13	72	44	24	46	15	40
P-Total	5	14	-	13	34	-	16	32	-	5	20

Al parecer y de acuerdo a estos resultados, valores altos de COS favorecen la remoción de contaminantes. No obstante, este parámetro debe investigarse más.

La tasa de riego (TR) o carga hidráulica (CH) más alta, promueve la infiltración de altos volúmenes de aguas residuales a través del medio, reduciendo así el tiempo de contacto óptimo para la reacción bioquímica. Altas TR conducen a la reducción del TRH, al aumento de la humedad del vermifiltro y al lavado del vermifiltro (Kumar et al. 2014; Manyuchi et al. 2013; Xing et al. 2010). Mientras que con TR bajas, los beneficios operacionales obtenidos del sistema serían comparativamente más bajos. La selección de las TR depende enormemente de las características de los materiales utilizados, es decir, tamaño de poro y su distribución, textura, estructura, densidad aparente y mineralogía (Sinha et al. 2008a). Sin embargo, la introducción de lombrices en el filtro aumenta su conductividad hidráulica (Taylor et al. 2003; Wang et al. 2009). Lo anterior fue verificado por un estudio realizado por Hawkins et al. (2008) y sus hallazgos sugieren que la tasa de riego (TR) podría mejorar de 4 hasta 10 veces después de la aplicación de lombrices. La T.R también influye en las tasas de nitrificación. Se observó que un tiempo de contacto suficiente acelera la mineralización de los residuos nitrogenados a nitrato (Rajpal et al. 2014b). Además del nitrógeno, los TRH y TR tuvieron impactos similares en la reducción de otros contaminantes como el fósforo y los sólidos, al ofrecer un mayor tiempo de contacto para su eliminación y/o conversión

a otros productos finales aceptables. Los valores de TRH y TR adecuados son bastantes variables y dependen del tipo de agua a tratar, así como del material presente en el vermifiltro. En el trabajo adelantado por Patton (2017), donde se trató agua residual de una industria lechera en un sistema de Vermifiltración, se encontraron tiempos de retención hidráulica adecuados entre 8-11 horas. En la tabla A2 se presenta un compendio de diferentes TRH y TR (o CH) para diferentes sistemas de Vermifiltración.

Tabla A2. Valores de TRH y TR aplicados en Vermifiltración. Tomado de Singh et al. (2017)

Sr. N°	Aguas residuales	TCH in $m^3 / m^2$ day	TRH en horas	Rendimiento de eliminación en %					Referencias
				BOD	COD	TN	TP	NH <sub>4</sub> +N	
1	Aguas residuales Rurales	1	2.5	-	69.2-74.4	59.3-96.4	85.6-88.4	92.8-98.3	Nie et al. (2015)
2	Aguas residuales Domesticas	1.5	7.2	77.6-86.3	79.8-64.0	-	+98.5-530	58.2-86.5	Kumar et al. (2015)
3	Aguas residuales Domesticas	-	4	96-98	94-95	-	-	-	Manyuchi et al. (2013)
4	Aguas residuales Domesticas	2.5	2	96-98	-	-	+171-640	-	Kumar et al. (2014)
5	Aguas residuales Domesticas	1	9	84-86	85-86	-	+161-200	45-49	Rajpal et al. (2014b)
6	Aguas residuales	1	7.2	80-92	70-78	-	-	-	Arora and Kazmi (2015)

Nota: + Signo indica aumento de concentración en el efluente.

DOB- Demanda Bioquímica de Oxígeno

DQO- Demanda química de oxígeno

NT- Nitrógeno Total

FT- fósforo total

TCH- Tasa de carga hidráulica

TRH- Tiempo de retención hidráulica

### A.2.2 Relleno del Vermilecho y Altura Activa.

Las características de los materiales del lecho, influyen en el establecimiento de biopelículas microbianas, y en la comunidad microbiana establecida dentro de la estructura de este material, así como en el rendimiento del tratamiento (Kumar et al. 2015). Los medios filtrantes utilizados en vermifiltros afectan el ecosistema de las lombrices, ofreciendo diferentes sustancias húmicas y diferentes tiempos de retención para el procesamiento y la descomposición de los compuestos orgánicos cargados en él (Singh y Kaur, 2014).

Los investigadores han encontrado que la cantidad de suelo ingerido por las lombrices depende de la disponibilidad de materia orgánica que sirve de alimento, y que puede ser correlacionado con el tipo de medio filtrante utilizado en el lecho (Edwards y Bohlen, 1996; Neuhauser et al. 1980). Al seleccionar los medios filtrantes, uno debe buscar en el sistema hidráulico una buena permeabilidad y adsorción. Una pobre conductividad hidráulica del sistema puede provocar obstrucciones e inundaciones (Grace et al., 2016), como también una baja eliminación de fosfatos, ya que la eliminación del fósforo se da sobre todo por este mecanismo, más que por otro medio biológico dentro del vermifiltro (Brix et al. 2001). Además de esto, los materiales del lecho deben

contener suficientes elementos orgánicos para elevar la actividad microbológica mediante el suministro de nutrientes para la formación de nuevas células.

Un estudio realizado por Kumar et al. (2015), revela que el lecho de río es uno de los medios de vermifiltro adecuados, si se compara con carbón de madera, bolas de vidrio y bolas de barro. En este estudio, llegaron a la conclusión que el lecho de río ofrece mayor residencia en comparación con otros medios utilizados en el experimento y se refleja en su potencial de nitrificación.

La Tabla A3 sugiere que el lecho de río es el mejor entre todos los otros materiales de lecho probados, ya que ofrece un tiempo de retención comparativamente más alto, con una mayor eficiencia en comparación con el suelo de jardín convencional.

Tabla A3. Impacto del material de cama y altura del lecho del vermifiltro sobre el tratamiento.

Fuente: Elaboración propia.

Sr. N°	Aguas residuales	TCH	TRH	Material de cama	Altura de la cama	Tratamiento eficiente en %					Referencias
						BOD	COD	TN	TP	NH <sub>4</sub> +N	
1	Aguas residuales Rurales	1	2.5	Serrín y suelo	40	-	69.2-74.4	59.3-96.4	85.6-88.4	92.8-98.3	Nie et al. (2015)
2	Aguas residuales Domesticas	1.5	7.2	Compost y reverberado	15	77.6-86.3	79.8-64.0	-	+98.5-530	58.2-86.5	Kumar et al. (2015)
3	Aguas residuales Domesticas		4	Vermicompostaje y cauce	15	96-98	94-95	-	-	-	Manyuchi et al. (2013)
4	Aguas residuales Domesticas	2.5	2	Lodos de	15	96-98	-	-	+171-640	-	Kumar et al. (2014)
5	Aguas residuales Domesticas	1	9	vermicompostaje	15	84-86	85-86	-	+161-200	45-49	Rajpal et al. (2014b)
6	Aguas residuales Domesticas	1	7.2	Vermicompostaje	10	80-92	70-78	-	-	-	Arora and Kazmi (2015)

Nota: + Signo indica aumento de concentración en el efluente.

DOB- Demanda Bioquímica de Oxígeno

DQO- Demanda química de oxígeno

NT- Nitrógeno Total

FT- fósforo total

TCH- Tasa de carga hidráulica

TRH- Tiempo de retención hidráulica

La altura de vermifiltro influye significativamente en la distribución de los contaminantes presentes en las aguas residuales. De acuerdo con Hawkins et al. (2008), las lombrices generalmente viven en los primeros 10 o 15 cm en las capas superiores. Sin embargo, pueden moverse en capas superiores o inferiores dependiendo de la disponibilidad de alimentos y oxígeno (Wang et al. 2010). También se ha observado que con el aumento de la profundidad del lecho, la actividad del vermifiltro se reduce debido a que la actividad de la lombriz se hace más o menos insignificante a mayor profundidad de vermileo (Wang et al., 2014). El aumento en la altura de la cama, puede desarrollar condiciones anaeróbicas en la zona inferior del vermileo y por lo tanto afectar negativamente el crecimiento y la actividad de las lombrices y los microorganismos en el vermifiltro (Akhavan et al. 2013; Jiang et al. 2016; Taylor et al. 2003).

En un estudio realizado por Nie et al. (2015), se encontró que la máxima remoción de contaminantes en aguas residuales sintéticas, se logró hasta la profundidad de 40 cm desde la parte superior de la cama del filtro. En otro estudio (Wang et al. 2014) encontró que la variación

en la altura del filtro tuvo un impacto sobre las tasas de eliminación de DQO, fósforo total, diversidad de flora bacteriana y crecimiento y reproducción de la lombriz. La altura de 60 cm desde la cima del lecho del filtro, fue sugerida por Wang et al. (2014) como la altura adecuada para una mayor remoción de nutrientes y un crecimiento vigoroso de las lombrices.

### A.2.3 Especies de Lombriz y Densidad de Aplicación

A veces es necesario operar vermifiltros en condiciones de alta humedad y hasta en condiciones de inundación, en estos casos se ha observado que el tipo de lombriz capaz de operar en esas condiciones son: Eisenia Foétida, Perionyx sansibaricus, Lumbricus rubellus, Eudrilus Eugeniae y Eisenia Hortensis (ver tabla A4).

Tabla A4. Especies usadas y carga de lombrices en vermifiltros. Fuente: Elaboración propia.

Sr. No.	Especies	Tasa de Inoculación	Aguas residuales	DQO Rendimiento de eliminación		Referencias
				Afluente (mg/ Eliminación L)	%	
1	Eisenia fétida	10000 Gusanos/m3	Aguas residuales Domésticas	472 ± 18	88-90	Kumar et al. (2014)
2	Perionyx sansibaricus	0.0245 g/m3	Aguas residuales Urbanas	8630 ± 3.60	69.2-74.4	Tomar y Suthar (2011)
3	Eisenia fétida	0.0125 g/m3	Aguas residuales Rurales	400	-	Nie et al. (2015)
4	Eisenia fétida y Eisenia Eugenia	10000 Gusanos/m3	Aguas residuales Domésticas	415 ± 18	-	Kumar et al. (2016)
5	Eisenia fétida	0.032 g/m3	Aguas residuales Domésticas	-	47.3-64.7	Xing et al. (2011)
6	Eisenia fétida	10000 Gusanos/m3	Aguas residuales Domésticas	480 ± 25	66-80	Kumar et al. (2015)
7	Eisenia fétida	10000 Gusanos/m3	Aguas servidas	121-280	65-70	Manyuchi et al. (2013)
8	Eisenia fétida, Perionyx Excavatus y Perionyx sansibaricus	-	Residuos sólidos municipales y aguas residuales.	1523 ± 8.5	85	Rajpal et al. (2014)
9	Eisenia fétida	10000 Gusanos/m3	-	448 ± 32	70-80	Arora y Kazmi (2015)

Nota: DQO = Demanda Química de Oxígeno

La Eisenia Foétida, es una variedad de lombriz que prefiere vivir en desechos parcialmente descompuestos, requiere un alto contenido de humedad y condiciones oscuras para un correcto crecimiento y desarrollo (Edwards, 2004; Gunadi et al. 2002). Son nativas de Europa, pero pueden sobrevivir y funcionar en la mayoría de las condiciones climáticas. Pueden procesar compuestos orgánicos bajo condiciones altas de humedad y pueden ingerir más alimento que cualquier otra especie de lombriz, lo que genera un vermicompost enriquecido en contenido de NPK (Hughes et al. 2005; Sinha et al. 2008a; Visvanathan et al. 2005; Wang et al. 2010). El desempeño de un vermifiltro varía con la población de lombrices presentes en el vermilecho. En principio a mayor cantidad de lombrices en el vermifiltro, debería ser mayor la eficiencia del tratamiento. Sin embargo, esto puede generar una mayor demanda de carga orgánica en el vermifiltro. Mayores tasas de carga orgánica, reevalúan los parámetros de diseño críticos del sistema como la carga hidráulica y el tiempo de retención hidráulico, las consecuencias de esto pueden ser inundaciones y otros desequilibrios del sistema. Un estudio conducido por Nie et al. (2015) observó que la

densidad optima de lombrices en un vermifiltro para el tratamiento de aguas residuales domésticas, fue de 12,5 g/L, sin embargo, otros estudios no encuentran diferencias significativas inoculando vermifiltros 2 o 3 veces más alto Xu et al. 2014.

#### **A.2.4. Modo de Alimentación**

La manera de alimentar el agua residual al vermifiltro está clasificada generalmente en 3 categorías: Continuo, batch e intermitente. La más común y simple es el modo de operación continuo. El modo batch es un arreglo secuencial en el proceso, de tal manera que se logre retener el agua residual por un periodo de tiempo, para luego drenarlo completamente antes de aplicar la próxima cochada. El modo de alimentación intermitente es un procedimiento que involucra alimentar el agua residual con un periodo de inundación y de drenado para lograr mayor aireación subsuperficial (Knowles et al. 2011).

En el modo de operación continuo, después de un tiempo largo de operación a través del vermifiltro, los niveles de oxígeno disuelto (OD) en el efluente caen debido a la alta actividad de los microorganismos, esto reduce la eficiencia del tratamiento para lo cual se debería airear de manera mecánica el sistema y recuperar los niveles de OD. Para obtener unos mejores resultados sin utilizar energía eléctrica para la aireación, se debería tratar volúmenes de agua por periodos de tiempo, permitiéndole al sistema periodos secos, esto permitiría la entrada de más oxígeno lo que permite oxidar más fácilmente el agua residual que entra al sistema. Este es el principio detrás del modo de operación intermitente, además de que ayuda al decaimiento de la biopelícula, lo que evita taponamientos del sistema al recuperarse la porosidad del mismo por la acción de las lombrices y los microorganismos (Leverenz et al. 2009; Wang et al. 2010).

El modo de alimentación intermitente también tiene una influencia significativa sobre el tratamiento de contaminantes nitrogenados, ya que el periodo seco y la actividad de cavado de las lombrices incrementan la permeabilidad y la nitrificación (Li et al. 2011). Wang et al. (2014) reportaron que la conversión de amonio a nitrato fue debido al incremento del tiempo seco en el modo intermitente, lo que conlleva cambios significativos en el pH del efluente.

En el caso de la remoción de fósforo, no se hallaron diferencias significativas en la remoción con respecto al tiempo seco en el modo intermitente. Tal parece que las actividades microbianas y enzimáticas no tienen influencia en las tasas de decaimiento de este compuesto. La remoción de fósforo puede solamente ser diferenciada dependiendo del tiempo de distribución del agua residual en el vermifiltro y a la capacidad de adsorción de los materiales del lecho del vermifiltro (Guo et al. 2006).

#### **A.2.5 Relación Carbono/Nitrógeno (C/N) y Presencia de Metales Tóxicos.**

La influencia de la relación C/N no juega un gran papel en la eficiencia de remoción de contaminantes desde el agua residual, pero si influencia la interrelación lombrices-microorganismos (Agren, 2004; Luth et al. 2011). Un suministro insuficiente de carbono y nitrógeno influencia en el crecimiento de los microorganismos que son claves en la oxidación microbiana, y en los procesos de nitrificación (Xia et al. 2008). Un incremento de la relación C/N, permite que los organismos heterótrofos puedan sobrevivir sin los organismos autótrofos, dado que los primeros se alimentarían de la fuente de carbono en exceso que ingresa al sistema, lo anterior conduce a un mayor potencial de desnitrificación (Her and Huang, 1995). Mientras que bajas relaciones C/N, limita el suministro de donadores de electrones para la conversión de nitratos y nitritos en

productos finales nitrogenados (Mohan et al. 2016). La abundancia de carbono, ofrece un medio ambiente favorable para el metabolismo bacterial y en sinergia con las lombrices.

La concentración de metales tóxicos presentes en el vermilecho y en el agua residual suministrada, influencia significativamente la actividad de las lombrices (Liebeke et al. 2013). Por la anatomía de la lombriz, ellas son extremadamente sensibles a cualquier condición estresante. En la tabla A5 se presenta una lista comparativa de la concentración letal 50% para la lombriz de tierra y diferentes metales que pueden llegar hacer tóxicos para esta especie.

Tabla A5. Metales y su concentración letal para las lombrices. Fuente: Elaboración propia.

S. No.	Metal	LC 50 (mg/Kg)	Días	Referencias
1	Cadmio (Cd)	1843	14	Neuhauser et al. (1985)
		>1000	14	Van Gestel et al. (1991)
		300	14	Spurgeon et al. (1994)
		374	14	Fitzpatrick et al. (1996)
		1260	21	Lock y Janssen (2001)
2	Arsénico (As)	>100	21	Lock y Janssen (2002)
3	Plomo (Pb)	5941	14	Neuhauser et al. (1985)
		4480	14	Spurgeon et al. (1994)
4	Cobre (Cu)	643	14	
		683	14	
5	Zinc (Zn)	662	14	Neuhauser et al. (1985)
		1010	14	Spurgeon et al. (1994)
6	Niquel (Ni)	757	14	Neuhauser et al. (1985)
7	Cromo (Cr)	>1800	21	Lock y Janssen (2001)

Metales pesados tales como cobre y el zinc se han reportado que se bioacumulan en el cuerpo de la lombriz más que en su excremento, mientras que metales como plomo y cadmio se acumulan en su excremento (Rao and Rao, 2001). También se ha reportado que cuando un cultivo de lombrices prospera en un medio con altas concentraciones de metales pesados, y luego son transferidas a un medio de menor concentración, estas van liberando lentamente el metal absorbido en sus cuerpos al medio circundante (Kumar et al. 2008).

#### A.2.6 Otros Factores

Aparte de los metales pesados, las lombrices en el vermifiltro son susceptibles a otros factores como el pH, el amonio y las concentraciones de sodio (Hughes et al. 2007, 2008). Estos factores influyen el crecimiento y la reproducción de las lombrices. La supervivencia de muchas especies de lombrices se ha documentado a pH que oscila entre 5-9 (Edward, 1988). Por lo tanto, es probable que su crecimiento y reproducción se vean reducidos más allá de este rango (Hughes et al. 2007). El vermicompost y las lombrices ayudan a regular el pH, manteniéndolo cercano a la neutralidad. También se observó que el cloruro en combinación con el ion sodio tuvo un alto efecto

toxico sobre las lombrices. La toxicidad del cloruro puede ser asociada a su alta solubilidad en comparación a otros tipos de sales (Volkov et al. 2003).

### A.3 Desempeño de un Vermifiltro

El pH del efluente de un sistema de Vermifiltración, depende principalmente de la presencia de fracciones húmicas, ácidos orgánicos, gases disueltos, sales inorgánicas y la capacidad de mineralización de las lombrices (Wang et al. 2014). El pH del efluente se incrementa gradualmente y tiende a acercarse a la neutralidad hasta hacerse ligeramente ácido (Arora et al. 2014a). Durante la aclimatación y los días iniciales del experimento, el nitrógeno orgánico presente en el vermilecho y el que ingresa en el agua residual, se convierte a amonio debido a la actividad microbiana, este amonio formado incrementa el pH (Rajpal et al. 2012). En los inicios la alta disponibilidad de sustrato conduce a una alta actividad biológica. Esta mayor actividad ayuda al rompimiento de moléculas orgánicas generando CO<sub>2</sub>. Esta mayor generación de CO<sub>2</sub> estimula la generación de ácido carbónico resultando en una disminución del pH (Albanell et al. 1988; Chan and Griffiths, 1988; Das et al. 2015; Elvira et al. 1998; Gogoi et al. 2015; Haimi and Hutha, 1986; Sinha et al. 2008a; Xing et al. 2010). A parte de la actividad microbiana, la alta mineralización de nitrógeno y fósforo en nitritos/nitratos y ortofosfatos, o los productos intermedios como ácidos orgánicos también conduce a una disminución del pH (Khwairakpam and Bhargava, 2009). Adicional a esto, Hughes et al. (2007) reportó que las lombrices tienen una capacidad inherente de “amortiguar” los cambios en el pH debido al contenido de calcio presente en su intestino y neutralizan el pH de entrada. No obstante, algunos investigadores han observado que estos cambios de pH, dependen más que todo del tipo de alimento que ingresa al vermifiltro, lo cual genera diferentes equilibrios químicos en el sistema (Ndegwa et al. 2000).

El oxígeno disuelto (OD) es un parámetro primordial en el proceso de Vermifiltración, la ausencia de este puede afectar la actividad microbiana y el mecanismo de remoción al interior del vermifiltro como por ejemplo, la amonificación, la nitrificación etc. La actividad de “cavado” de las lombrices favorece el ingreso de oxígeno al interior del vermifiltro (Aira and Domínguez, 2009). La presencia de oxígeno disuelto en el agua residual, también depende del modo de alimentación. Un modo de alimentación intermitente puede incrementar la eficiencia de remoción debido a la mayor adición de O.D en el lecho.

La carga orgánica que ingresa al vermifiltro es otro parámetro clave, la cual está estrechamente relacionada a la presencia de O.D en el efluente (Wang et al. 2011). Un incremento en la temperatura del vermifiltro, también puede afectar el O.D en el sistema, esto se debe probablemente a un incremento de la actividad respiratoria y metabólica de los microorganismos y las lombrices (Buentello et al. 2000).

Los valores de la conductividad eléctrica (CE) en el efluente, inicialmente se reducen en la vermiestabilización. Luego con la actividad de las lombrices y los microorganismos, los valores de CE se incrementan gradualmente, este incremento puede deberse a la degradación de la materia orgánica y a la salida de diferentes sales minerales en formas disponibles tales como fosfatos, amonio y potasio (Garg et al. 2006).

La interrelación entre la temperatura y la actividad microbiológica es compleja en su naturaleza. La temperatura del sistema influencia la actividad microbiológica al interior (Arora and Kazmi, 2015). La temperatura actúa sobre las tasas de biodegradación, solubilidad del oxígeno en agua, propiedades de sedimentación, espesor y porosidad de las capas del lecho, degradación de la

materia orgánica particulada y biodegradabilidad del agua residual (Krzeminski et al. 2012). La temperatura óptima para los microorganismos está en un rango entre 28-37°C.

### **A.3.1 Remoción de Nutrientes**

La literatura reporta que la Vermifiltración ayuda a la fijación de nitrógeno por medio de la amonificación, seguido por la nitrificación aeróbica. El nitrógeno presente en el agua residual pasará a nitratos, por la acción de las bacterias autótrofas. El nitrógeno en forma de amonio es absorbido parcialmente por la biomasa y el vermilecho, y convertido en productos finales nitrogenados. La anterior conversión sucede por la evolución de la nitrificación (Kadam et al. 2008; Li et al. 2008; Wang et al. 2011). En la Vermifiltración la cantidad de nitrato se incrementa al comienzo, debido a la presencia de suficiente material orgánico en el vermifiltro. Luego este se reduce debido a la disminución de los compuestos orgánicos. En otras palabras, un déficit en la remoción de compuestos nitrogenados puede ser atribuido a la relación C/N del sustrato, debido a que la remoción biológica del nitrógeno es observada a altas relaciones C/N (Elser et al. 2003; Makino et al. 2003; Nie et al. 2015). Las actividades de las nitrobacterias requieren condiciones adecuadas de oxígeno para convertir el amonio a nitrito y luego a nitrato. Por lo tanto, una conversión exitosa de amonio a nitrato en un sistema de Vermifiltración, es otro indicador de la habilidad de las lombrices para mantener los niveles de oxígeno adecuados dentro del vermifiltro (Yang et al. 2014).

Bajsa et al. (2003) reportó que las lombrices segregan una mucuosidad de sus cuerpos, ricas en polisacáridos, proteínas y compuestos nitrogenados que ayudan a mineralizar el nitrógeno presente en los desechos y que lo hace biodisponible para las plantas como nutrientes. La actividad de “cavado” de las lombrices también ayuda a enriquecer el efluente con nitrógeno, toda vez que ayuda a salir el nitrógeno lixiviado desde el lecho. Esta adición de nitrógeno sucede principalmente por las actividades metabólicas y la adición del “moco” del cuerpo de la lombriz (Khwairakpam and Bhargava, 2009; Rajpal et al. 2012).

Fang et al. (2010) reportó que la remoción de fósforo en un vermifiltro, se debe principalmente a la fijación de fósforo como fosfato a diferentes cationes, o quizás al poder de sorción de los materiales del vermilecho. La concentración de fósforo total se ha observado que se incrementa en el efluente de un sistema de Vermifiltración. Este incremento puede deberse a la actividad de “cavado” de las lombrices, ya que esto desencadena actividades enzimáticas y microbiales al interior del vermifiltro, lo cual ayuda a mineralizar formas ligadas de fósforo al interior del vermifiltro (Kumar et al. 2015). Existe evidencia de reportes de algunos investigadores, que los vermifiltros solo pueden convertir la forma insoluble de fósforo a una forma soluble. Debido a esto, algunos investigadores sugieren que el fósforo presente en el flujo de entrada, podría ser removido combinando el sistema de Vermifiltración con otras técnicas como por ejemplo la adsorción (Arias et al. 2001; Del Bubba et al. 2003).

### **A.3.2. Remoción de Orgánicos**

En el proceso Vermifiltración, la remoción de compuestos orgánicos es más elevada a la registrada en filtros geo-microbiales (reactores de lecho fijo) (Tomar and Suthar, 2011). Se han reportado remociones del orden de 98% en los vermifiltros, valor muy superior al obtenido en filtros sin lombrices (Manyuchi et al. 2013). Se desencadena una acción simbiótica entre las lombrices y los microorganismos aeróbicos, debido a la actividad de excreción de las lombrices, que genera una alta descomposición y oxidación de la materia orgánica (Loehr et al. 1988). La secreción de “moco” desde el intestino de la lombriz y la adición de enzimas digestivas, también ayudan en la

asimilación de la materia orgánica presente en la superficie del lecho y mantiene la permeabilidad del aire para la descomposición microbiana (Luth et al. 2011). Adicional a esto, las lombrices son capaces de transformar compuestos insolubles en solubles haciéndolos más disponibles para los microorganismos, todas estas acciones ayudan a obtener mayores eficiencias de remoción de compuestos orgánicos (Sen and Chandra, 2009). La relación simbiótica entre las lombrices y los microorganismos desencadena mayores actividades microbianas que degradan fuertemente la parte biodegradable del agua residual. El grado de degradación de los compuestos orgánicos, dependerá de las variaciones de temperatura estacionales. Se ha reportado que mayores temperaturas, favorecen la descomposición de compuestos orgánicos (Wang et al., 2013b). Adicional a esto, las capas superiores del lecho fueron comparativamente más eficientes en la remoción de compuestos orgánicos que las capas del fondo, debido a una pobre disponibilidad de sustrato y nutrientes.

### **A.3.3. Remoción de Sólidos y Producción de Lodos**

En Vermifiltración, la ingestión de partículas sólidas orgánicas e inorgánicas por parte de las lombrices y su posterior eliminación en forma de excreciones de partículas finas, es la esencia detrás de la remoción de los sólidos suspendidos y totales en las aguas residuales (Kumar et al. 2016). Estas excreciones son atrapadas en los espacios vacíos del vermifiltro, lo que genera una alta eficiencia de remoción de los sólidos disueltos y totales del agua residual (Sinha et al. 2008a; Zhao et al. 2014). Los sólidos disueltos que pasan por los espacios vacíos pueden ser aún más adsorbidos si presentan algún tipo de carga. La fracción que permanece es degradada biológicamente con la ayuda de microorganismos. Las lombrices también devoran los sólidos y evacúan sobre el lecho en forma de excreciones (vermicompost) rico en población microbial. Kadlec, (2003) y Sharma et al. (2013) han reportado que la eliminación de sólidos suspendidos totales en un vermifiltro, fue afectada mínimamente por las variaciones estacionales. Mientras que Yang et al. (2009) reportó un aumento de los sólidos en el efluente en invierno, probablemente unido a una menor actividad de las lombrices y a una disminución de las actividades metabólicas por las bajas temperaturas.

Una reducción de los sólidos suspendidos volátiles (SSV) del flujo de entrada, es un buen indicador de la eficiencia de estabilización de cualquier sistema biológico (Otero et al. 2002) y una baja relación SSV/SS es un indicador de una alta degradación orgánica. Zhao et al. (2010) ha reportado que la aplicación de un vermifiltro para el tratamiento de aguas residuales genera una mayor estabilización del lodo, con respecto a un geo-filtro (sin lombrices) debido a la degradación de los SSV por la interacción lombrices-microorganismos. Los microorganismos ejercen una degradación bioquímica de los compuestos orgánicos, en asocio con las lombrices que ejercen una labor de pastoreo. La actividad de ingestión de las lombrices desencadena la degradación de los compuestos orgánicos homogenizando el lodo y mezclándolo con “moco” segregado desde sus intestinos, lo que incrementa el área superficial del vermilecho, aumentando la actividad microbiológica (Aira et al. 2007; Suthar and Singh, 2008)

### **A.3.4 Remoción de Patógenos**

Los patógenos que puede transmitir el agua y que están presentes en las aguas residuales, necesitan ser removidos para lograr los estándares de disposición segura o para cualquier propuesta de reúso. El medio filtrante de un vermifiltro ofrece un microambiente que logra mantener una microflora diversa y densa, convirtiendo el sistema en su interior en algo complejo

y heterogéneo. Arora et al. (2014b) y Rajpal et al. (2014a) han mostrado en sus trabajos que la Vermifiltración reduce los patógenos por debajo de los límites permisibles, por la acción conjunta de las lombrices y los microorganismos y la actividad antibacterial de la microflora asociada con las lombrices. Varias teorías han aparecido tratando de explicar la manera de cómo el vermifiltro reduce la presencia de patógenos, estas teorías se resumen en la figura 2. Interacción con enzimas intestinales.

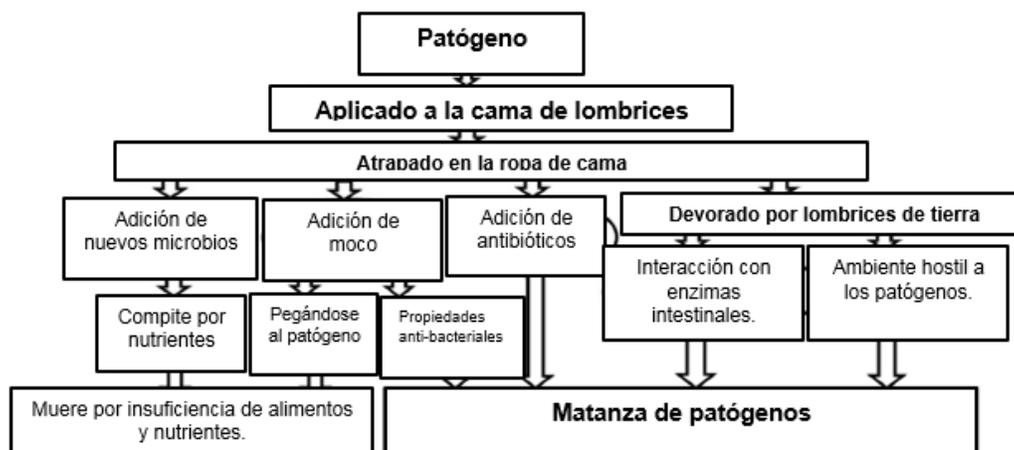


Figura 2. La reducción de patógenos. Fuente: Elaboración propia.

La reducción de patógenos (coliformes fecales, coliformes totales, streptococo fecal, salmonella, E coli) en el proceso de Vermifiltración, se debe principalmente a la acción de las enzimas intestinales secretadas desde las paredes del intestino de la lombriz, y al “moco” secretado por la lombriz (Khawairakpam and Bhargava, 2009). Ellas ingieren el desecho con el suelo, destruyen los microorganismos dañinos y depositan sus células muertas mezcladas con minerales y microorganismos benéficos en forma de vermicompost en el suelo (Sinha et al. 2012).

García-Fernandez et al. (2014) reportaron que la eficiencia en la remoción de patógenos en un vermifiltro, es dependiente de la temperatura ambiental, y que un mejor desempeño de la remoción de patógenos se puede lograr a temperaturas altas debido a una mayor actividad microbiológica. Adicional a esto, la disminución de la actividad metabólica de las lombrices debido a las bajas temperaturas conduce a reducir su actividad microbiológica, lo que genera una baja remoción de patógenos (Arora and Kazmi, 2015). Varios investigadores también han soportado esta hipótesis, reportando una pobre reducción de patógenos durante los meses de invierno debido a la actividad metabólica reducida (Armstrong et al. 1982; Rivera et al. 1997).

### A.3.5 Remediación de metales pesados

Los efectos tóxicos de los metales pesados varían, dependiendo del estado de oxidación del metal, concentración, reactividad, formación compleja y estabilidad (Fu and Wang, 2011; Nieboer and Fletchre, 1996). El sistema de Vermifiltración solo puede llevarse a cabo con un grado moderado de concentración de metales pesados, como se presenta en la tabla 5 la concentración letal 50% (CL50%) para distintos tipos de metales es muy baja. Por lo tanto para adoptar esta tecnología, se debe garantizar que la concentración de metales del afluente sea baja, de lo contrario se puede esperar una mortalidad de las lombrices inoculadas entre 20-30%. También se ha informado que la presencia de metales en el tejido de la lombriz, aumenta debido a su

asimilación durante el proceso de ingestión. Además de esto, el pH también juega un papel importante en la solubilización de metales. A pH alcalino debido a la formación de hidróxidos y su posterior adsorción por los materiales del lecho, la concentración de metales pesados se reduce en el efluente que sale del vermilecho (Jordao et al. 2007).

Olaniya and Bhide, (1990) y Oste et al. (2001) reportaron que la combinación de metales como cobre, cadmio y plomo probó ser más tóxica que los metales individuales. Los autores lo justificaron, por el efecto sinérgico de los metales en forma libre. La capacidad de los vermilechos de combinarse con los metales y adsorberlos depende en gran medida de la presencia de grupos funcionales cargados negativamente (Masini et al. 1998; Rashid, 1974).

En conclusión, la Vermifiltración puede considerarse una alternativa al sistema de tratamiento de aguas residuales secundario y terciario. Tiene un gran potencial para convertirse en una tecnología de tratamiento confiable, para aguas residuales generadas a partir de diferentes operaciones, especialmente para los países que enfrentan desafíos severos, como falta de inversión, mano de obra técnica, etc. No obstante, falta más investigación en los siguientes aspectos:

- Evaluar por largos periodos de tiempo, el desempeño de remoción en un sistema piloto.
- Probar la eficiencia de remoción del vermifiltro en aguas industriales, teniendo en cuenta la limitante del tipo de contaminante por la posible toxicidad generada sobre las lombrices.
- No existe información confiable o bien documentada que permita explicar el mecanismo de eliminación del fósforo. Además de esto, la ineficiencia de la Vermifiltración en la eliminación de fósforo de las aguas residuales también debe mejorarse integrando esta tecnología con otras opciones de tratamiento centradas en la eliminación de fósforo.

## ANEXO B

### B.3.1 Ozonación Catalítica (Gottschalk et al. (2010))

En la ozonación catalítica, el ozono se usa junto con catalizadores disueltos (homogéneos) o catalizadores sólidos (heterogéneos) para producir radicales altamente reactivos capaces de oxidar una gran cantidad de compuestos. Aunque las vías de reacción catalítica no siempre proceden a través de la formación de radicales hidroxilo, ambos sistemas catalíticos (homogéneos y heterogéneos) tienen la producción de radicales en común con los procesos avanzados de oxidación (AOP).

En las últimas dos décadas, ha habido un aumento significativo en los estudios sobre ozonación catalítica, con una amplia gama de catalizadores y compuestos objetivo. Mientras que las aplicaciones a gran escala ya estaban en uso para ciertos catalizadores al principio de la década de 1990, estos parecen haber disminuido en los últimos años y la investigación actual está más centrada en torno a las investigaciones a pequeña escala, comparando varios catalizadores y tratando de dilucidar los mecanismos complejos involucrados.

### B.3.2 Principios y Metas

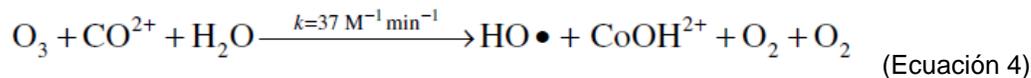
En la ozonación catalítica, el carbón activado o las especies de metales disueltos en el agua en forma de iones, ya sean dispersos o fijos en el material de soporte, inician una mejora cuantitativa en los procesos catalíticos combinado, mediante la producción de especies radicales altamente reactivas. Por lo tanto, la ozonación catalítica se puede considerar como un AOP (proceso avanzado de oxidación, por sus siglas en inglés). Aunque los radicales hidroxilo pueden jugar un papel importante, algunos estudios describen la formación de otras especies oxidantes (por ejemplo, radicales orgánicos o de oxígeno) sin la generación de radicales hidroxilo.

Un mayor rendimiento en la producción de los radicales, puede usarse para lograr un mayor grado de eliminación del compuesto objetivo con la misma cantidad de ozono, o para reducir la cantidad de oxidante requerida para alcanzar el mismo grado de eliminación. Las ventajas de esta "eficiencia de oxidación mejorada" con respecto a los AOP convencionales, deben sopesarse frente a los inconvenientes asociados con la adición de una etapa de tratamiento para separar o recuperar los catalizadores. Dependiendo de cómo esté presente el catalizador en el sistema de reacción, la ozonación catalítica se puede caracterizar como:

- Ozonación catalítica homogénea donde los iones metálicos disueltos son los catalizadores.
- Ozonación catalítica heterogénea, donde el carbón activo u óxidos metálicos se dispersan o fijan sobre el material de soporte actuando como catalizadores.

En la ozonación catalítica homogénea, se utilizan como catalizadores especies iónicas de metales de transición como Fe (II), Mn (II), Co (II), que inician la descomposición del ozono y producen radicales hidroxilo a través de una reacción directa o indirecta (a través de los radicales superóxido y ozonido ( $O^{2\cdot-}$  y  $O^{3\cdot-}$ ). Como se mencionó anteriormente, algunos catalizadores homogéneos también pueden formar complejos con moléculas orgánicas sin la descomposición del ozono en radicales  $\cdot OH$ . Uno de los primeros estudios en esta materia fue hecho por Hill, quien observó la descomposición homogénea del ozono catalizado por  $Co^{2+}$  en medio ácido (ácido acético o perclórico). El autor propuso un mecanismo de reacción, con la formación y participación de radicales libres hidroxilo, formados en un primer paso desde la oxidación directa de  $Co^{2+}$ . La

formación de radicales hidroxilo mostró el comienzo de una nueva tecnología de oxidación avanzada.



De forma similar, se han descrito complejos superficiales con ácidos orgánicos para catalizadores heterogéneos. En comparación con la ozonación catalítica heterogénea, los procesos homogéneos tienen la ventaja de que solo existe resistencia a la transferencia de masa gas - agua. Su inconveniente significativo es que debe aplicarse un paso de tratamiento adicional para la separación o recuperación de los catalizadores.

En la **ozonación catalítica heterogénea**, los óxidos metálicos sólidos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  o metales u óxidos metálicos fijos sobre soportes, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , se aplican como catalizadores. Además, también se puede usar carbón activado granular o en polvo como catalizador. Similar a los catalizadores homogéneos, el efecto principal del catalizador heterogéneo es mejorar la descomposición del ozono y la generación de radicales hidroxilo. La eliminación del compuesto objetivo resulta de la interacción compleja entre el catalizador, el ozono y el compuesto o compuestos objetivo, que implica varios pasos consecutivos y / o paralelos de transferencia de masa (gas - agua, agua - sólido y gas - sólido) y reacciones químicas. En general, ocurren tres mecanismos diferentes en la ozonación catalítica heterogénea:

1. Sorción de ozono a la superficie del catalizador, donde se forman las especies de radicales activas, que luego reaccionan con los compuestos objetivo (M) en la fase acuosa.
2. Sorción del compuesto objetivo (M) a la superficie del catalizador seguido de la reacción con ozono (molecular) disuelto.
3. Tanto el ozono (disuelto o gaseoso) como el compuesto objetivo (M) se adsorben en la superficie del catalizador y reaccionan a través de vías directas o indirectas en la fase sorbida.

La velocidad de reacción, la selectividad y el consumo de ozono dependen en gran medida de las propiedades de la superficie del catalizador, por ejemplo, el área superficial específica, los sitios activos en la superficie, la carga superficial, la porosidad y el volumen de poro. Se puede producir graves problemas de funcionamiento por envenenamiento del catalizador, debido a la adsorción de compuestos indeseados. Además, los procesos de desorción pueden influir negativamente en la eficiencia de la oxidación.

El primer trabajo sobre ozonación catalítica de aguas contaminadas parece haber sido ejecutado por Hewes y Davidson, quienes en 1972 reportaron datos sobre la eliminación de carbono orgánico total (TOC) de un efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales secundarias, con una concentración promedio inicial de TOC de 18 ppm. En este trabajo se utilizaron diferentes sales de metales de transición (ozonación catalítica homogénea  $\text{HoCO}$ ), con resultados significativos con temperaturas entre los  $30^\circ\text{C}$ - $60^\circ\text{C}$  y pH's entre 5-10. En las condiciones estudiadas, la destrucción total del TOC se observó en menos de tres (3) horas. Años más tarde, Chen et al. reportaron resultados exitosos en un proceso de ozonación catalítica heterogénea ( $\text{HeCO}$ ) de un compuesto modelo (fenol) y aguas residuales. (459 mg/L de TOC inicial) con un catalizador tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Los resultados fueron expresados como una función de la DQO y el TOC removido por ozono consumido. Aquí lo más importante de este

trabajo, es la aparición de un proceso de oxidación del tipo heterogéneo más limpio y económico, con muchas propiedades beneficiosas, comparado con el proceso de oxidación homogéneo.

Otro proceso avanzado de oxidación heterogéneo (HeCO por sus siglas en inglés) que actualmente está llamando la atención de muchos investigadores involucra la aplicación simultánea de ozono y luz ultravioleta (tipo A y B) en la presencia de catalizadores semiconductores tales como el dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Este proceso tiene como objetivo, mejorar la capacidad oxidativa y reductiva del fotocatalizador semiconductor, donde los protones absorbidos promueven electrones desde la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción vacía y más energética. De esta manera, un agujero oxidante positivo es creado en la banda de valencia, el cual es capaz de iniciar un proceso oxidativo que conduce a la aparición del radical hidroxilo. El electrón promovido de potencial redox negativo es capaz de reducir el oxígeno, produciendo radicales ion superóxido, que podrían iniciar un nuevo proceso oxidativo. La fotólisis de semiconductores ha sido aplicada exitosamente a numerosos y diferentes compuestos químicos. Los estudios sobre ozonación fotocatalítica fueron también iniciados por el estudio de descomposición del ozono. Esta descomposición se mejora significativamente cuando se irradia con luz ultravioleta en presencia de  $\text{TiO}_2$ . Recientes estudios han reportado sobre la destrucción catalítica de contaminantes en la presencia simultánea de ozono, luz ultravioleta y un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ). También se ha investigado la ozonación catalítica homogénea en presencia de luz ultravioleta. En estos casos, la sinergia que se establece en los sistemas Fenton-Extendido (Fenton-Like en inglés) entre el Fe(II) o Fe(III)/U.VA con el ozono fue aplicada para mejorar la remoción de materia orgánica.

El objetivo general de la ozonación catalítica, es superar la ozonación convencional o los AOP para eliminar compuestos disueltos en el agua. Dependiendo del compuesto objetivo y las propiedades del catalizador, los objetivos específicos de la ozonación catalítica pueden desglosarse en los siguientes (siendo los dos primeros los predominantes):

- Mejorar la eficiencia de la oxidación, buscando superar las limitaciones en la eliminación del compuesto objetivo y/o el uso eficiente del ozono en comparación con el AOP y la ozonación convencional.
- Lograr un mayor grado de mineralización, especialmente con respecto a los productos finales ya altamente oxidados de los procesos de oxidación, como los ácidos carboxílicos. Esto puede reducir o prevenir el rebrote bacteriano en los siguientes sistemas, que es un importante subgrupo en las aplicaciones de agua potable.
- Lograr una oxidación más selectiva de los compuestos objetivo, especialmente por oxidación en el estado sorbido.
- Reducir la influencia de los “scavenger” o promotores de las reacciones de radicales hidroxilo en condiciones inusuales, como bajo pH, por oxidación en el estado sorbido. Si se cumplen estos objetivos, la ozonación catalítica puede dar como resultado un menor consumo de ozono y una mejor eficiencia económica.

### **B.3.3 Procesos existentes e investigación actual**

La ozonación catalítica se estudia principalmente a escala de laboratorio, con el objetivo de eliminar compuestos únicos. La mayoría de autores han estudiado la ozonación catalítica

heterogénea, y han descubierto que la presencia de catalizadores heterogéneos mejora la eficacia de oxidación de la ozonación.

El carbón activado se usa comúnmente como catalizador, dado que el proceso involucra tanto la adsorción como la oxidación, ambos procesos deben considerarse como mecanismos de eliminación cuando se evalúan los procesos. Por ejemplo, en un proceso de ozonación heterogénea que utilizó carbón activado cargado con dióxido de manganeso, la eficiencia de eliminación del nitrobenzono fue de 2,0 a 3,0 veces mayor, que la alcanzada por la ozonación sola, y 1,5 a 2 veces mayor en comparación con el carbón activado solo.

El primer proceso de ozonación catalítica heterogénea, que ha ganado importancia práctica en aplicaciones a escala completa es el proceso Ecoclear®. En este proceso, el gas ozono y el agua contaminada se alimentan a la vez en un reactor de lecho fijo donde los carbones activados de grado especial sirven como catalizadores. Para proteger el carbón activado de la oxidación, debe precargarse con el (los) contaminante (s) antes del primer contacto con el ozono. Se ha utilizado con éxito para el tratamiento de lixiviados pretratados biológicamente desde 1992. En algunas aplicaciones a gran escala, se produjeron problemas debido a la precipitación de oxalato de calcio durante la operación a largo plazo. Se han investigado muchas aguas residuales industriales en los sistemas Ecoclear® a escala de laboratorio o a escala piloto.

#### **B.3.4 Lograr un mayor grado de mineralización**

Como se mencionó anteriormente, en la ozonación se pueden formar especies altamente oxidadas como el ácido oxálico, que no son oxidadas más por el ozono y por lo tanto, a veces se denominan productos finales de ozonación. Debido a la producción mejorada de radicales ( $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_3^{\bullet-}$ ), la ozonación catalítica tiene un alto potencial para superar esta limitación y permitir una mayor mineralización. En un estudio sobre la oxidación del ácido oxálico utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador sólido, se logró un mayor grado de eliminación total de carbono orgánico en comparación con el proceso  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ .

Como una ventaja adicional, la oxidación catalítica apenas se vio afectada por la presencia de "Scavengers" eliminadores de radicales hidroxilo tales como el bicarbonato de sodio. Esto se atribuyó a reacciones que ocurren cerca o sobre la superficie del catalizador. Al comparar los efectos del ozono,  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  y la ozonación catalítica ( $\text{TiO}_2$  fijo en perlas de alúmina) en la eliminación de ácidos fúlvicos, se lograron las concentraciones más altas de carbono orgánico disuelto biodegradable (BDOC) mediante el sistema  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que la ozonación catalítica obtuvo un mayor grado de mineralización y en consecuencia, una menor BDOC. En un estudio sobre ozonación heterogénea de aproximadamente 30 compuestos orgánicos que se encuentran comúnmente en aguas residuales, se demostró un alto grado de eliminación de COT del 90% para ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, aminas y otros compuestos que son casi totalmente inertes en la ozonación sola.

Los complejos mecanismos de reacción de los catalizadores de metales de transición, también están bajo investigación. Estudios sobre la ozonación catalítica del ácido oxálico con Fe (III) (homogéneo) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (heterogéneo) como catalizadores, mostraron una mejora en la eficiencia de ozonación. A un valor de pH bajo de aproximadamente 2.5, la tasa de ozonación mejoró en un 25% con Fe (III) y en un 65% con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en comparación con los del proceso de ozonación no catalítica. Se supuso que la oxidación procedía a través de complejos metal-oxalato y no a través de radicales hidroxilo. Los pasos controlantes de la velocidad de reacción química son tanto, la

adsorción del ácido oxálico, como la reacción superficial entre el ozono no adsorbido y el ácido oxálico adsorbido.

De forma similar, la ozonación catalítica con cobre (Cu (II) homogéneo y catalizadores heterogéneos de CuO / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) a pH bajo, mejoró la efectividad de la ozonación del ácido oxálico. Sin embargo, la adición del buffer de fosfato disminuyó la velocidad de reacción.

### **B.3.5 Prevenir el crecimiento bacteriano.**

Es bien sabido, que la ozonación puede causar desinfección y oxidación parcial de compuestos orgánicos, y que ambos pueden dar como resultado la formación de productos de oxidación fácilmente biodegradables, como ácidos orgánicos y aldehídos que facilitan el rebrote de bacterias en las líneas de suministro de agua después de un paso de ozonación. Por lo tanto, un alto grado de mineralización debido a la ozonación catalítica reduciría la concentración de BDOC y limitaría el rebrote bacteriano.

En resumen, los mecanismos de la ozonación catalítica son complejos y aún no se comprenden por completo. Además, la gran variedad de catalizadores y condiciones de operación aumentan esta complejidad.

## ANEXO C

## TABLAS DE DATOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

Tabla C1. Cambio en la DQO y en la concentración de la sal de Meropenem en función del tiempo con ajuste de pH con pasta de cemento. DQO (inicial) del agua sin Meropenem y con pH ajustado en pasta de cemento 19 mg/L

Tiempo Segundos	Absorción UV-Vis 286 nm.	[M] Sal de Meropenem.	DQO	pH	Conductividad eléctrica
0	0.1976	0,0160	29,6	10,16	157,4
60	0.1967	0,0156	29,50	9,78	131,8
120	0.1763	0,0063	28,80	9,56	134,3
180	0.1605	0	28,40	9,44	133,3
240	0.1520	0	27,71	9,25	136,1
300	0.1410	0	27,01	9,11	137,6
600	0.1243	0	26,01	8,77	144,4
900	0.1268	0	25,17	8,53	150,1
1200	0.1285	0	23,18	8,39	159,1
1500	0.1346	0	22,13	8,27	165
1800	0.1395	0	20,75	8,21	170,8
2700	0.1540	0	17,80	8,13	178,5
3600	0.1662	0	16,7	8,08	184,4

Tabla C2. Valor del parámetro sustituto  $A_2/A_4$  a diferentes concentraciones de Yoduro de potasio en agua destilada. Fuente: Elaboración propia.

Concentración mg/L KI	PH	Conductividad ms/Cm	ABS.254 nm	ABS. 436 nm	$A_2/A_4$ (ABS. 254/ABS. 436)
2000	1,09	11,65	3,0997	0,0819	37,85
1000	1,29	6,31	1,7946	0,0772	23,25
500	1,43	3,68	0,977	0,0762	12,82
250	1,68	1,9	0,5555	0,0727	7,64

125	2,73	0,986	0,3305	0,0726	4,55
AGUA DESTILADA	5,86	0,01052	0,1045	0,0721	1,45
AGUA DE RED	6,05	0,044	0,119	0,0722	1,65

Tabla C3. Valor del parámetro sustituto A<sub>2</sub>/A<sub>4</sub> a diferentes concentraciones de Fenol en agua destilada. Fuente: Elaboración propia.

Concentración mg/L Fenol	PH	Conductividad ms/cm	ABS.254 nm	ABS. 436 nm	A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub> (ABS. 254/ABS. 436)
3225,6	6,33	0,01269	3,7285	0,0751	49,65
1612,8	5,51	0,01229	3,7012	0,0827	44,75
806,4	5,78	0,01176	3,2539	0,0785	41,45
403,2	5,73	0,01145	1,8205	0,0745	24,44
201,6	5,73	0,0114	0,9676	0,0813	11,90
100,8	5,66	0,01137	0,5384	0,0728	7,40

Tabla C4. Valor del parámetro sustituto A<sub>2</sub>/A<sub>4</sub> a diferentes concentraciones de ácido oxálico en agua destilada.

CONCENTRACIÓN mg/L Ácido oxálico	PH	Conductividad ms/cm	ABS.254 nm	ABS. 436 nm	A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub> (ABS. 254/ABS. 436)
2001,09	1,33	4,71	0,8853	0,0717	12,35
1000	1,39	2,2	0,507	0,0721	7,03
500,3	1,6	1,362	0,3141	0,0732	4,29
250,1	1,86	0,722	0,214	0,0728	2,94
125,07	2,11	0,375	0,1735	0,0796	2,18
62,53	2,39	0,1979	0,1399	0,074	1,89

Tabla C5. Constante cinética observada de pseudo primer orden en función de la reactividad. Fuente: Elaboración propia.

A <sub>2</sub> /A <sub>4</sub>	Kobs. [S <sup>-1</sup> ] Seudo primer orden
2	2,16E-04

14	3,12E-04
26	4,20E-04
38	5,04E-04
50	6,50E-04

Tabla C6. Datos del proceso de acondicionamiento de pH  $\geq 10$  (experimental y predicho) y

TIEMPO (Segundos)	pH (MODELO)	pH (EXPERIMENTAL)	ERROR RESIDUAL
0	9,08	9,08	0
6000	10,35	9,12	812972,7225
7200	10,43	9,14	1,6641
9000	10,52	9,13	1,9321
10800	10,59	9,14	2,1025
14400	10,71	9,14	2,4649
18000	10,8	9,13	2,7889
21600	10,88	9,42	2,1316
28800	10,94	11,02	0,0064
32400	11	10,98	0,0004
36000	11,09	11,09	0
86400	11,46	10,99	0.2209

Cálculo del error para el subsistema acondicionamiento de pH para dos etapas del proceso.

Fuente: Elaboración propia

Tabla C7. Comparación de datos reales y teóricos (modelo) en un sistema de oxidación catalítica alcalina. Fuente: Elaboración propia.

TIEMPO (Segundos)	DQO ppm (MODELO)	DQO ppm (EXPERIMENTAL)	ERROR RESIDUAL
0	7625	7625	0
300	6681	6150	281961
600	4763	5050	82369
1200	2017	2963	894916
1800	1188	2000	659344
2700	833,7	1200	134175,69
3600	677,7	775	9467,29

Tabla C8. Datos del subsistema de ajuste de pH entre 5-9 (experimental y predicho) y Cálculo del error para este subsistema. Fuente: Elaboración propia.

TIEMPO (Segundos)	DQO ppm (MODELO)	DQO ppm (EXPERIMENTAL)	ERROR RESIDUAL
0	8,827	8,51	0,100489
1800	8,313	8,45	0,018769
4500	8,252	8,32	0,004624
5400	8,24	8,31	0,0049

7200	8,221	8,23	8,1E-05
61200	8,082	8,19	0,011664
68400	8,075	8,15	0,005625
75600	8,068	8,04	0,000784
86400	8,06	8,05	1E-04

Tabla C9. Datos reales y calculados para la degradación de Meropenem en el sistema de acondicionamiento de pH $\geq$ 10

Tiempo Segundos	Observado mg/L Meropenem	Simulado mg/L Meropenem	Error residual
0	6	6	0
150	3,981901501	3,7273	0,064821924
300	2,48869747	2,3006	0,035380658
450	1,299214004	1,42	0,014589257
600	0,780172265	0,8765	0,009279032

### CÁLCULO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE FORMACIÓN ÉSTANDAR.

La energía libre de Gibbs de formación de cada uno de estos compuestos, se calcula de acuerdo al método de contribución de grupos presentado por Mavrovouniotis (1990). Este método calcula la energía libre de Gibbs, como la sumatoria de las contribuciones de los grupos característicos que conforman la molécula, además de sumar un valor de corrección de acuerdo a los tipos de moléculas presentes (anillos bencénicos, amidas, hidrocarburos etc). Para el Meropenem se tienen los siguientes grupos que contribuyen en el cálculo de la energía libre de Gibbs. En la tabla 15 se presenta el cálculo de la energía libre de Gibbs de formación estándar del Meropenem.

Tabla C10. Calculo de la Energía libre de Gibbs estándar de formación para el Meropenem.

Grupos	Cantidad presente en la molécula	Valor energía libre de Gibbs. Kcal/mol
Propiedad de origen	-	-24.7
Corrección por grupo amida	1	-10.5
-CH <sub>3</sub>	4	8.5
-OH	2	-28.6
>CH-	1	-5.4
>CH- en anillo	5	-2.6
>CH <sub>2</sub> - en anillo	2	6.3
-CO- en anillo	1	-27.4
>C= en anillo	2	7.9
-CO- lineal	2	-27.3
S lineal	1	9.5
>N- anillo	1	7.4

>NH anillo	1	9.9
>N-	1	7.8
Energía libre de Gibbs estándar de formación Kcal/mol		-95.8=-401.1 KJ/mol

Para el compuesto generado en la primera disociación ( $Mero^{-1}$ ), el cálculo de la energía de Gibbs estándar de formación, se reduce en restar al valor del Meropenem neutro, la contribución de ion  $H^+$ .

$$\Delta_f G^\circ_{mero-1} = \Delta_f G^\circ_{mero} - \Delta_f G^\circ_{H^+} \text{ (Ecuación 5)}$$

$$\Delta_f G^\circ_{mero-1} = -95.8 + 9.5 = -86.3 \text{ Kcal/mol} = -361.32 \text{ KJ/mol}$$

Para el caso  $pKa_2$ ,  $Mero^{-2}$  es la misma situación solo que se restan dos cationes  $H^+$ .

$$\Delta_f G^\circ_{mero-2} = \Delta_f G^\circ_{mero} - 2\Delta_f G^\circ_{H^+} \text{ (Ecuación 6)}$$

$$\Delta_f G^\circ_{mero-2} = -95.8 + 2 * 9.5 = -76.8 \text{ Kcal/mol} = -321.55 \text{ KJ/mol}$$

Para la sal de Meropenem formada, la energía libre de Gibbs estándar de formación, se presenta en la tabla C11.

Tabla C11. Calculo de la Energía libre de Gibbs estándar de formación para la sal de Meropenem.

Grupos	Cantidad presente en la molécula	Valor energía libre de Gibbs. Kcal/mol
Propiedad de origen	-	-24.7
-CH <sub>3</sub>	4	8.5
-OH	3	-28.6
>CH-	2	-5.4
>CH- en anillo	4	-2.6
>CH <sub>2</sub> - en anillo	2	6.3
>C= en anillo	2	7.9
-CO- lineal	3	-27.3
S lineal	1	9.5
>NH anillo	2	9.9
>N-	1	7.8
H <sup>+</sup>	3	9.5
Energía libre de Gibbs estándar de formación Kcal/mol		-85.6= -358.39 KJ/mol

## ANEXO D

### CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DEL HOSPITAL. NOVIEMBRE DE 2017.

Para realizar las pruebas de tratabilidad, se construyó un tipo de agua residual que debía cumplir con los parámetros de contaminación del agua residual hospitalaria. Para ello se utilizaron los datos reportados en la última caracterización realizada a los vertimientos de la institución hospitalaria que ayudó muy gentilmente en esta investigación, realizada entre los días 15-16 y 21-22 de noviembre de 2017. Este Hospital cuenta con 8 puntos de descarga de sus aguas residuales al alcantarillado público. En la tabla D1 se presenta un resumen de dicha caracterización.

Tabla D1. Datos de campo, resultados de laboratorio y aporte de cargas contaminantes.  
Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Consulta Externa	Banco de sangre	Pediatría	Polioclínica	Medicina Interna	Pensionados Neurología	Lavandería	Pensionados Juan del Corral
<b>Parámetros de campo</b>									
pH mín.	U de pH	7,100	6,660	7,166	6,465	6,915	6,868	6,793	7,000
pH máx.	U de pH	8,440	7,760	7,960	7,532	7,930	7,621	7,643	7,607
Temperatura mín.	°C	19,0	19,0	19,0	19,0	21,2	22,0	19,5	20,2
Temperatura máx.	°C	25,4	24,0	24,8	23,9	25,4	25,5	26,5	27,6
Caudal Grasas y/o Aceites	L/s	0,050	0,114	2,200	0,077	0,719	0,489	1,478	0,818
Caudal mín.	L/s	0,028	0,018	0,790	0,002	0,213	0,110	0,466	0,376
Caudal máx.	L/s	3,400	0,220	2,500	0,093	1,450	1,205	3,227	7,070
Caudal promedio ponderado	L/s	0,542	0,066	1,415	0,031	0,714	0,466	1,618	0,985
Tiempo de Vertimiento	horas	24	24	24	24	24	24	24	24
<b>Resultados de Laboratorio</b>									
DBOs	mg O <sub>2</sub> /L	176,06	234,74	225,23	72,98	226,59	321,88	317,08	67,18
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	436,9	614,9	430,3	146,7	779,7	708,8	702,2	188,0
Sólidos Suspendidos	mg SS/L	45,00	40,10	47,80	7,70	189,30	61,10	72,50	49,20
Sólidos Sedimentables	mL SSED/L/h	0,40	Menor de 0,10	0,20	0,40	5,50	Menor de 0,10	0,40	0,50
Grasas y/o Aceites #1	mg GRASAS/L	3,3	4,1	13,7	Menor de 3,0	26,2	9,2	6,3	Menor de 3,0
Grasas y/o Aceites #2	mg GRASAS/L	3,6	8,0	11,0	Menor de 3,0	23,9	6,5	3,9	Menor de 3,0
Grasas y/o Aceites #3	mg GRASAS/L	Menor de 3,0	5,4	16,0	Menor de 3,0	23,9	5,7	4,6	Menor de 3,0
Fenoles Totales	mg FENOL/L	0,10	Menor de 0,08	0,08	0,10	Menor de 0,08	Menor de 0,08	Menor de 0,08	Menor de 0,08
Detergentes	mg SAAML	2,06	12,07	5,67	0,92	9,42	4,84	4,02	1,06

Parámetros	Unidades	Consulta Externa	Banco de sangre	Pediatría	Policlínica	Medicina Interna	Pensionados Neurología	Lavandería	Pensionados Juan del Corral
Fósforo Reactivo (Ortofosfatos)	mg /L	5,843	0,430	5,011	Menor de 0,030	5,011	3,432	3,432	1,457
Fósforo Total	mg P/L	6,070	2,306	6,539	0,057	5,123	5,234	4,709	2,625
Nitratos	mg NO <sub>3</sub> /L	7,897	10,125	5,164	1,012	5,872	5,569	2,784	2,632
Nitritos	mg NO <sub>2</sub> /L	0,310	0,015	0,01400	0,066	0,023	0,036	Menor de 0,005	0,187
Nitrógeno Amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> /L	18,63	4,24	23,87	Menor de 3,00	31,74	16,45	37,48	10,85
Nitrógeno Total	mg N/L	97,44	44,12	83,83	5,35	81,27	81,66	66,93	11,66
Cianuro Total	mg CN/L	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02	Menor de 0,02
Cadmio	mg Cd/L	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050	Menor de 0,0050
Cromo Total	mg Cr/L	0,0062	0,0097	0,0092	0,0068	0,0133	0,0075	0,0084	0,0270
Mercurio Total	µg Hg/L	Menor de 0,0010	0,0022	Menor de 0,0010	Menor de 0,0010	Menor de 0,0010	Menor de 0,0010	Menor de 0,0010	Menor de 0,0010
Plata	mg Ag/L	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062	Menor de 0,062
Plomo	mg Pb/L	0,0073	0,0117	0,0050	Menor de 0,0050	0,0174	0,0107	0,0670	0,0171
Alcalinidad Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	86,87	104,93	42,06	Menor de 9,0	216,33	638,19	499,00	70,72
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	20,3	21,2	Menor de 9,0	Menor de 9,0	24,3	13,1	58,9	Menor de 9,0
Dureza Cálcica	mg CaCO <sub>3</sub> /L	37,7	42,3	38,5	7,12	48,8	55,6	65,8	39,3
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	53,0	43,1	46,9	8,77	84,4	68	116	65,1
Color real 436 nm	m <sup>1</sup>	3,32	2,7	3,15	0,57	3,24	1,5	2,27	1,85
Color real 525 nm	m <sup>1</sup>	1,54	1,42	1,47	0,266	1,74	0,659	1,03	1,010
Color real 620 nm	m <sup>1</sup>	0,9	0,853	0,904	0,188	1,17	0,366	0,626	0,698
<b>Carga Contaminante</b>									

Parámetros	Unidades	Consulta Externa	Banco de sangre	Pediatría	Policlínica	Medicina Interna	Pensionados Neurología	Lavandería	Pensionados Juan del Corral
DBO <sub>5</sub>	Kg / día	8,238	1,335	27,529	0,195	13,975	12,950	44,328	5,717
DQO	Kg / día	20,442	3,497	52,593	0,391	48,087	28,516	98,168	15,999
Sólidos Suspendedos	Kg / día	2,106	0,228	5,842	0,021	11,675	2,458	10,136	4,187
Grasas y/o Aceites 1	Kg / día	0,014	0,040	2,604	0,020	1,628	0,389	0,805	0,212
Grasas y/o Aceites 2	Kg / día	0,016	0,079	2,091	0,000	1,485	0,275	0,498	0,212
Grasas y/o Aceites 3	Kg / día	0,013	0,030	0,570	0,020	0,186	0,127	0,383	0,212
Promedio Grasas y/o aceites	Kg / día	0,014	0,050	1,755	0,013	1,100	0,263	0,562	0,212
<b>Cálculo de Biodegradabilidad</b>									
Parámetros		Consulta Externa	Banco de sangre	Pediatría	Policlínica	Medicina interna	Pensionados Neurología	Lavandería	Pensionados Juan del Corral
DBO <sub>5</sub> /DQO		176,06/436,9	234,74/614,9	225,23/430,3	72,98/146,7	226,59/779,7	321,88/708,8	317,08/702,2	67,18/188
RESULTADO		0,40	0,38	0,52	0,50	0,29	0,45	0,45	0,36
CONCEPTO		Biodegradable	Medianamente biodegradable	Biodegradable	Biodegradable	Medianamente biodegradable	Biodegradable	Biodegradable	Medianamente biodegradable

Realizando una comparación entre los resultados obtenidos y lo estipulado por la norma (Resolución 631 de 2015) para este tipo de actividad económica (Actividades de atención a la salud humana con y sin internación) se encuentran los parámetros por fuera de la norma presentados en la tabla D2.



Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015																		
Artículo 14: Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas - ARnd de actividades de atención a la salud humana con y sin internación y artículo 16: Vertimiento a sistema de alcantarillado público.																		
PARÁMETRO	UNIDAD	Límite Máx. Permisible	Consulta Externa		Banco de sangre		Pediatria		Policlinica		Medicina Interna		Pensionados Neurologia		Lavanderia		Pensionados Juan del Corral	
			Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento	Resultado	Cumplimiento
Piomo	mg Pb/L	0,10	0,0073	Cumple	0,0117	Cumple	0,0050	Cumple	Menor de 0,0050	Cumple	0,0174	Cumple	0,0107	Cumple	0,0670	Cumple	0,0171	Cumple
Otros parámetros para análisis y reporte																		
Alcalinidad Total	mg CaCO <sub>3</sub> L	Análisis y reporte	86,87	N/A	104,93	N/A	42,06	N/A	Menor de 9,0	N/A	216,33	N/A	688,19	N/A	490,00	N/A	70,72	N/A
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> L	Análisis y reporte	20,3	N/A	21,20	N/A	Menor de 9,0	N/A	Menor de 9,0	N/A	24,30	N/A	13,10	N/A	58,90	N/A	Menor de 9,0	N/A
Dureza Cálcica	mg CaCO <sub>3</sub> L	Análisis y reporte	37,7	N/A	42,3	N/A	38,5	N/A	7,12	N/A	48,8	N/A	55,6	N/A	65,8	N/A	39,3	N/A
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> L	Análisis y reporte	53,00	N/A	43,10	N/A	48,90	N/A	8,77	N/A	84,40	N/A	67,80	N/A	116,00	N/A	65,1	N/A
Color real 436 nm	m-1	Análisis y reporte	3,32	N/A	2,70	N/A	3,15	N/A	0,57	N/A	3,24	N/A	1,50	N/A	2,27	N/A	1,85	N/A
Color real 525 nm	m-1	Análisis y reporte	1,54	N/A	1,42	N/A	1,47	N/A	0,27	N/A	1,74	N/A	0,66	N/A	1,03	N/A	1,010	N/A
Color real 620 nm	m-1	Análisis y reporte	0,90	N/A	0,853	N/A	0,904	N/A	0,188	N/A	1,17	N/A	0,366	N/A	0,626	N/A	0,698	N/A

[\*]: Para vertimiento a sistema de alcantarillado público se multiplicaron los valores límites máximos permisibles establecidos para el parámetro respectivo en la actividad específica en vertimiento a cuerpo de agua superficial por un factor de 1,50 vertimiento a sistema de alcantarillado público Artículo 16

[\*\*]: Se realiza la conversión del parámetro Mercurio ( $\mu\text{g Hg/l}$  a  $\text{mg Hg/l}$ ) para comparar con la normatividad ambiental.

[Análisis y Reporte]: Parámetros objeto de estudio para el establecimiento de una línea base según la actividad económica.

[<]: El valor reportado por el laboratorio es menor que el límite detección del método (LDM)

Como se observa en la tabla anterior, seis (6) de los ocho (8) puntos de descarga presentan problemas en algunos de sus parámetros. Pero específicamente el punto de descarga llamado medicina interna, presenta cuatro (4) parámetros, cuyos valores están por fuera de lo estipulado por la norma. Específicamente lo relacionado con DQO (779 mg/L), DBO<sub>5</sub> (228.59 mg/L), Sólidos suspendidos (189.3 mg/L) y grasas y aceites (26.2 mg/L). Estos valores se tomaron como referencia para la fabricación del agua residual.

## ANEXO E

### CURVAS DE CALIBRACIÓN DE DIFERENTES COMPUESTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR EL SISTEMA DE OZONACIÓN CATALÍTICA.

#### E.1 Procedimiento para determinar el régimen hidráulico

De acuerdo al procedimiento presentado en la sección 3.2.6, el análisis de tiempo de retención hidráulico se efectuó al sistema original, es decir un reactor tubular con una zona de reacción que varió de 3-15 metros. Al final el reactor seleccionado fue un reactor con una zona de reacción de 1 metro aproximadamente, en donde prevaleció el régimen en flujo pistón como se determinó para este sistema.

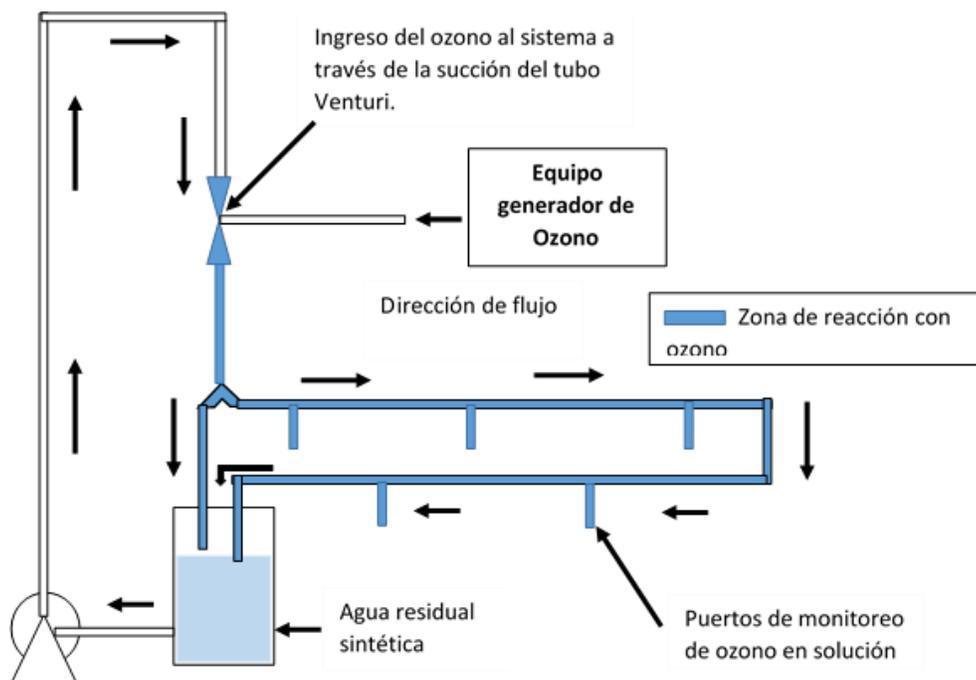


Figura 3. Sistema de tratamiento original para el sistema de ozonación catalítica alcalina. Fuente: Elaboración propia.

Para conocer el tipo de mezcla que ocurre en el sistema original, se analizaron diferentes escenarios variando el caudal de agua de circulación, el flujo de aire ozonado y la longitud del reactor. A continuación, se presentan las gráficas generadas para cada condición de trabajo.

## E.2 OBTENCIÓN DE LA CURVA RTD.

Inicialmente se estimula el sistema con una sustancia inerte a él o trazador, posteriormente se espera la respuesta del sistema al estímulo, los datos obtenidos son la concentración de la sustancia a la salida con respecto al tiempo.

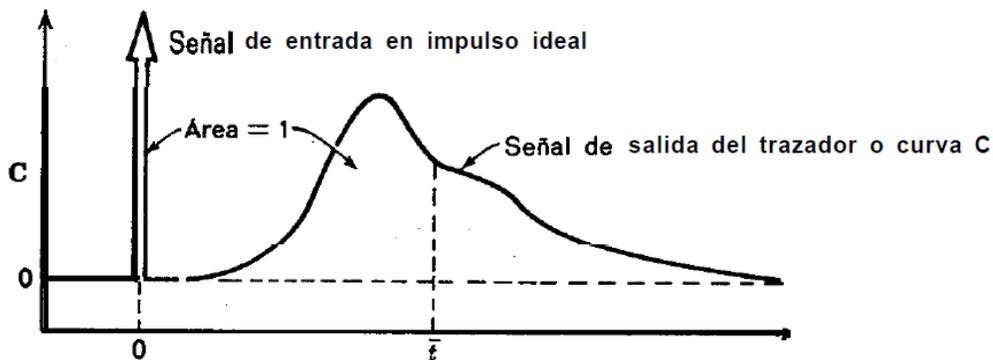


Figura 4. Curva C impulso en función del tiempo. Fuente: Levespiel, 2004.

$$A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \left[ \frac{kg \cdot s}{m^3} \right] \text{ (Ecuación 7)}$$

Donde

C: Concentración del trazador en el tiempo.

M: Masa de trazador inyectada

v: Flujo volumétrico de entrada

## CURVA E. DISTRIBUCIÓN DE EDADES DEL FLUIDO QUE SALE DE UN RECIPIENTE

Los distintos elementos del fluido al recorrer diferentes caminos a lo largo del reactor, tardarán tiempos diferentes en pasar su longitud; la distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad del fluido a la salida E, o distribución del tiempo de residencia RTD del fluido. La curva E es una función que describe de forma cuantitativa, cuanto tiempo han permanecido en el reactor los diferentes elementos del fluido. La curva E se crea multiplicando cada valor de C impulso, por el término  $v/M$  y graficando cada resultado contra el tiempo.

Para realizar la comparación de la curva E obtenida del comportamiento del reactor real, con las curvas E del comportamiento de reactores ideales esta se debe normalizar con respecto al tiempo.

$$\mathbf{E}_\theta = \bar{t}\mathbf{E} = \frac{V}{v} \cdot \frac{C_{\text{pulse}}}{M/v} = \frac{V}{M} C_{\text{pulse}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

$\bar{t}$  = Es el tiempo de retención hidráulica.

$$\left( \begin{array}{l} \text{De la curva C} \\ \text{se obtiene} \end{array} \right): \quad \bar{t} = \frac{\int_0^\infty tC dt}{\int_0^\infty C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{V}{v} \quad [\text{s}] \quad (\text{Ecuación 9})$$

Y E normalizada se grafica con respecto a tiempo normalizado  $\theta$ .

$$\theta = t/\bar{t} \quad \text{o } \theta = t/t_m \text{ siendo } t_m \text{ el tiempo de residencia medio, el mismo tiempo de retención hidráulico. (Ecuación 10)}$$

La inspección de la curva E(t) permite estimar el grado de mezcla de forma cualitativa. Para cuantificar el mismo se usan diferentes modelos según el grado de desviación que se presente respecto a los modelos ideales. Dicho grado de desviación se cuantifica mediante la varianza de la curva E(t).

Para encontrar la varianza debemos definir el tiempo de residencia medio o tiempo medio  $t_m$ , que corresponde al tiempo en el que ha pasado el 50% del trazador.

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (\text{Ecuación 11})$$

Dependiendo del flujo dentro del reactor la curva E normalizada adoptará las siguientes formas

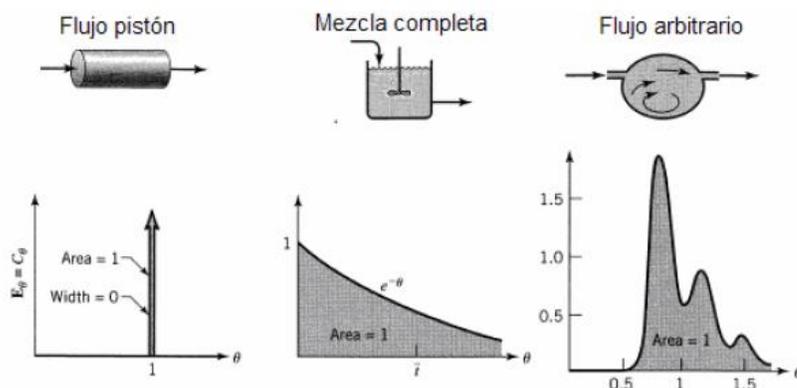


Figura 5. Curvas E normalizadas para varios patrones de flujo. Fuente: Levespiel, 2004.

Cuando se tiene las curvas E normalizadas se aplican modelos de flujo ideal evaluandolos en el tiempo de retención hidráulicos obtenidos experimentalmente. Estos modelos se sobreponen en

la curva E del reactor para observar a cual de ellas se asemeja, de esta forma se concluye que el flujo dentro del reactor tiende a ser flujo pistón o n tanques agitados en serie (CSRT).

A partir de las curvas RTD se pueden observar fallas al interior del reactor

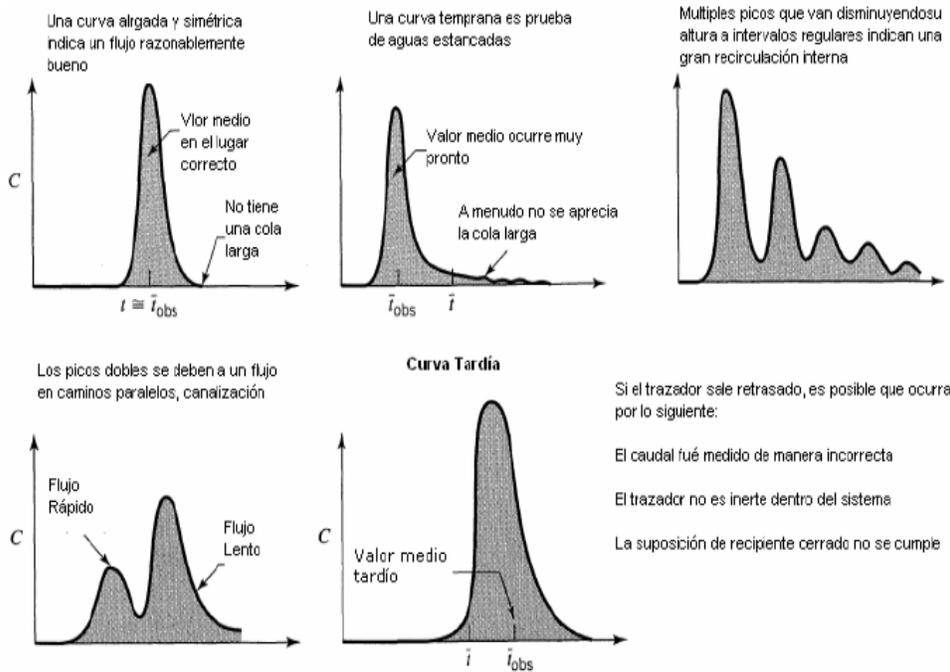


Figura 6. Mal comportamiento de reactor flujo pistón. Fuente: Levenspiel, 2004.

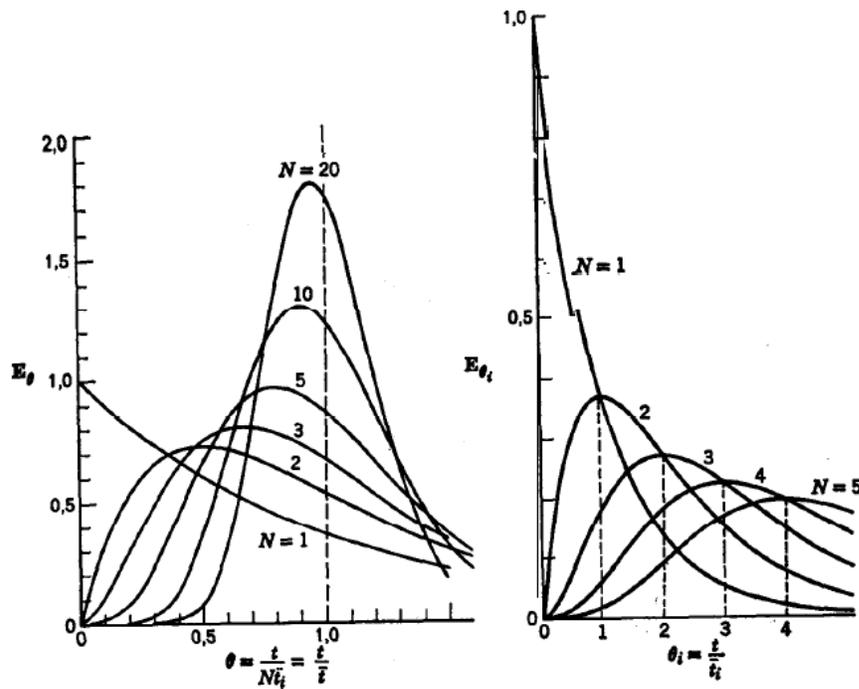


Figura 7. Curvas RTD para el modelo tanques en serie. Fuente: Levenspiel, 2004

### E.3 Modelos de Dispersión

La inspección de la curva  $E(t)$  permite estimar el grado de mezcla de forma cualitativa. Para cuantificar el mismo se usan diferentes modelos según el grado de desviación que se presente respecto a los modelos ideales. Dicho grado de desviación se cuantifica mediante la varianza de la curva  $E(t)$ .

Para encontrar la varianza se debe definir el tiempo de residencia medio o tiempo medio  $t_m$ , que corresponde al tiempo en el que ha pasado el 50% del trazador.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (\text{Ecuación 12})$$

Dependiendo del flujo dentro del reactor, la curva  $E$  normalizada adoptará las siguientes formas

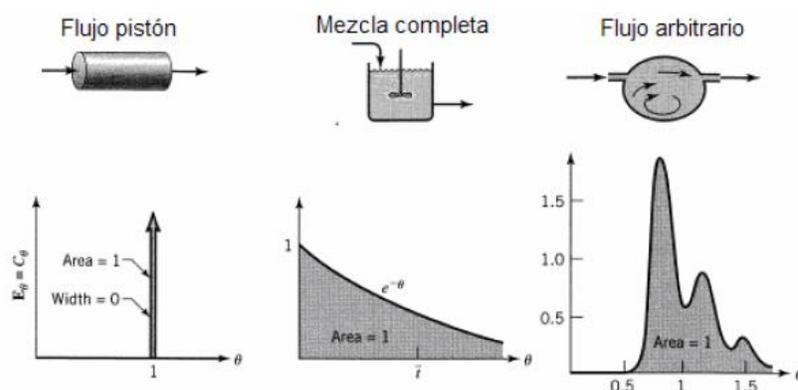


Figura 8. Curvas  $E$  normalizadas para varios patrones de flujo. Fuente: Levespiel, 2004.

Cuando se tiene las curvas  $E$  normalizadas se aplican modelos de flujo ideal evaluándolos en el tiempo de retención hidráulico obtenido experimentalmente. Estos modelos se sobreponen en la curva  $E$  del reactor, para observar a cual de ellas se asemeja, de esta forma se concluye que el flujo dentro del reactor tiende a ser flujo pistón o  $N$  tanques agitados en serie (CSRT). A partir de las curvas RTD, se pueden observar fallas al interior del reactor

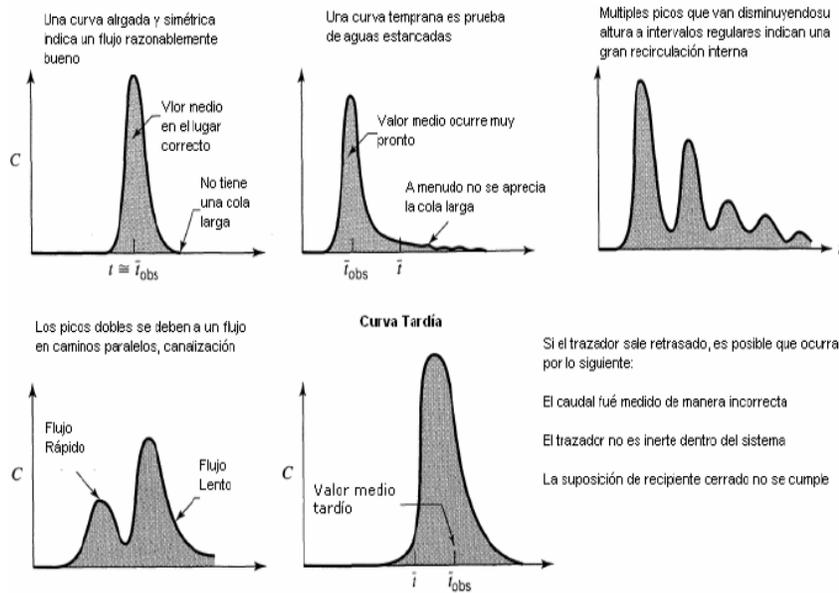


Figura 9. Mal comportamiento de reactor flujo pistón. Fuente: Levespiel (2004).

Para el análisis del modelo de dispersión en el presente estudio hidrodinámico, se debe calcular la desviación estándar ( $\sigma^2$ ) y la desviación estándar normalizada ( $\sigma_\theta^2$ ). Para el cálculo de la desviación estándar se hace uso de la ecuación 13 Levespiel (2004).

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2}{\sum C_i} - \left[ \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \right]^2 \quad (\text{Ecuación 13})$$

En la ecuación anterior  $t_i$  a los diferentes tiempos en los cuales se muestrea el trazador en la corriente del sistema.  $C_i$  es la concentración de trazador en el tiempo  $i$ . Para el cálculo de la desviación estándar normalizada o adimensional.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (\text{Ecuación 14})$$

En donde  $\bar{t}^2$  es el tiempo de residencia promedio al cuadrado del trazador en el sistema.

Para calcular el modelo de dispersión se aplica la ecuación:

$$D = \frac{\sigma^2}{2 \cdot \bar{t}} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Se considera que dispersiones mayores de 0.01, alejan el comportamiento hidráulico de un reactor del flujo pistón, pero lo acerca más aun CSTR.

Normalmente un sistema puede comportarse hidráulicamente como un reactor perfectamente mezclado (CSTR), o como un reactor en flujo pistón. Otro comportamiento hidráulico de un reactor es como un flujo pistón por la combinación de varios tanques en serie CSTR. En la figura 7 se presenta la representación gráfica del modelo de tanques en serie.

A medida que aumentan el número de tanques en serie, su comportamiento es más parecido a un flujo pistón. Para calcular el número de tanques CSTR que se asemejan a un flujo pistón se utiliza la ecuación 16.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \text{ (Ecuación 16) Modelo de N tanques CSTR en serie}$$

Siendo N el número de tanques CSTR en serie

En la tabla E1 se presenta el análisis de la Curva RTD para los flujos probados en el sistema de oxidación.

Tabla E1. Dispersión en el sistema de oxidación a diferentes caudales. Fuente: Elaboración propia.

Flujo de agua L/min	Flujo de aire ozonado L/min	Longitud del reactor. m	Dispersión	Numero de tanques CSTR aproximados
0.45	1	3	0.5288	1
0.45	5	3	0.4824	1
1	1	3	1.026	1
1	5	3	0.5499	1
1.5	1	3	2.1848	1
1.5	5	3	2.4023	1
2	1	3	3.8825	1
2	5	3	3.0936	1
0.48	1	15	0.0464	11
0.48	5	15	0.0210	24
1	1	15	0.1873	3
1	5	15	0.2425	2
2	1	15	0.3643	2
2	5	15	0.3146	2
3	1	15	0.614	1
3	5	15	0.6910	1
4	1	15	1.4779	1
4	5	15	0.9892	1

Como se observa en la tabla E1, para longitudes de reactor hasta 3 metros y caudales de agua hasta 2 L/min independiente del caudal de aire ozonado, el sistema se comporta como un reactor CSTR, igual situación ocurre con longitudes de reactor de 15 metros y caudales de agua entre 3 y 4 L/min. Solo a caudales menores de 2 L/min y longitudes de reactor de 15 metros empieza a observarse que el sistema se comporta como una serie de tanques CSTR, siendo la condición de 15 metros de longitud de reactor y caudal de agua de 0,48 L/min la más representativa de un flujo pistón, por la unión de varios tanques CSTR en serie. Cabe resaltar que el caudal de ingreso de aire ozonado, tiene una incidencia directa en el régimen de flujo, como se observa a caudales de agua bajos (0,48 L/min) ya que pasa de veinticuatro (24) tanques en serie a once (11) para caudales de aire ozonado de 5 L/min y 1 L/min respectivamente.

Esto permite concluir que el reactor final seleccionado que tiene una longitud de 1 metro está en el régimen hidráulico de un reactor CSTR o perfectamente mezclado.

**Cambio en la concentración de trazador en el caudal circulante. Longitud del reactor: 3 metros. Caudal  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$ . Caudal de aire 1 L/min.**

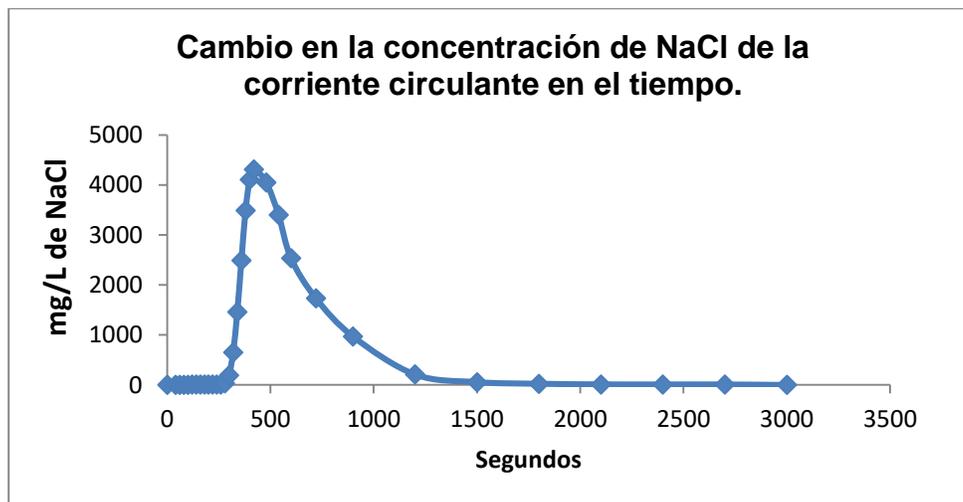


Figura 10. Cambio en la concentración de NaCl en el tiempo para un reactor de 3 metros. Caudal de aire 1 L/min y caudal de agua  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.45 L/min). Fuente: Elaboración propia.

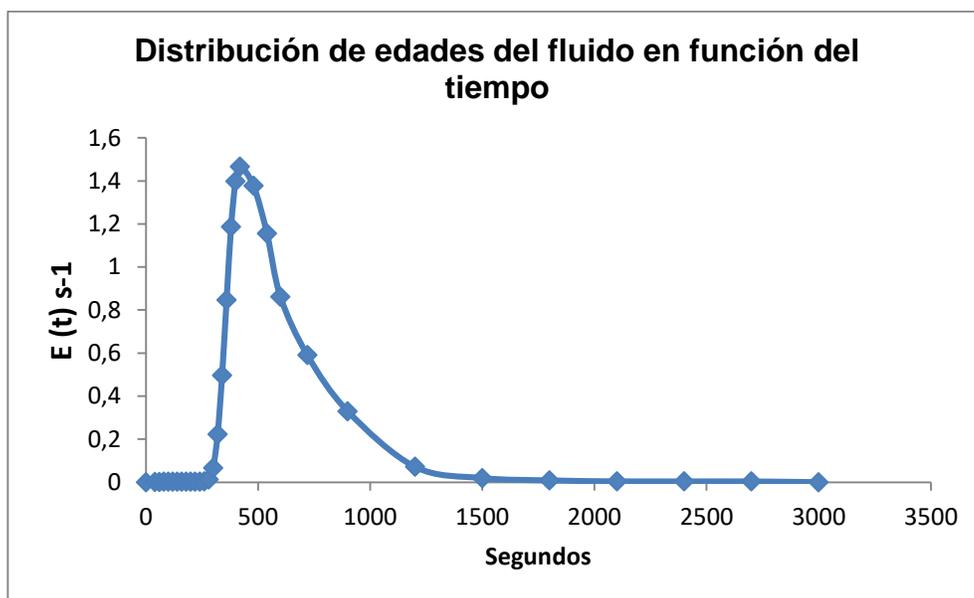


Figura 11. Curva E. Distribución de edades del fluido en el tiempo para un reactor de 3 metros. Caudal de aire 1 L/min y caudal de agua  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.45 L/min). Elaboración propia.

**Cambio en la concentración de trazador en el caudal circulante. Longitud del reactor: 3 metros. Caudal  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$ . caudal de aire 5 L/min.**

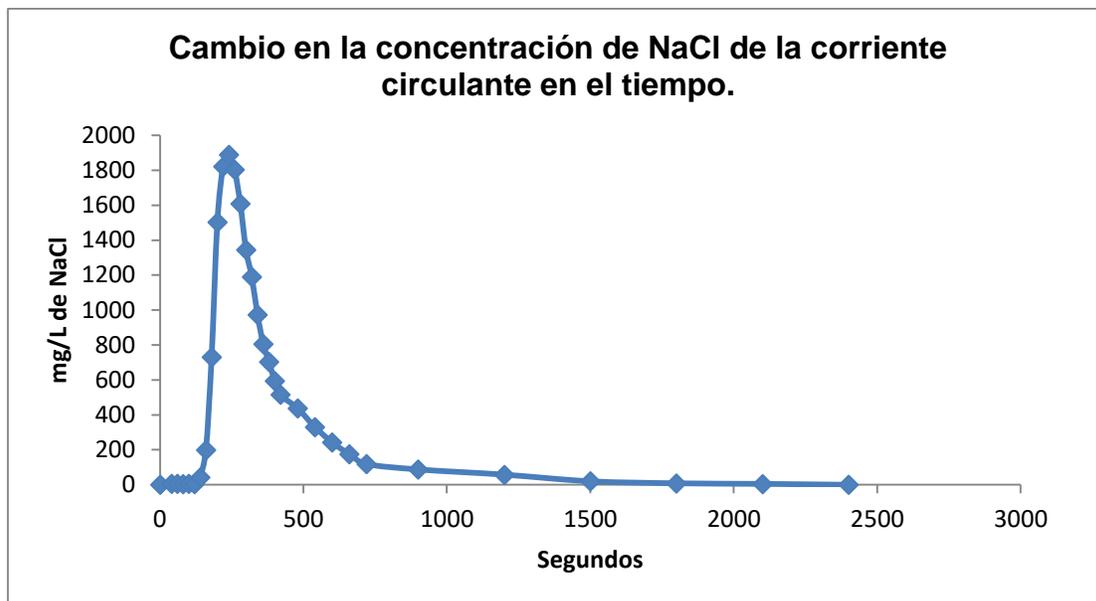


Figura 12. Cambio en la concentración de NaCl en el tiempo para un reactor de 3 metros. Caudal de aire 5 L/min y caudal de agua  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.45 L/min). Fuente: Elaboración propia.

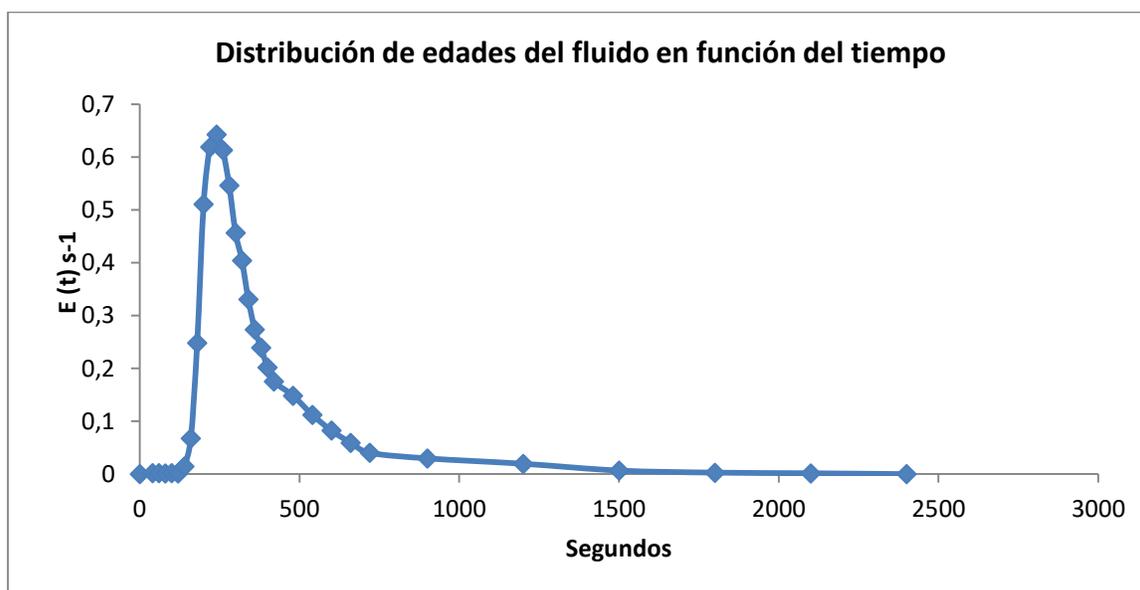


Figura 13. Curva E. Distribución de edades del fluido en el tiempo para un reactor de 3 metros. Caudal de aire 5 L/min y caudal de agua  $7.5 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.45 L/min). Fuente: Elaboración propia.

**Cambio en la concentración de trazador en el caudal circulante. Longitud del reactor: 15 metros. Caudal  $8 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$ . caudal de aire 1 L/min.**

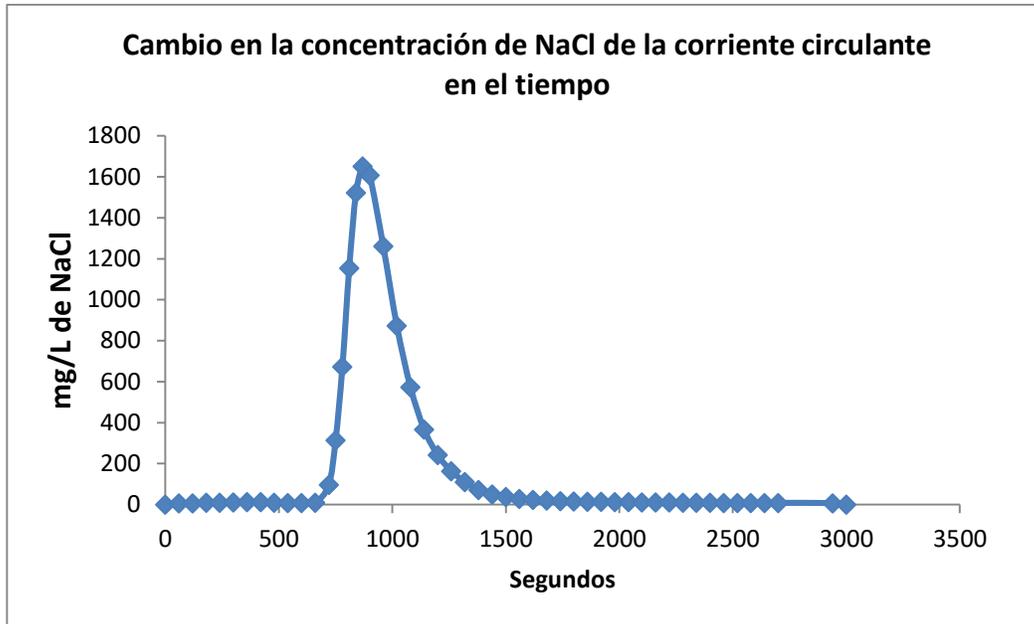


Figura 14. Cambio en la concentración de NaCl en el tiempo para un reactor de 15 metros. Caudal de aire 1 L/min y caudal de agua  $8 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.48 L/min). Fuente: Elaboración propia.

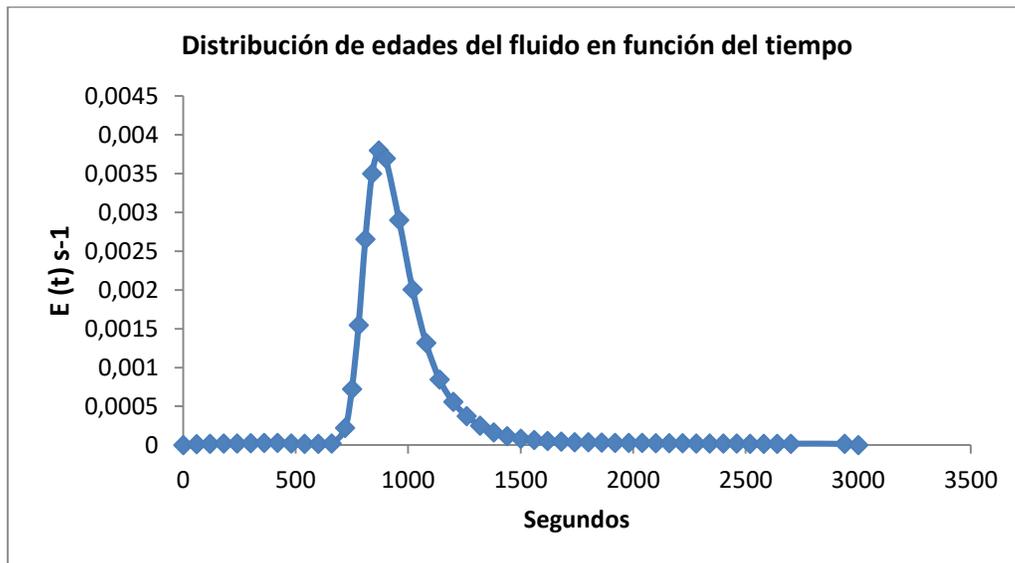


Figura 15. Curva E. Distribución de edades del fluido en el tiempo para un reactor de 15 metros. Caudal de aire 1 L/min y caudal de agua  $8 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$  (0.48 L/min). Fuente: Elaboración propia.

**Cambio en la concentración de trazador en el caudal circulante. Longitud del reactor: 15 metros. Caudal  $8 \text{ E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$ . caudal de aire 5 L/min.**

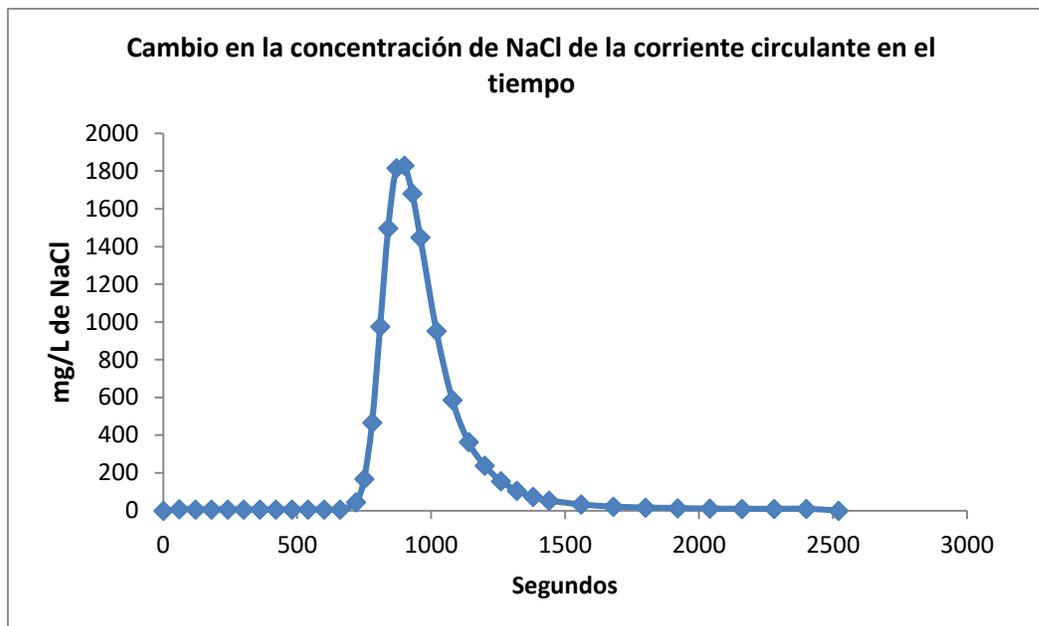


Figura 16. Cambio en la concentración de NaCl en el tiempo para un reactor de 15 metros. Caudal de aire 5 L/min y caudal de agua 8 E-06 m<sup>3</sup>/s (0.48 L/min). Fuente: Elaboración propia.

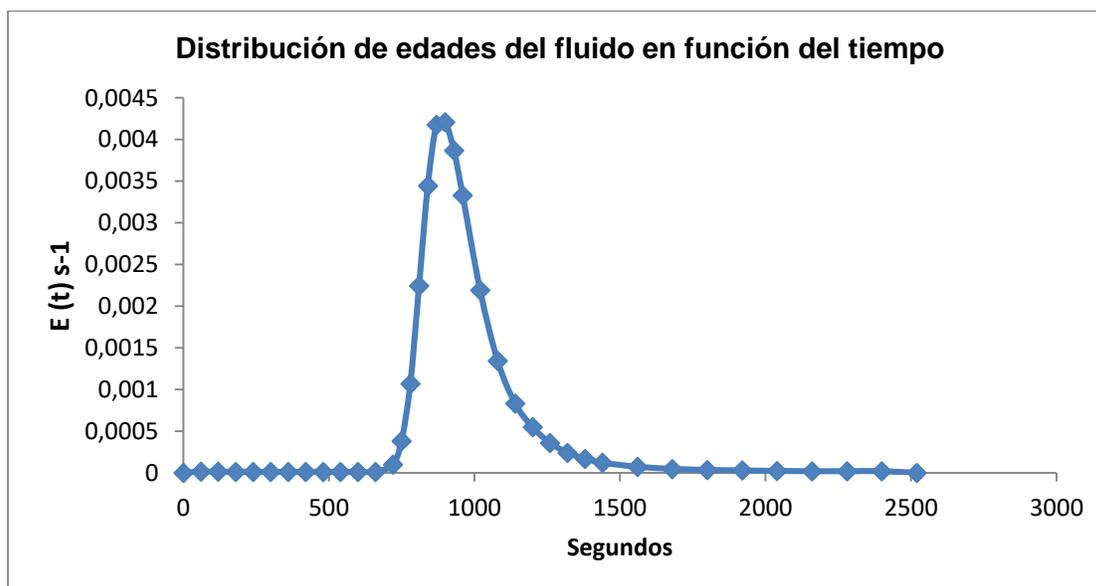


Figura 17. Curva E. Distribución de edades del fluido en el tiempo para un reactor de 15 metros. Caudal de aire 5 L/min y caudal de agua 8 E-06 m<sup>3</sup>/s (0.48 L/min). Fuente: Elaboración propia.

#### E.4 Determinación de la producción de ozono en el equipo

En la figura 18 se presenta el equipo de ozono utilizado para la experimentación a escala de laboratorio.



Figura 18. Equipo de ozono utilizado en la experimentación. Fuente: Elaboración propia

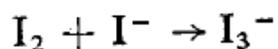
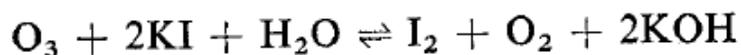
Este equipo de Marca Bioteco, produce ozono por una descarga eléctrica de aproximadamente 5000 voltios utilizando como fuente de ozono el aire ambiental o aire con oxígeno concentrado (aproximadamente 92-95% de oxígeno puro) para conocer su producción real se procederá de la siguiente manera:

- **Con aire ambiental:**

Se enciende el sistema maestro (preferiblemente en opción energía solar) que energiza todo el sistema y posteriormente se enciende el soplador que suministra el aire al sistema de generación de ozono (cámaras de alto voltaje). Se garantiza el flujo máximo de aire que este equipo puede ofrecer o simplemente que puede medirse (Este sistema tiene capacidad para medir un flujo máximo de 10 LPM). Se mueve la perilla de producción de ozono al máximo y se determina su concentración de la siguiente manera.

Se hace burbujear un caudal conocido de aire ozonado en un volumen de agua con yoduro de potasio (KI) en exceso. Se produce la fijación del  $O_3$  mediante reacción química con el  $I^-$  presente, formando  $I_2$ , que a su vez se valora por titulación con tiosulfato sódico en medio ácido.

La reacción básica entre el ozono y el yoduro de potasio es



(Ecuación 17)

Que en presencia de un exceso de yoduro de potasio se favorece la segunda reacción formando el ion triyoduro, que se puede determinar espectrofotométricamente a una longitud de onda de 352 nm, lo cual es la base del método yodométrico presentado por Shechter (1973).

#### *Materiales y Reactivos*

- Yoduro potásico sólido.
- Ácido sulfúrico concentrado.

- Agua destilada.
- Disolución patrón de tiosulfato sódico 0,005 N.
- Indicador de engrudo de almidón.
- Caudalímetro adecuado para medir caudales de aire ozonizado.

#### **Solución de Tiosulfato de sodio 0,005 N**

Se parte de una solución patrón estándar 0.1 N. Para un litro de solución 0.005N, se toma 50 ml y se añade a un balón de un litro y se afora.

#### **Solución indicadora engrudo de Almidón.**

Engrudo de almidón (Mezclar 5 g de almidón soluble con 30 ml de agua fría, añadir la mezcla a 1000 ml de agua en ebullición, hervir durante 3 minutos y dejar enfriar)

- **Determinación de ozono en aguas**

El ozono residual de un agua, exenta de otro oxidante, podría determinarse mediante valoración con tiosulfato sódico del yodo formado por reacción entre el ozono y yoduro añadido al medio, tal como se indicó en el aparte anterior. En este caso, se podría operar con tiosulfato sódico de menor concentración, y la concentración de O<sub>3</sub> respondería a la expresión general

$$\frac{mgO_3}{L} = \frac{(ml \text{ gastados de tiosulfato} * Normalidad * 24000)}{ml \text{ de agua usados en la valoración}} \text{ (Ecuación 18)}$$

#### **Solución de Tiosulfato de sodio 0,001 N**

Se parte de una solución patrón estándar 0.1 N. Para un litro de solución 0.001N, se toma 10 ml y se añade a un balón de un litro y se afora.

Tomar 50 ml de agua ozonizada, adicionar 10 gotas de solución de almidón y 10 ml de solución al 10 % (p/V) de KI y titular con tiosulfato al 0.001 N.

- **Con el Concentrador de Oxígeno:**

Se enciende el sistema maestro (preferiblemente en opción energía solar) que energiza todo el sistema y posteriormente se enciende el concentrador de oxígeno que suministra el aire con oxígeno concentrado (90-96%) al sistema de generación de ozono (cámaras de alto voltaje). Se garantiza el flujo máximo de aire con oxígeno concentrado (90-96%) que este equipo puede ofrecer (5 LPM). Se mueve la perilla de producción de ozono al máximo y se determina su concentración como se procedió en el acápite superior.

De acuerdo a lo anterior se tienen los siguientes cálculos

- Para un flujo constante de 5 LPM base de calculo 1 minuto se tienen 5 litros de aire concentrado en minimo 90% (%p/p) de oxígeno. Es decir que se tienen:

$$\rho_{mezcla} = \rho_{O_2} * X_{O_2} + \rho_{N_2} * X_{N_2} \text{ (Ecuación 19)}$$

En un 1 kg de esta mezcla se tienen como minimo 900 gramos de O<sub>2</sub> y 100 gramos de N<sub>2</sub>.

Moles de oxigeno= Masa/PM<sub>O<sub>2</sub></sub> = 900/32= 28,13 moles de O<sub>2</sub>

Moles de nitrogeno= Masa/PM<sub>N<sub>2</sub></sub>= 100/28 =3,57 moles de N<sub>2</sub>.

Moles totales=28,13 + 3,57= 31,7 moles

por lo tanto la fraccion molar del oxigeno es= 28,13/31,7=88,74%

Fracción molar de Nitrógeno= 3,57/31,7=11,26% por lo tanto la densidad de mezcla es:

$$\rho_{mezcla} = 1,43 * 0,8874 + 1,25 * 0,1126 = 1,41 \text{Kg} / m^3$$

Por lo tanto 5 litros pesan 7,05 gramos. De las cuales 6,35 gramos son O<sub>2</sub> y 0,7 gramos son N<sub>2</sub>.

El ozono se produce mediante la reacción  $3O_2 \rightarrow 2O_3$  la cual esta mediada por una fuerte descarga eléctrica (10000 volt.). En la corriente ozonada de 5 LPM, con una producción nominal de ozono de 5 gr/h se tiene la siguiente composición en masa (\*minuto). 0,7 gramos de Nitrógeno, 6,14 gramos oxígeno y 0,083 gramos de ozono. Por lo tanto, la fracción molar de este gas es la siguiente:

**Moles de N<sub>2</sub>= 0,025**

**Moles de O<sub>2</sub>=0,1958**

**Moles de O<sub>3</sub>=0,00173**

**Moles totales=0,2225**

**Fracciones molares:**

**N<sub>2</sub>= 11,24%**

**O<sub>2</sub>=88%**

**O<sub>3</sub>= 0,76%**

En la figura 19 se presenta el diagrama de flujo seguido para determinar la producción de ozono en el equipo.

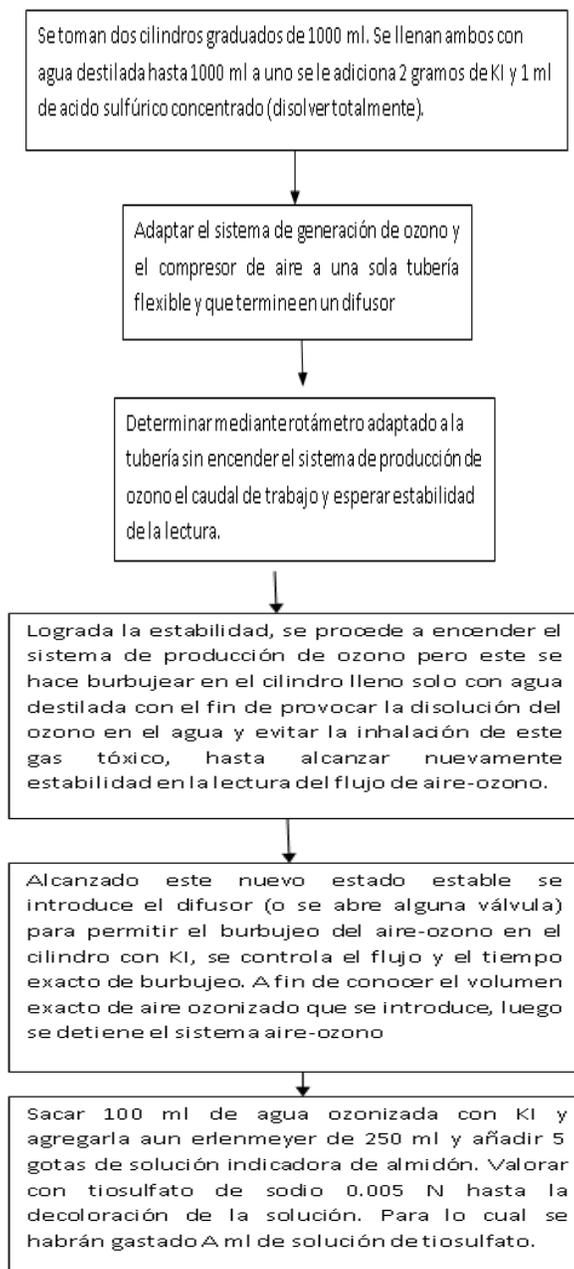


Figura 19. Diagrama de flujo para cuantificar ozono en agua. Fuente: Elaboración propia

### Expresión de Resultados

La cantidad de ozono presente en los 1000 ml de agua existentes en la probeta se obtiene de la expresión:

$$\text{mg O}_3 = 0.005 \cdot A \cdot 24 \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 20})$$

Estos mg de ozono se habrán dosificado en "t" segundos. En 1 hora se producirán "3.600/t" veces más de ozono. Conocido el caudal de aire transportado por el sistema.

La tabla E2 se construyó que siguiendo el protocolo presentado en la sección 3.2

Tabla E2. Cantidad de ozono que produce el equipo. Fuente: Elaboración propia.

Flujo del ozonador	Cantidad de ozono mg/min	Cantidad de ozono g/hr
5L/min	<b>84,9</b>	<b>5,1</b>
4L/min	<b>52,8</b>	<b>3,2</b>
3L/min	<b>36,72</b>	<b>2,2</b>
2L/min	<b>20,47</b>	<b>1,23</b>
1L/min	<b>19,18</b>	<b>1,15</b>

Cantidad de ozono que ingresa al sistema a diferentes caudales de agua residual y diferentes caudales de aire ozonado del equipo generador de ozono, se presenta en la tabla E3.

Tabla E3. Cantidad de Ozono que ingresa en el sistema en mg /min. Fuente: Elaboración propia.

Flujo ozonador	5L/min	4L/min	3L/min	2L/min	1L/min	
caudal agua residual						
<b>2L/min</b>	13,95	11,55	10,8	7,5	6,15	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación	16,43%	21,88%	29,41%	36,64%	32,06%	
<b>3L/min</b>	19,95	19,32	21,21	21	20,79	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación	23,5%	36,59%	57,76%	102,6%	108,4%	
<b>5L/min</b>	27,39	24,42	20,79	12,54	6.6	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo	32,26%	46,25%	56,62%	61,26%	34,41%	

de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación						
<b>6,4L/min</b>	32,71	-	40,99	36,85	-	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación	38,53%		111,63%	180,02%		
<b>8L/min</b>	55,67	62,94	55,08	56,1	37,27	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación	65,57%	119,2%	150%	274,06%	194,32%	
<b>13L/min.</b>	55,08	55,89	47,79	44,55	34,02	
% de ozono disuelto con respecto a lo generado por el equipo de ozono a presión atmosférica a las mismas condiciones de operación	64,88%	105,85%	130,15%	217,64%	177,37%	
Presión entrada venturi psi	2L/min 58	3L/min 88	5L/min 52	8L/min 44	6,4L/min 85	13L/min 115
Presión Garganta venturi psi	0,25	2,21	1,47	4,91	5,4	8,66
Presión entrada sistema psi	0,5	0,5	4	5	5	10

Presión Salida del sistema psi	0	0	3	0	4	0,5
--------------------------------	---	---	---	---	---	-----

## E.5 Curva de calibración del trazador NaCl

### Construcción de la curva de calibración del trazador NaCl

- Pesar 1000 mg de NaCl y llevarlo a un balón de 1 L con agua destilada.
- Hacer diluciones uno a uno (1:1) hasta tener concentraciones de 500, 250, 125, 62.5, 31,25, 15.625, 7.81125.
- Medir la conductividad de cada una de las soluciones
- Graficar conductividad Vs concentración y encontrar la curva de ajuste de los puntos.

Determinar el régimen de flujo a través de la gráfica concentración de trazador Vs tiempo

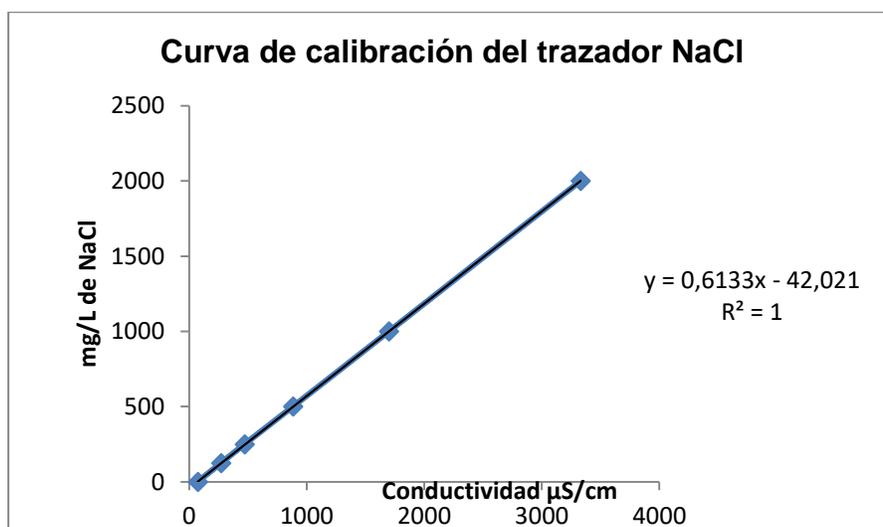


Figura 20. Curva de calibración NaCl. Fuente: Elaboración propia

## E.6 Cuantificación del ácido oxálico

Basado en el trabajo de Ensafi et al (2001), se adaptó el siguiente protocolo de análisis para la cuantificación del ácido oxálico, este se basa en la reacción redox catalizada por el ácido oxálico en presencia de dicromato de potasio y safranina. Este compuesto es un indicador de color púrpura al cual se le hace seguimiento en un espectrofotómetro en el rango visible a una longitud de onda de 530 nm.

### Curva de calibración.

Para construir la curva de calibración de acuerdo a los autores se debe graficar ( $\Delta A_s - \Delta A_b$ ) Vs la concentración de ácido oxálico (X Vs Y).  $\Delta A_s$  es el delta de absorbancia a 530 nm de la solución antes de adicionar el dicromato, menos la absorbancia luego de 5 minutos de reaccionar con el dicromato para la muestra a 60°C.  $\Delta A_b$  es el delta de absorbancia a 530 nm del blanco (sin ácido

oxálico) antes de adicionar el dicromato, menos la absorbancia luego de 5 minutos de reaccionar con el dicromato para el blanco. Para cada catalizador hay que realizar una curva de calibración. Se inicia colocando la solución sin ácido oxálico a agitar en condiciones de proceso por una hora. Al final se sacan 10 muestras de 30 ml de solución (4 blancos y 6 para los estándares)

### **Procedimiento para construir la curva de calibración para leer la concentración de ácido oxálico**

1. Colocar en balones de 50 ml las soluciones de trabajo para precalentar en el baño maría del rotavapor a 60°C, ácido sulfúrico, dicromato de potasio, safranina, agua doblemente destilada.
2. Para determinar el ácido oxálico al inicio de la reacción con ozono, las muestras del paso anterior se filtran en filtro de 0,45 micras.
3. Se toman 10 ml de esta solución y se adicionan 2 ml de solución de ácido sulfúrico, más 1 ml de solución de safranina y 7 ml de agua doblemente destilada caliente a 60°C.
4. Leer absorbancia a 530 nm.
5. Adicionar 2,5 ml de solución de dicromato y 2,5 ml más de agua y empezar a correr los 5 minutos de reacción a 60 °C.
6. Al cabo de los 5 minutos sacar muestra para leer nuevamente la absorbancia. La diferencia entre el inicio (paso 4) y el final (paso 6) será el delta de absorbancia de la muestra.
7. Blanco.

500 ml de solución de ozono 2 mg/L a pH 10 con 250 mg de catalizador. La idea es realizar por lo menos 5 réplicas  $\Delta A_b$  de cada catalizador en los blancos, y cuatro (4) puntos por cada catalizador para la construcción de la curva de calibración. Se sacan muestras de 30 ml (medidos con pipeta volumétrica para la curva de calibración) y se le adicionan 5 ml de tiosulfato de sodio 0.001 N en total 5 tubos Falcon. Iniciando en **0,315 ml, 0,210 ml, 0,105 ml** de solución de ácido oxálico de concentración 10000 mg/L que corresponde a las concentraciones iniciales (90 mg/L, 60 mg/L, 30 mg/L, 0 mg/L) realizarlos por duplicado.

### **Graficar**

**$(\Delta A_s - \Delta A_b)$  Vs la concentración de ácido oxálico** para encontrar la ecuación de calibración y conocer la concentración de ácido oxálico al final del tratamiento.

Con los mejores catalizadores en remoción, se hará uno combinado (hacer curva de calibración para ese nuevo catalizador) y se determinará si la remoción de este último es superior o no a la remoción que cada uno reportó en forma individual.

Se determinó que la combinación de carbón activado y cemento Portland favorece la generación de radicales hidroxilo, más que la utilización de ellos por separado. Por lo tanto se fijará el carbón activado en una matriz inerte (vidrio) que lo soportará pero que no influye en las reacciones en cadena que se generan para la producción de radicales hidroxilo.

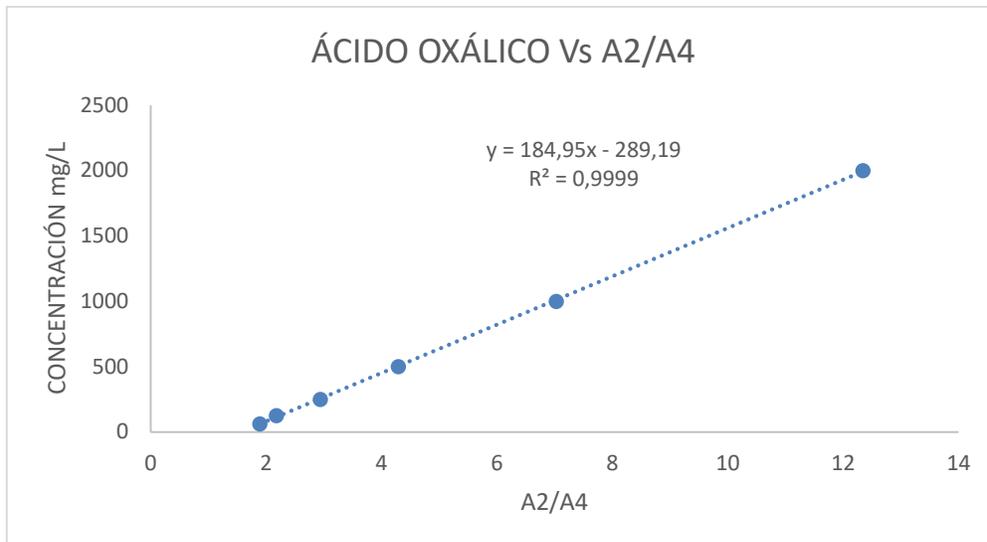


Figura 20. Curva de calibración Ácido Oxálico. Fuente: Elaboración propia.

### E.7 Determinación del Meropenem

La determinación de la fracción del contaminante prueba eliminada por esta operación unitaria es importante, debido a que se requiere determinar claramente que porcentaje de la eliminación total puede atribuírsele a la adsorción y que otra parte se le atribuye a la oxidación propiamente dicha. Para ello se procedió de la misma manera que el experimento para seleccionar el catalizador, solo que aquí solo se seleccionó el o los catalizadores que mayor producción de radicales hidroxilo registraron y a estos se les determinó el porcentaje de eliminación por adsorción sin utilizar ozono en ningún experimento.

#### ➤ Construir la curva de calibración del Meropenem

Esta técnica de determinación espectrofotométrica está basada en la técnica expuesta por mendez et al., (2003) en donde se hace seguimiento a este compuesto a 298 nm.

- Pesarse 1000 mg de antibiótico Meropenem y llevarlo a un balón de 1 L con agua destilada.
- Hacer diluciones uno a uno (1:1) hasta tener concentraciones de 31,25, 15,63, 7,81, 3,91, 1,95, 0,98.
- Medir la absorbancia a 298 nm de cada una de las soluciones.
- Graficar Absorbancia Vs concentración y encontrar la curva de ajuste de los puntos.

### E.8 Procedimiento para el fijado del carbón activado en polvo sobre las perlas de vidrio.

#### Procedimiento para el lavado de las perlas de vidrio.

- Se seleccionan las canicas de vidrio a utilizar.
- Se sumergen las canicas en n-hexano y se mantiene en agitación suave por 5 minutos en condiciones normales.
- Se lavan las canicas con abundante agua y detergente.
- Se lavan las canicas nuevamente solo con abundante agua destilada.

- Se llevan las canicas a una estufa a 100°C por 30 minutos para evaporar trazas del solvente.
- Las canicas se almacenan en un recipiente cerrado.

El método para recubrir las perlas de vidrio con el catalizador seleccionado, se basa en una combinación del método sol-gel y el método alternativo planteado en Marín et al., (2008). La resina acrílica utilizada, es un copolímero acrílico estirenado, con plastificantes que generan una película plástica y dura, su uso es extensivo en la formulación de pinturas y recubrimientos para exteriores. El tiempo de secado de la resina es aproximadamente entre 1-2 horas, tiempo suficiente para recubrir las perlas y someterlas a curado a 100 °C durante 24 horas. Para el recubrimiento, se utilizan recipientes apropiados donde se impregna la perla con la resina y luego de estar completamente cubierta se adiciona a otro recipiente en donde está el catalizador seco y en polvo. Mediante movimientos suaves, se recubre la perla con el catalizador y se retira luego a otro recipiente en donde se almacenan para su curado. Toda esta operación debe realizarse con guantes y careta a fin de evitar contaminar las perlas lavadas y aspirar los vapores de la resina acrílica. Luego de este tiempo, dejar enfriar en desecador y almacenar en recipiente bien cerrado.

**ANEXO F**  
**DISEÑO HIDRÁULICO DE LA BOMBA PARA LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS**

**Diseño de bomba y tubería de conducción hasta el Vermifiltro.**

El caudal de diseño de la planta de tratamiento es de un (1) L/min. Dicho caudal se alimentará mediante un sistema de recirculación con derivación.

Tabla F1. Condiciones Ambientales Promedio de Medellín. Fuente: Elaboración propia.

CONDICIONES AMBIENTALES PROMEDIO MEDELLÍN	Unidades	Valor
Altitud	m.s.n.m.	1.452
Presión Atmosférica	kPa	85,9
Temperatura Ambiente	°C	25,0
Temperatura Ambiente (Bulbo Húmedo)	°C	17,0
Humedad Ambiental	kgH <sub>2</sub> O/kgAire	0,011
Humedad Ambiental	%	48,2

De acuerdo a Azevedo Netto, (1973) La velocidad mínima para evitar deposiciones en las tuberías generalmente oscila entre **0.25 y 0.4 m/s**. Para aguas que contienen ciertos materiales en suspensión la velocidad no debe ser inferior de **0.6 m/s** (el caso de red de alcantarillado, por ejemplo). Esta velocidad no aplica para sistemas de distribución de agua potable. **La velocidad máxima** del agua, en tuberías generalmente depende de los siguientes factores: Condiciones económicas, condiciones del sistema, limitaciones de la pérdida de carga, control de la corrosión, ruidos desagradables etc. Según Mott (1996), la velocidad recomendada para flujos de agua en tuberías de conducción para instalaciones Industriales esta entre 1-2 m/s. De acuerdo a lo anterior y sabiendo que el caudal de diseño es de 1L/min.

$$Q = V * A \quad \text{(Ecuación 21)}$$

$$A = \frac{Q}{V} \quad \text{(Ecuación 22)}$$

Siendo A el área transversal de la tubería, m<sup>2</sup>. Q caudal de diseño, m<sup>3</sup>/s. V velocidad del fluido en la tubería, m/s.

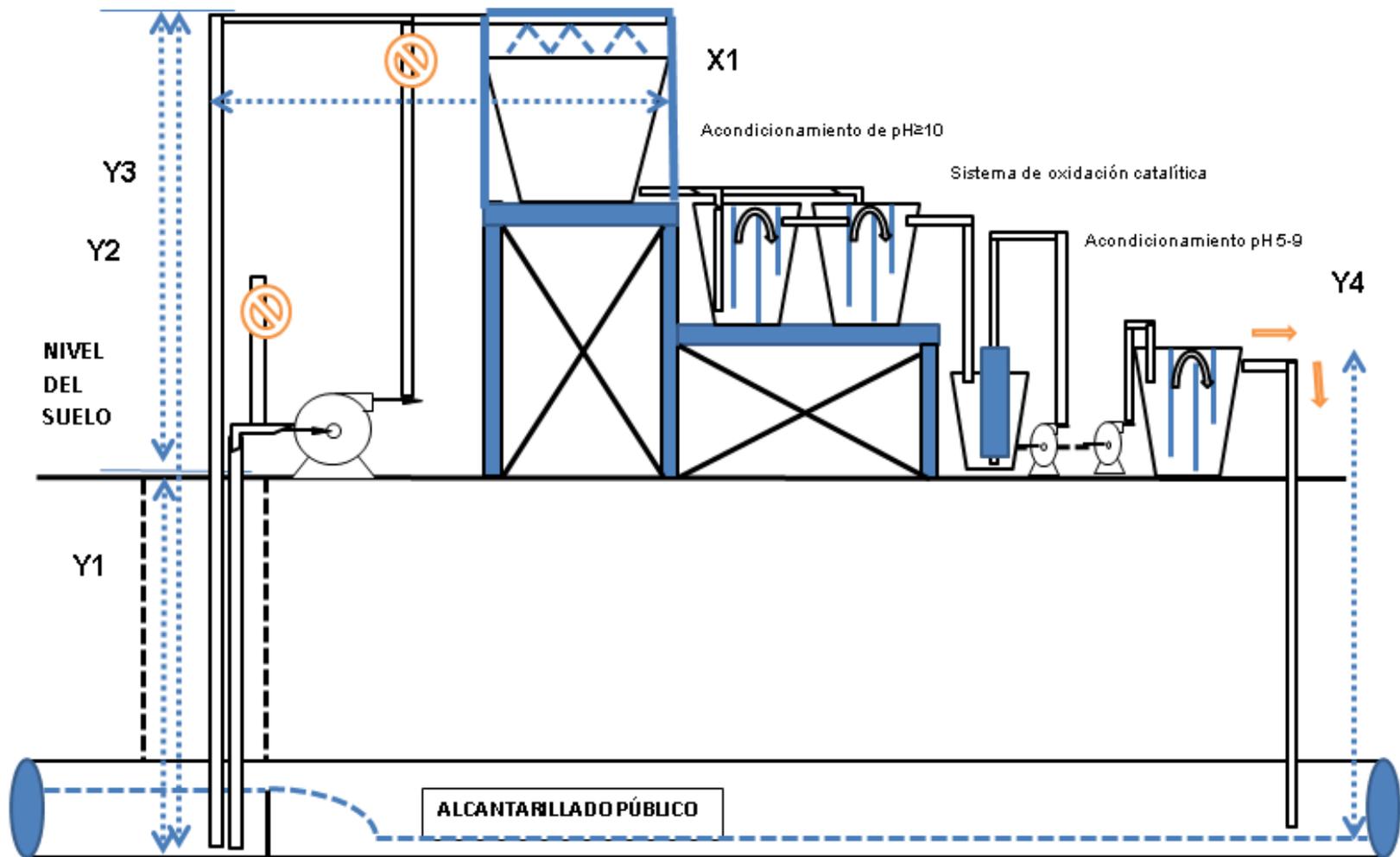


Figura 21. Diagrama de Proceso para una Planta Piloto Experimental para un Caudal (Q) de Diseño de 1 L/min. Fuente: Elaboración propia.

**Donde:**

**Y1=** Altura desde la toma en la red de alcantarillado, (en caso de una planta ya establecida) hasta el nivel del suelo. (m)

**Y2=** Altura desde el nivel del suelo hasta la parte superior del vermifiltro (m)

**Y3=** Sumatoria de Y1 más Y2. (m)

**Y4=** Altura desde salida del último reactor hasta el alcantarillado público. (m).

**X1=** Distancia horizontal hasta el Vermifiltro. (m)

El sistema trabajará de la siguiente manera, dado que el caudal de trabajo es bastante pequeño (1L/min) y además debido a la presencia de sólidos suspendidos en el agua de alimentación (agua residual) que podría ocasionar el taponamiento del sistema de distribución a la entrada del vermifiltro, una bomba alimentará el vermifiltro mediante un sistema de recirculación. El caudal de dicho sistema de recirculación dependerá de las pérdidas hidráulicas del sistema y la capacidad de la bomba de trabajo. No obstante, en experimentos preliminares a escala de laboratorio, se encontró que un caudal de recirculación mínimo de 20 L/min, presenta un buen desempeño hidráulico del sistema. Este es el caudal mínimo para el diseño del sistema de tuberías de alimentación.

Por lo tanto, el área de trabajo estará entre 0,00017 m<sup>2</sup>- 0,00033 m<sup>2</sup>. Se sabe que el diámetro en función del área de una circunferencia es:

$$D = \sqrt{((A * 4)/\pi)} \quad \text{(Ecuación 23)}$$

Por lo tanto, el diámetro en mm estará entre 14,57- 20,5 mm. Azevedo Netto, (1973) recomienda que, para sistemas de descarga, y un caudal de trabajo de 1 L/s o menores, un diámetro nominal de tubería que oscile entre 1" - 1<sup>3/4</sup>". Por lo tanto, se adoptará un diámetro nominal de 1".

Tabla F2. Condiciones Físico-Químicas Promedio del Agua Residual Hospitalaria. Fuente: Elaboración propia.

CONDICIONES PROMEDIO DEL AGUA RESIDUAL EN EL ALCANTARILLADO Y/O EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO			Fuente
Temperatura promedio del agua de suministro	°C	23,3	
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	1014	
Viscosidad	Pa·s	0,0009	Perry and Green (1999)
Flujo Volumétrico total promedio del punto a tratar (Medicina interna)	m <sup>3</sup> /h	2,57	
Flujo Másico	Kg/s	0,724	
Caudal de diseño	m <sup>3</sup> /s	0,000333	
Diámetro Nominal de Tubería	pulgadas	1	<a href="http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf">http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf</a>
Diámetro Interior de Tubo soporta presiones de 215 psi. Di	m	0,029	<a href="http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf">http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf</a>

Área de flujo	m <sup>2</sup>	0,00066	
Velocidad en la Tubería	m/s	0,51	
Flujo volumétrico Total	m <sup>3</sup> /h	1,2	
Presión manométrica de entrada	pa	0	
Nivel de la entrada del tramo (cabeza de altura de entrada) profundidad del alcantarillado	m	1449	
Nivel de descarga parte superior del vermifiltro	m	1456	

- **Balance de energía entre la entrada (alcantarillado) y la salida (parte superior del Vermifiltro)**

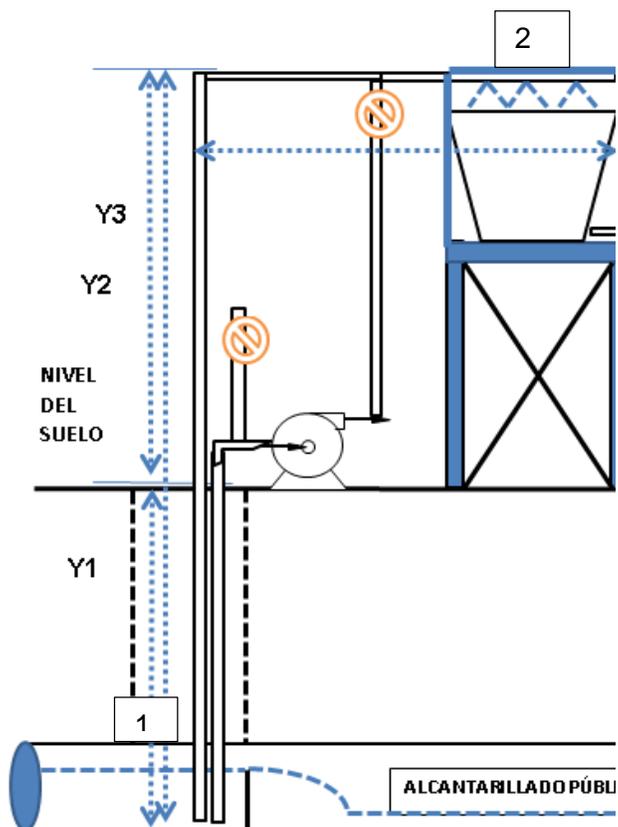


Figura 22. Tubería de entrada al sistema de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Donde:

Y1= 3 m.

Y2=3,6 m.

Y3=6,6 m

**X1= 3 m.**

Ecuación general de energía para un fluido que fluye en una tubería.

$$\frac{p_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + h_A - h_R - h_L = \frac{p_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2g}$$

(Ecuación 24)

P<sub>1</sub>= Presión en el punto 1 (atmosférica)

P<sub>2</sub>= Presión en el punto 2 (atmosférica)

V<sub>1</sub>= Velocidad del fluido en el tramo antes de la bomba. = V<sub>2</sub> después de bomba.

h<sub>R</sub>= Energía que sale del sistema por un motor

h<sub>A</sub>= Energía que ingresa al sistema por un dispositivo tipo bomba.

h<sub>L</sub>= Pérdidas totales de energía el sistema.

Z<sub>1</sub>= Altura desde nivel superficial del fluido hasta la succión de la bomba.

Z<sub>2</sub>= Altura desde la descarga de la bomba hasta la salida al ambiente.

Haciendo las simplificaciones de rigor se tiene:

$$h_A = (Z_2 - Z_1) + h_L \text{ (Ecuación 25)}$$

Tabla. F3 Memoria de cálculo del Diseño Hidráulico. Fuente: Elaboración propia.

Diseño de bomba.			
Parámetro	Unidades	valor	Ecuación asociada
Longitud de Tubería desde el espejo de agua hasta la succión de la bomba. (negativo tomando como nivel de referencia el eje de la bomba)	m	-3	Y1
Longitud de tubería aproximada desde la descarga de la bomba hasta la salida en el Vermifiltro. (Positivo tomando como nivel de referencia el eje de la bomba)	m	4	Y2
Longitud horizontal hasta el Vermifiltro	m	3	X1
Longitud Total de tubería (aproximada)	m	10	Y3
Velocidad en la Tubería	m/s	0,527	$v = \frac{Q}{A}$
Aceleración de la gravedad	m/s <sup>2</sup>	9,81	
Cabeza de velocidad en la tubería	m	0,0133	$\frac{v^2}{2 \cdot g}$ , V es la velocidad en la tubería. g es la gravedad
Reynolds	Turbulento	16656	$Re = \frac{(\rho * v * D)}{\mu}$
Rugosidad Absoluta de la Tubería	mm	0,0070	$\epsilon_a$
Factor de Envejecimiento		0,01	$F_e$
Años de la Tubería	años	0	AT

Rugosidad Relativa de la Tubería		0,00024	$\epsilon_R = \frac{(\epsilon_a + F_e * AT)}{(1000 * Di)}$
Factor de Fricción		0,02685	Si $Re > 2300$ $ff = \frac{0,25}{Re}$ ; si $Re < 2300$ $ff = \frac{64}{Re}$ $ff = \frac{1}{[log(\frac{1}{3,7 * \epsilon_R} + \frac{5,74}{Re^{0,9}})]^2}$
Accesorios	cant.	K	K*cantidad
Codos Soldados o Bridados de 90°	2	0,3	0,6
Tee Estándar con flujo directo	1	0,2	0,2
Tee Estándar con Flujo a 90°	1	1	1
Entrada de tubería	1	0,8	0,8
Pérdidas en los orificios de distribución.*	20		$h_L = ff * \frac{L_e}{D_i} * \frac{V^2}{2 * g}$ 3,471m
Válvula de Bola	1	0,05	0,05
Válvula de Globo	1	10	10
Válvula de pie	1	1,75	1,75
Reducción de Tubería	1	0,25	0,25
Pérdidas en el Tramo recto	m		$h_L = ff * \frac{L}{D_i} * \frac{V^2}{2 * g}$ 0,1231
Ktotal		14,65	
Pérdidas en accesorios	m		$h_L = K_{Total} * \frac{V^2}{2 * g}$ 0,195
Pérdidas totales	m		3,79

\*Para el cálculo de las pérdidas de energía en los agujeros (veinte (20)), de diámetro 1/4" se define una caída de presión desde el interior de la tubería hasta la salida de cada agujero de 5 psi. Aplicando la ecuación de energía en ese punto se tiene:

$$h_L = \left( \frac{P_1}{\rho * g} - \frac{P_2}{\rho * g} \right) + 20 * \left( \frac{V1^2}{2g} - \frac{-(V2^2)}{2g} \right) = 3,47 + 0,00071 = 3,471 \text{ m} \quad (\text{Ecuación 26})$$

$$\left( \frac{P_1}{\rho * g} - \frac{P_2}{\rho * g} \right) = \left( \frac{\Delta P}{\rho g} \right) = \frac{34473,8 \text{ pa}}{9947,34 \frac{Kg}{m^2 * s^2}} = 3,47 \text{ n} \quad (\text{Ecuación 27})$$

V1 es la velocidad del agua en una tubería de 1/2" (**tubería de alimentación al vermifiltro**)  $V = \frac{Q}{A} = \frac{0,000017 \text{ m}^3/\text{s}}{0,00024 \text{ m}^2} = 0,0715 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , no obstante esta velocidad se puede considerar cero (0), dado que el fluido en termino prácticos permanece "quieto" antes de salir

$V_2$ = velocidad del fluido en un orificio de diámetro  $\frac{1}{4}$ "  $V = \frac{Q_0}{A_o} = \frac{0,000000833 \text{ m}^3/\text{s}}{0,0000317 \text{ m}^2} = 0,0263 \text{ m/s}$ . Esta velocidad es de signo negativo toda vez, que fluye en dirección negativa del eje Y.

$Q_0$ = caudal que pasa por un agujero  $Q_0 = \frac{Q}{20} = \frac{Q \text{ total}}{\# \text{ de agujeros}} = \frac{0,000017}{20} = 0,000000833 \text{ m}^3$

$$\frac{V_1^2}{2 * g} = \left( \frac{0,0715^2}{2 * 9,81} \right) = 0,000261 \text{ m} \quad (\text{Ecuación 28})$$

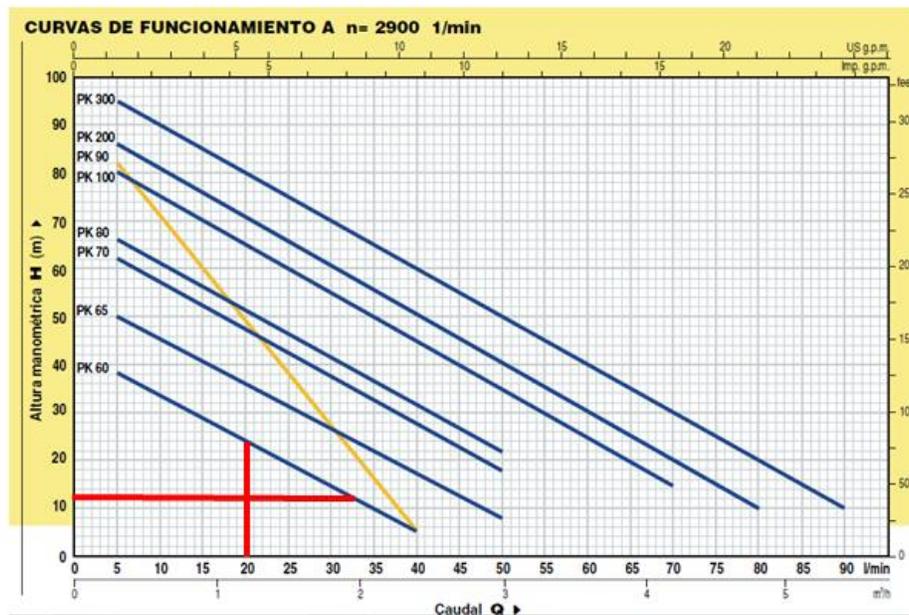
$$\frac{V_2^2}{2 * g} = \left( \frac{0,0263^2}{2 * 9,81} \right) = 0,000036 \text{ m} * 20 = 0,00071 \text{ m} \quad (\text{Ecuación 29})$$

Reemplazando:

$$h_A = (Z_2 - Z_1) + h_L$$

$$h_A = 7 \text{ m} + 3,79 \text{ m} = 10,79 \text{ m} \quad (\text{Ecuación 30})$$

Este es el valor de la carga dinámica total del sistema de alimentación del agua residual. Para lograrlo se seleccionará una bomba marca Pedrollo de la serie PKm 60. De acuerdo a lo presentado en la curva de operación presentada por el fabricante. Esta serie de bombas en especial la serie 60, presentan un diámetro de succión y descarga de 1", adecuadas para el diseño de tubería que se presentó adelante.



**DATOS DE FUNCIONAMIENTO A n= 2900 1/min**

MODELO BOMBA		POTENCIA		Q m <sup>3</sup> /h l/min	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	3.0	3.6	4.2	4.8	5.4
Monofásica	Trifásica	kW	HP		0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
PKm 60*	PK 60*	0.37	0.50	H (m)	40	38	33.5	29	24	19.5	15	10	5					
PKm 65	PK 65	0.50	0.70		55	50	45.5	40.5	36	31	27	22	17	8				
PKm 70	PK 70	0.60	0.85		65	62	57	52	47	42	37	32	27	18				
PKm 80	PK 80	0.75	1		70	66	61	56	51	46	41	36.5	31	22				
PKm 90	PK 90	0.75	1		90	82	71	60	49	38	27	17	5					
PKm 100	PK 100	1.1	1.5		85	80	75	70	65	60	55	50	45	35	25	15		
PKm 200	PK 200	1.5	2		90	86	81	76	71	65.5	60	55	50	40	30	20	10	
---	PK 300	2.2	3		100	95	90	85	80	75	70	65	60	50	40	30	20	10

Q = CAUDAL H = ALTURA MANOMETRICA TOTAL

Tolerancia de las curvas de prestaciones según ISO 2548.

Figura 23. Curva de Funcionamiento de bombas serie Pkm marca Pedrollo. Fuente: <https://bit.ly/2L6ktAe>

Para el valor de 10,79 m de carga dinámica total, la bomba más pequeña (Pk 60) cumple con estos requerimientos. Esta bomba es capaz de manejar un caudal máximo de 40 L/min para una carga dinámica total de aproximadamente 5 m. teóricamente de acuerdo a su curva de desempeño, para esta carga dinámica total (10,79 m) esta bomba pueda manejar aproximadamente 33 L/min. Para verificar que esta bomba es adecuada completamente, es decir para descartar problemas de cavitación se debe evaluar dos parámetros adicionales:

- $NPSH_a > 1.1 * NPSH_r$ . (Ecuación 31)
- $h_s < h_{s \max}$ . (Ecuación 32)

En donde  $h_s$  altura de succión,  $h_{s \max}$  Altura de succión máxima.  $NPSH_a$  es la carga neta de succión positiva (disponible y requerida iniciales en inglés).

$NPSH$  hace relación a las condiciones de operación necesarias y disponibles para evitar cavitación.

$$h_{s \max} = \frac{(P_a - P_v)}{\rho * g} - h_L - NPSH_r \quad (\text{Ecuación 33})$$

$P_a$ = presión absoluta en el nivel superficial del agua. Si está abierto a la atmosfera,  $P_a$  será la presión atmosférica local.

$P_v$ = presión absoluta del vapor del líquido bombeado, para la temperatura de bombeo.

$NPSH_r$ = es la carga neta de succión positiva requerida m.

$h_{L1-2}$ = pérdidas de carga (energía total) en la tubería de succión incluidos los accesorios m.

Tabla F4. Memoria de cálculo del Diseño Hidráulico. Fuente: Elaboración propia.

CONDICIONES PROMEDIO DEL AGUA RESIDUAL EN EL ALCANTARILLADO			Fuente
Temperatura promedio del agua de suministro	°C	23,3	
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	1014	
Viscosidad	Pa·s	0,0009	
Flujo Volumétrico total promedio del punto a tratar (Medicina interna)	m <sup>3</sup> /h	1,2	

Flujo Másico	Kg/s	0,338	
Caudal de diseño	m <sup>3</sup> /s	0,000333	
Diámetro Nominal de Tubería	pulgadas	1	<a href="http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf">http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf</a>
Diámetro Interior de Tubo soporta presiones de 215 psi. Di	m	0,029	<a href="http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf">http://www.pavco.com.pe/wp-content/uploads/2016/05/AGUA-FRIA.pdf</a>
Área de flujo	m <sup>2</sup>	0,00066	
Velocidad en la Tubería	m/s	0,51	
Flujo volumétrico Total	m <sup>3</sup> /h	1,2	
Presión atmosférica. P <sub>a</sub>	pa	85900	
Altura de succión. h <sub>s</sub>	m	-3	
Presión de vapor del agua absoluta. P <sub>v</sub>	Pa	3290,5	
h <sub>L</sub> Pérdidas en el tramo de succión	m	0,0781	
Pérdidas en tramo recto de 3 metros	m	0,0369	$h_L = ff * \frac{L}{D_i} * \frac{V^2}{2 * g}$
Pérdidas en accesorios	m		$h_L = K_{Total} * \frac{V^2}{2 * g}$
1 codo 90°	m		
1 Tee. Paso directo	m		
1 válvula de pie	m		
1 válvula de bola	m		
1 entrada a tubería	m		
Ktotal	m	3,1	
Pérdidas en accesorios	m		0,04123
<i>NPSH<sub>r</sub></i>	m	1,22	Ficha técnica
h <sub>Smax</sub> .	m	7	$h_{Smax} = \frac{(P_a - P_v)}{\rho * g} - h_L - NPSH_r$
<i>NPSH<sub>a</sub></i>	m	5,225	$NPSH_a = h_{sp} \pm h_s - h_{L1.2} - h_v$
<i>h<sub>sp</sub></i> . Carga de presión estática (absoluta) sobre el fluido en el almacenamiento, se expresa en metros o en pies; <i>h<sub>sp</sub></i> = P <sub>sp</sub> /γ en donde γ=ρ*g peso específico. P <sub>sp</sub> = Presión estática (absoluta) sobre el fluido en el depósito.	m	8,64	$h_{sp} = P_{sp} / \gamma$ $\gamma = \rho * g$

<p>h<sub>v</sub>. Carga de presión de vapor del líquido a la temperatura de bombeo, se expresa en metros o en pies; <math>h_{vp} = P_{vp}/\gamma</math> en donde <math>\gamma = \rho * g</math> peso específico. <math>P_{vp}</math> = presión de vapor (absoluta) del líquido a la temperatura que se bombea.</p>	m	0,337	$h_{vp} = P_{vp}/\gamma$
--	---	-------	--------------------------

De acuerdo a los resultados anteriores la bomba seleccionada si cumple con los requerimientos para NO cavitación.

- $NPSH_a > 1.1 * NPSH_r$ .  $5,22m > (1,1 * 1,22) m$ , es decir  $5,22m > 1,342m$
- $h_s < h_{s \text{ max}}$ .  $3m < 7m$ .