



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CGI/14

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 18:00 horas del día 11 del mes de Febrero del 2004 Se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada

Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.A.- U.Z.

Para examinar la tesis de grado titulada "DETOXIFICACION DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA FARMACEUTICA A TRAVES DEL ESTUDIO DE DESACTIVACION QUÍMICA Y BIOLÓGICA DE CEFALOSPORINAS"

Presentada por el alumno:

GUTIERREZ **ORTIZ** **MARÍA DEL ROCIO**

Apellido paterno

materno

nombre(s)

Con registro:

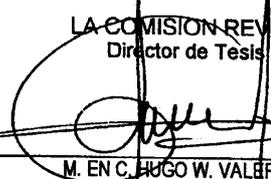
9	6	0	1	5	8
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA
 Director de Tesis


 M. EN C. HUGO W. VALERA DURAN

Director Externo

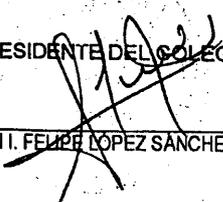

 DRA. MARINA O. FRANCO HERNANDEZ


 M. EN C. HUMBERTO ROMO TOLEDANO


 M. EN C. RICARDO CONTRERAS CONTRERAS


 M. EN I. FELIPE LOPEZ SANCHEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


 M. EN I. FELIPE LOPEZ SANCHEZ

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

**“DETOXIFICACIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE
AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA FARMACÉUTICA
A TRAVÉS DEL ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN QUÍMICA Y
BIOLÓGICA DE CEFALOSPORINAS”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTADA POR:
MARÍA DEL ROCÍO GUTIÉRREZ ORTIZ**

**DIRECTORES DE TESIS:
DRA. MARINA OLIVIA FRANCO HERNÁNDEZ
M. en C. HUGO WENCESLAO VALERA DURAN**

MÉXICO D. F.

2004

ÍNDICE

	Página
Glosario	i
Índice de tablas	v
Índice de figuras	ix
Resumen	1
Summary	3
1. Introducción	5
1.1 Industria Farmacéutica.	6
1.2 Cefalosporinas.	10
2. Antecedentes.	14
3. Justificación.	16
4. Hipótesis	18
5. Objetivos	19
5.1 Objetivo General.	19
5.2 Objetivos Particulares.	20

6. Metodología.	21
6.1 Muestreo	21
6.2 Parámetros determinados en el cárcamo de desactivación de cefalosporinas.	23
6.3 Parámetros determinados en el reactor de lotes secuenciados (Análisis I y Análisis II).	23
6.4 Parámetros determinados en el agua residual tratada (Análisis III).	23
6.5 Parámetros determinados en los biosólidos (Análisis IV).	24
7. Resultados y discusión	25
7.1 Análisis de cefalosporinas en agua residual y biosólidos.	25
7.1.1 Concentración de cefalosporinas en el cárcamo de desactivación y agua residual tratada.	25
7.1.2 Concentración de cefalosporinas en los biosólidos.	36
7.2 Validación de la eficiencia del reactor de lotes secuenciados (SBR).	38
7.2.1 Análisis de los influentes y efluentes del agua residual.	38
7.2.1.1 Variación de pH.	38
7.2.1.2 Variación de la concentración de sólidos sedimentables.	43
7.2.1.3 Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales.	45
7.2.1.4 Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles.	48
7.2.1.5 Variación de la conductividad.	50
7.2.1.6 Variación de la concentración de cloruros.	53
7.2.1.7 Variación de la dureza (expresada como mg de CaCO ₃ /L).	54
7.2.1.8 Eficiencia de remoción de demanda química de oxígeno (DQO).	56
7.2.1.9 Eficiencia de remoción de demanda bioquímica de oxígeno (DBO).	59

7.2.1.10	Variación de la concentración de fosfatos.	62
7.2.1.11	Variación de la concentración de nitrógeno total.	65
7.2.1.12	Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal.	67
7.2.1.13	Variación de la concentración de cloro residual.	69
7.2.1.14	Variación de la concentración de coliformes totales y fecales.	71
7.3	Análisis de biosólidos	73
7.3.1	Análisis fisicoquímicos.	73
7.3.2	Análisis microbiológicos	75
8. Conclusiones		76
9. Bibliografía		78
10. Anexos.		88

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Industria farmacéutica: Industria dedicada a la preparación de fórmulas y el envasado de las mismas para su uso final.

Cefalosporinas: Grupo de antibióticos que se encuentra dentro de los compuestos β -lactámicos; estos fármacos están estrechamente relacionados con las penicilinas.

Agua residual: Agua de composición variada proveniente de las descargas de uso municipal, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario y doméstico.

Biosólidos: Son los lodos provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales que por sus características son susceptibles de ser aprovechados.

Lodos: Son sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales e industriales.

Descarga: Acción de verter aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

Disposición final: Acción de depositar de manera permanente lodos y biosólidos en sitios adecuados para evitar daños al ambiente.

SBR: Reactor de lotes secuenciados de las siglas en Inglés (Sequencing Batch Reactor).

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta eficiencia, de las siglas en Inglés (High Performance Liquid Chromatography).

Tiempo de retención: Tiempo que tarda un compuesto en pasar por el sistema cromatográfico a partir de su inyección.

Sistema cromatográfico: Equipo empleado en HPLC para la separación de compuestos.

pH: Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno en una disolución.

Sólidos sedimentables: Sólidos en suspensión que pueden sedimentar, bajo condiciones de reposo, debido a la influencia de la gravedad.

Sólidos suspendidos totales: Es el material constituido por los sólidos sedimentables, los sólidos suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de fibra vidrio, secado y llevado a peso constante a una temperatura de 103-105°C.

Sólidos suspendidos volátiles: Son aquellos sólidos suspendidos que se volatilizan en la calcinación a 550°C.

Conductividad: Medida de la habilidad de una disolución para transportar la corriente eléctrica, ésta varía con el número y tipo de iones presentes en la disolución.

Cloruros: Compuestos derivados del ácido clorhídrico que contienen al átomo de cloro en el estado de oxidación -1 .

Dureza: Concentración total de iones de calcio y magnesio expresada como su equivalente en carbonato de calcio (CaCO_3).

Oxígeno disuelto: Es la concentración de oxígeno libre que se encuentra presente en el agua, dependiendo dicha concentración de la temperatura, presión, salinidad y otros parámetros.

Demanda química de oxígeno: Es la medida del oxígeno que es equivalente a la porción de materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de agua residual, capaz de oxidarse por procedimientos químicos, mediante el uso de oxidantes fuertes como el dicromato de potasio.

Demanda bioquímica de oxígeno: Cantidad de oxígeno requerida por las bacterias mientras se estabiliza la materia orgánica descompuesta bajo condiciones aeróbicas.

Fosfatos: Sales del ácido fosfórico. Cualquier compuesto que contenga el ion PO_4^{3-} .

Nitrógeno total: Contenido de nitrógeno orgánico y nitrógeno amoniacal de una muestra.

Nitrógeno amoniacal: Suma de nitrógeno amoniacal combinado presente como iones amonio y como amoniaco libre.

Nitratos: Sales del ácido nítrico. Cualquier compuesto que contenga el ion NO_3^- .

Cloro residual: Cloro permanente en disolución, después de la cloración, presente en forma de “cloro combinado” o ambos.

Cloro combinado: Parte del cloro residual total presente bajo la forma de cloraminas primarias, secundarias y terciarias.

Carbono orgánico: Cualquier compuesto que contenga carbono con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

Carbono inorgánico: Cualquier compuesto de carbono que se encuentre formando carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-).

Capacidad de intercambio catiónico: Es la medida de la cantidad de cargas negativas del suelo.

Grasas: Son compuestos de alcohol o glicerol y ácidos grasos. El término grasas incluye las grasas animales, aceites, ceras y otros constituyentes que se hayan en el agua residual, los cuales están compuestos por carbono, hidrógeno y oxígeno en diversas proporciones.

Microorganismos patógenos: Organismos microscópicos capaces de producir toxinas (compuestos tóxicos) que afectan la salud humana, de animales y/o plantas.

Parásitos: Organismos pluricelulares que son capaces de invadir organismos superiores y afectan la salud de los seres vivos.

Coliformes totales: Son organismos microscópicos capaces de formar aeróbicamente colonias a 32°C en un medio de cultivo lactosado selectivo y diferencial, con producción de ácido y aldehído dentro de un periodo de 24 h.

Coliformes fecales: Son organismos microscópicos capaces de formar aeróbicamente colonias a 44°C en un medio de cultivo lactosado selectivo y diferencial, con producción de ácido y aldehído dentro de un periodo de 24 h.

ÍNDICE DE TABLAS.

Título	Página
1. Características generales de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica.	7
2. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.	8
3. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.	9
4. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997.	9
5. Contaminantes básicos establecidos por la EPA para efluentes de la industria farmacéutica.	10
6. Tiempo de retención de cefalosporinas sin desactivar, cefalosporinas desactivadas y productos de degradación de cefalosporinas en agua residual procedente del cárcamo de desactivación, reactor biológico y a la salida del tren de tratamiento.	28
7. Tiempo de retención de productos de degradación de cefalosporinas en los biosólidos.	36
8. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.	40
9. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	41
10. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	42

Título	Página
11. Variación de la concentración de sólidos sedimentables durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	44
12. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	46
13. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	47
14. Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	49
15. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	51
16. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	52
17. Variación de la concentración de cloruros durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	53
18. Variación de dureza durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	55

Título	Página
19. Variación de DQO durante el tratamiento biológico a diferentes tiempos de operación del reactor.	58
20. Variación de DQO durante el tratamiento biológico a diferentes tiempos de operación del reactor.	59
21. Variación de DBO durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	61
22. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	63
23. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	64
24. Variación de la concentración de nitrógeno total durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	65
25. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	67
26. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	68

Título	Página
27. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	69
28. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	70
29. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes totales) durante el tratamiento biológico de las aguas residuales en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	72
30. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes fecales) durante el tratamiento biológico de las aguas residuales en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	73
31. Características fisicoquímicas del biosólido.	74
32. Microorganismos patógenos y parásitos en el biosólido y límites máximos permisibles.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Título	Página
1. Sitios de muestreo seleccionados para determinar la eficiencia de remoción de cefalosporinas mediante desactivación química y biológica.	22
2. Validación del cárcamo de desactivación de cefalosporinas.	25
3. Cromatograma de cefaclor antes de su desactivación	29
4. Cromatograma de loracarbef antes de su desactivación	30
5. Cromatograma de cefalexina antes de su desactivación	31
6. Cromatograma de mezcla de cefalosporinas desactivadas con ácido sulfúrico concentrado.	32
7. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del cárcamo de desactivación.	33
8. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del reactor biológico.	34
9. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del tren de tratamiento.	35
10. Cromatograma de muestra de biosólidos	36
11. Principales influentes y efluentes del SBR de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa productora de cefalosporinas.	39
12. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.	40

Título	Página
13. Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	41
14. Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	42
15. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	47
16. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	48
17. Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	49
18. Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	51
19. Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	52
20. Variación de la concentración de cloruros con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	54
21. Variación de la dureza con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	55

Título	Página
22.Eficiencia de remoción de DQO con respecto al tiempo de operación en los diferentes puntos de muestreo.	58
23.Eficiencia de remoción de DBO con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	61
24.Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	63
25.Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	64
26.Variación de la concentración de nitrógeno total con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	66
27.Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	67
28.Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	68
29.Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	70
30.Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	71

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Industria farmacéutica: Industria dedicada a la preparación de fórmulas y el envasado de las mismas para su uso final.

Cefalosporinas: Grupo de antibióticos que se encuentra dentro de los compuestos β -lactámicos; estos fármacos están estrechamente relacionados con las penicilinas.

Agua residual: Agua de composición variada proveniente de las descargas de uso municipal, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario y doméstico.

Biosólidos: Son los lodos provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales que por sus características son susceptibles de ser aprovechados.

Lodos: Son sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales e industriales.

Descarga: Acción de verter aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

Disposición final: Acción de depositar de manera permanente lodos y biosólidos en sitios adecuados para evitar daños al ambiente.

SBR: Reactor de lotes secuenciados de las siglas en Inglés (Sequencing Batch Reactor).

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta eficiencia, de las siglas en Inglés (High Performance Liquid Chromatography).

Tiempo de retención: Tiempo que tarda un compuesto en pasar por el sistema cromatográfico a partir de su inyección.

Sistema cromatográfico: Equipo empleado en HPLC para la separación de compuestos.

pH: Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno en una disolución.

Sólidos sedimentables: Sólidos en suspensión que pueden sedimentar, bajo condiciones de reposo, debido a la influencia de la gravedad.

Sólidos suspendidos totales: Es el material constituido por los sólidos sedimentables, los sólidos suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de fibra vidrio, secado y llevado a peso constante a una temperatura de 103-105°C.

Sólidos suspendidos volátiles: Son aquellos sólidos suspendidos que se volatilizan en la calcinación a 550°C.

Conductividad: Medida de la habilidad de una disolución para transportar la corriente eléctrica, ésta varía con el número y tipo de iones presentes en la disolución.

Cloruros: Compuestos derivados del ácido clorhídrico que contienen al átomo de cloro en el estado de oxidación -1 .

Dureza: Concentración total de iones de calcio y magnesio expresada como su equivalente en carbonato de calcio (CaCO_3).

Oxígeno disuelto: Es la concentración de oxígeno libre que se encuentra presente en el agua, dependiendo dicha concentración de la temperatura, presión, salinidad y otros parámetros.

Demanda química de oxígeno: Es la medida del oxígeno que es equivalente a la porción de materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de agua residual, capaz de oxidarse por procedimientos químicos, mediante el uso de oxidantes fuertes como el dicromato de potasio.

Demanda bioquímica de oxígeno: Cantidad de oxígeno requerida por las bacterias mientras se estabiliza la materia orgánica descompuesta bajo condiciones aeróbicas.

Fosfatos: Sales del ácido fosfórico. Cualquier compuesto que contenga el ion PO_4^{3-} .

Nitrógeno total: Contenido de nitrógeno orgánico y nitrógeno amoniacal de una muestra.

Nitrógeno amoniacal: Suma de nitrógeno amoniacal combinado presente como iones amonio y como amoniaco libre.

Nitratos: Sales del ácido nítrico. Cualquier compuesto que contenga el ion NO_3^- .

Cloro residual: Cloro permanente en disolución, después de la cloración, presente en forma de “cloro combinado” o ambos.

Cloro combinado: Parte del cloro residual total presente bajo la forma de cloraminas primarias, secundarias y terciarias.

Carbono orgánico: Cualquier compuesto que contenga carbono con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

Carbono inorgánico: Cualquier compuesto de carbono que se encuentre formando carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-).

Capacidad de intercambio catiónico: Es la medida de la cantidad de cargas negativas del suelo.

Grasas: Son compuestos de alcohol o glicerol y ácidos grasos. El término grasas incluye las grasas animales, aceites, ceras y otros constituyentes que se hayan en el agua residual, los cuales están compuestos por carbono, hidrógeno y oxígeno en diversas proporciones.

Microorganismos patógenos: Organismos microscópicos capaces de producir toxinas (compuestos tóxicos) que afectan la salud humana, de animales y/o plantas.

Parásitos: Organismos pluricelulares que son capaces de invadir organismos superiores y afectan la salud de los seres vivos.

Coliformes totales: Son organismos microscópicos capaces de formar aeróbicamente colonias a 32°C en un medio de cultivo lactosado selectivo y diferencial, con producción de ácido y aldehído dentro de un periodo de 24 h.

Coliformes fecales: Son organismos microscópicos capaces de formar aeróbicamente colonias a 44°C en un medio de cultivo lactosado selectivo y diferencial, con producción de ácido y aldehído dentro de un periodo de 24 h.

ÍNDICE DE TABLAS.

Título	Página
1. Características generales de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica.	7
2. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.	8
3. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.	9
4. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997.	9
5. Contaminantes básicos establecidos por la EPA para efluentes de la industria farmacéutica.	10
6. Tiempo de retención de cefalosporinas sin desactivar, cefalosporinas desactivadas y productos de degradación de cefalosporinas en agua residual procedente del cárcamo de desactivación, reactor biológico y a la salida del tren de tratamiento.	28
7. Tiempo de retención de productos de degradación de cefalosporinas en los biosólidos.	36
8. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.	40
9. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	41
10. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	42

Título	Página
11. Variación de la concentración de sólidos sedimentables durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	44
12. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	46
13. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	47
14. Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	49
15. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	51
16. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	52
17. Variación de la concentración de cloruros durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	53
18. Variación de dureza durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	55

Título	Página
19. Variación de DQO durante el tratamiento biológico a diferentes tiempos de operación del reactor.	58
20. Variación de DQO durante el tratamiento biológico a diferentes tiempos de operación del reactor.	59
21. Variación de DBO durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	61
22. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	63
23. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	64
24. Variación de la concentración de nitrógeno total durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	65
25. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	67
26. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	68

Título	Página
27. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	69
28. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	70
29. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes totales) durante el tratamiento biológico de las aguas residuales en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	72
30. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes fecales) durante el tratamiento biológico de las aguas residuales en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.	73
31. Características fisicoquímicas del biosólido.	74
32. Microorganismos patógenos y parásitos en el biosólido y límites máximos permisibles.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Título	Página
1. Sitios de muestreo seleccionados para determinar la eficiencia de remoción de cefalosporinas mediante desactivación química y biológica.	22
2. Validación del cárcamo de desactivación de cefalosporinas.	25
3. Cromatograma de cefaclor antes de su desactivación	29
4. Cromatograma de loracarbef antes de su desactivación	30
5. Cromatograma de cefalexina antes de su desactivación	31
6. Cromatograma de mezcla de cefalosporinas desactivadas con ácido sulfúrico concentrado.	32
7. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del cárcamo de desactivación.	33
8. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del reactor biológico.	34
9. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del tren de tratamiento.	35
10. Cromatograma de muestra de biosólidos	36
11. Principales influentes y efluentes del SBR de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa productora de cefalosporinas.	39
12. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.	40

Título	Página
13.Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	41
14.Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	42
15.Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	47
16.Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	48
17.Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	49
18.Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	51
19.Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	52
20.Variación de la concentración de cloruros con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	54
21.Variación de la dureza con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	55

Título	Página
22. Eficiencia de remoción de DQO con respecto al tiempo de operación en los diferentes puntos de muestreo.	58
23. Eficiencia de remoción de DBO con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	61
24. Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	63
25. Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	64
26. Variación de la concentración de nitrógeno total con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	66
27. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	67
28. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	68
29. Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	70
30. Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.	71

RESUMEN:

Desde 1976 se ha reconocido como una emergencia en Química Ambiental el estudio de la presencia de compuestos farmacéuticos activos (CFA's) en medios acuáticos, sin embargo, el efecto de estos en el medio ambiente no ha sido bien elucidado.

Actualmente se han encontrado CFA's en aguas residuales y cuerpos de aguas superficiales y subterráneos en Estados Unidos, Alemania, Reino Unido y otros países. En estos lugares, se ha detectado una variedad de más de 50 CFA's, entre los que se encuentran: analgésicos, antibióticos, reguladores de lípidos anti-epilépticos, antirreumáticos, beta bloqueadores, quimioterapéuticos, hormonas esteroidales, medios de contraste de rayos X, etc.

En general las drogas en excretas humanas son tratadas en plantas de aguas residuales antes de ingresar a sistemas de alcantarillado o cuerpos de agua, mientras que las drogas veterinarias van directamente a los suelos y aguas subterráneas. Las excretas animales junto con las aguas residuales y los biosólidos de las plantas de tratamiento municipales, afectan los suelos y cuerpos de agua, debido a la presencia de drogas de diferente procedencia. Aunado a la presencia de drogas en las excretas de origen animal y humano, se debe considerar también la presencia de los CFA's contenidos en aguas residuales y biosólidos provenientes de las plantas de tratamiento de agua de las empresas farmacéuticas o farmoquímicas.

En México no se han llevado a cabo investigaciones de CFA's en el medio ambiente, por lo que en el presente trabajo se realizó el estudio de detoxificación de la planta de tratamiento de aguas residuales de una industria farmacéutica productora de cefalosporinas, para lo cual se analizó la concentración de éstas a la salida del cárcamo de desactivación, después del tratamiento de desactivación, en las aguas residuales tratadas y en los biosólidos procedentes del reactor biológico, resultantes del tratamiento de las mismas. Por otra parte se determinó el tiempo de operación óptimo del

bioreactor con el fin de asegurar la eliminación completa de los antibióticos y el buen funcionamiento del biorreactor. Los resultados obtenidos demuestran que estos

antibióticos no se encuentran presentes en las aguas residuales tratadas ni en los biosólidos. El tiempo de operación óptimo del biorreactor estudiado fue de 6 horas y los parámetros analizados estuvieron dentro de los límites máximos permisibles establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Medio Ambiente NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 y las normas de salud ambiental NOM-SSA1-041-1994 y NOM-SSA1-127-1993. También se puede mencionar que las descargas de esta empresa farmacéutica son menores a las de otras empresas farmoquímicas y farmacéuticas en México. Las aguas residuales tratadas en esta empresa pueden ser utilizadas como aguas de riego para áreas verdes ya que cumplen con la normatividad anterior. De acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT-2002 y a la fracción 503 de la US-EPA, los biosólidos se clasificaron como “clase B” y debido a que no se trabajan metales pesados en esta empresa, se pueden considerar como de calidad excelente. Se propone que se realice un estudio de invernadero con suelos y plantas para decidir el destino final de los biosólidos o darles un tratamiento adicional para considerarlos como “clase A”.

SUMMARY

First results about the occurrence of pharmaceutical residues in the environment were published in 1976. Actually PhAC's (Pharmaceutical Active Compounds) have been found in wastewater, streams and groundwater and even in drinking water in USA, Germany, United Kingdom and some other countries. It has been detected more than 50 PhAC's such as anti-inflammatory agents, beta blockers, antiepileptics, antibiotics, X-ray contrast media, lipid regulators, antibiotics, hormones, etc.

The fate of veterinary and human drugs after urinal or fecal excretion are quite different to each other. In general, excreted human pharmaceuticals have pass trough sewage treatment plants (STP) prior to entering rivers or streams, whereas veterinary drugs are more likely to contaminate soil and groundwater (without previous waste water treatment) when liquid manure is used for top soil dressing.

Otherwise, drugs in environment came from wastewater or biosolids from wastewater treatment plants in pharmaceutical and pharmonochemical companies, but only few investigations have been published about the assessment of the environmental relevance of pharmaceuticals, although tons of those compounds are used every year since several decades.

In México the effect of PhA'Cs in the environment has been unknown, so in the present work we make the study to prove the elimination of toxic compounds in the wastewater treatment plant in a pharmaceutical company which produce cephalosporines. The concentration of antibiotics was measured after desactivation treatment, in the wastewater treated and in biosolids. The optimum operation time in the bioreactor was determined to assure the functioning of the bioreactor and total elimination of antibiotics. The results shown that cephalosporines are not present in the wastewater treated and biosolids. The optimum operation time for the bioreactor was 6 hours. The parameters indicated in the guidelines of NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 , NOM-003-SEMARNAT-1997, NOM-

SSA1-041-1994 and NOM-SSA1-127-1993, were measured and all of the concentrations were under maximum limits. Wastewater discharges in this company are lower than others pharmaceuticals and pharmonochemical companies in Mexico. Wastewater treated could be used for irrigation in green sites according to guidelines for wastewater treated.

Otherwise biosolids were classified as “B” (NOM-004-SEMARNAT-2002, Fraction 503-USEPA, 1994), i.e. they can be used in forest. In this company do not use heavy metals, so in the biosolids does not exist this compounds and they can be considered excellent quality. We suggest to make an study with the biosolids added to different soils and make an analysis in greenhouse to know the possible damage in plants and decide the final disposal of the biosolid. The biosolid could be under other treatment to make it class “A” and use it in any kind of soil without restrictions.

1. INTRODUCCIÓN

Desde 1976 a la fecha, se ha reconocido como una emergencia en la química ambiental el estudio de la presencia de muchos compuestos farmacéuticos activos (CFA's), en medios acuáticos. Los resultados obtenidos en diferentes lugares proveen de información importante sobre el origen, existencia, distribución y destino final de estos compuestos en cada una de las fases del ciclo del agua, así como su efecto sobre el medio ambiente, que hasta el momento son problemas que no han sido bien elucidados (Heberer y Reddersen, 2001).

Actualmente se ha estado investigando la existencia de los CFA's en aguas residuales, cuerpos de agua superficiales y subterráneos, especialmente en Estados Unidos, Alemania y otros países Europeos (Stan y Heberer, 1997; Halling-Sørensen y col., 1998; Daughton y Ternes, 1999, Maquillan y Parker, 2001). En estos lugares, se ha detectado una amplia variedad de más de 50 CFA's, entre los que se encuentran: analgésicos, antibióticos, anti-epilépticos, antirreumáticos, beta bloqueadores, quimioterapéuticos, hormonas esteroidales, medios de contraste de rayos X, etc. (Heberer y Reddersen, 2001; Heberer y col., 2001, Scheytt y col., 2001).

Los fármacos de uso humano entran al drenaje a través de las excretas urinarias y fecales o por una disposición inadecuada de los mismos. Los fármacos son descargados en las casas o los hospitales (Giger y col., 2003).

La existencia de drogas veterinarias y humanas, en las excretas urinarias y fecales son diferentes a otros tipos de compuestos. En general, las drogas en excretas humanas son tratadas en plantas de aguas residuales antes de ingresar a ríos o corrientes; sin embargo, puede ser posible el ingreso de los fármacos en aguas naturales durante la época de lluvia, mientras que las drogas veterinarias van directamente a los suelos y aguas subterráneas, debido a que las excretas animales son usadas directamente como fertilizantes en suelos. De esta manera junto con los lodos o aguas

residuales de las plantas de tratamiento, tanto suelos como cuerpos de agua se verán afectados por la presencia de drogas de diferente procedencia (Ternes, 2001, Giger y col., 2003). Aunado a esto se debe considerar también los CFA's contenidos en lodos y aguas residuales provenientes de las plantas de tratamiento en cada empresa farmacéutica o farmoquímica.

En las plantas de tratamiento de agua residual los antibióticos son parcialmente eliminados y cantidades residuales de éstos pueden ser encontradas en agua superficial y agua subterránea. A pesar de este hallazgo, surge la pregunta de qué riesgo representa a los ecosistemas acuáticos la presencia de trazas de compuestos farmacéuticos. Un interés particular es la presencia de antibióticos en los ecosistemas acuáticos, por que se desconoce si su presencia en las aguas naturales contribuye a la resistencia de los microorganismos a los antibióticos (Giger y col., 2003). Los antibióticos β -lactámicos que incluyen las penicilinas y las cefalosporinas representan la mayor fracción de antibióticos de uso humano, habiéndose usado aproximadamente 18 ton en 1997 en Suiza (Giger y col., 2003).

1.1 Industria Farmacéutica.

La industria farmacéutica se dedica a la elaboración de una gran diversidad de productos empleados para mejorar la calidad de vida de los humanos y de los animales, siendo su principal actividad la preparación de fórmulas y el envasado de las mismas para su uso final. La formulación y la elaboración de dosis de fármacos es la preparación de las diferentes formas de las dosis tales como tabletas, cápsulas, líquidos o cremas. La contaminación generada por la industria farmacéutica consiste principalmente de emisiones a la atmósfera, agua residual y desechos de materias primas y principios activos. En el caso de la industria farmacéutica la contaminación es debida a los procesos asociados con la formulación y envasado de los fármacos. La formulación de fármacos es la última operación en la que se generan desechos; sin embargo, es la principal

generadora de desechos (productos fuera de especificación, empaques y disolventes contaminados y otros productos generados). Grandes volúmenes de agua residual son generados diariamente debido a la demanda de ésta para el lavado y esterilización, cuando se requiera, del equipo empleado para el envasado de los fármacos. De acuerdo a un estudio elaborado por la EPA en 1990, el volumen de agua residual generado diariamente por la industria farmacéutica fue de 266 millones de galones diarios (Rulo y col., 2000). Dentro de los principales contaminantes se encuentran los disolventes, siendo algunos de ellos considerados como contaminantes prioritarios en la Acta de Aire Limpio y/o Acta de Agua Limpia (Clean Air Act and/or Clean Water Act) de los Estados Unidos (Rulo y col, 2000, US-EPA, 2003).

Los productos de la Industria Farmacéutica pueden íntimamente afectar la vida, salud y bienestar de los seres humanos si no se manejan adecuadamente. El índice de clasificación de los productos contiene diferentes categorías terapéuticas desde Alergénicos, Antibióticos, Vitaminas y Medios de Contraste para rayos X.

La industria farmacéutica se caracteriza por la descarga de sus aguas residuales con altas concentraciones de materia orgánica suspendida y disuelta, incluyendo fármacos. Las características generales de las aguas procedentes de estas industrias tienen la composición que se observa en la tabla 1 (Lizama-Bahena y Mujaylova-Nacheda, 1996).

Tabla 1. Características generales de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica (Lizama-Bahena y Mujaylova-Nacheda, 1996).

Contaminante	Concentración
DBO ₅	5000-20000 mg/L
DQO	40000-600000 mg/L
Alta concentración de azúcares	ND
Vitaminas	ND
Esteroides	ND
Antibióticos	ND
Disolventes	ND

ND= Datos no disponibles.

Aún cuando la tabla anterior nos muestra que en el agua residual procedente de la industria farmacéutica se tiene la presencia de principios activos de los diferentes medicamentos que se producen, hoy en día la normatividad ambiental mexicana en materia de contaminación del agua sólo considera los parámetros indicados en las tablas 2, 3 y 4, los cuales corresponden a las Normas Oficiales Mexicanas de la SEMARNAT; mientras que la EPA establece los parámetros que se indican en la tabla 5 y no se han tomado en cuenta los efectos que los CFA's pueden ocasionar al medio ambiente al incorporarse en los cuerpos de agua y al suelo. Es importante considerar que algunos de los productos elaborados en la industria farmacéutica deben de ser controlados debido a los daños a la salud que estos pueden ocasionar si no se manejan adecuadamente durante su formulación, envasado o disposición de producto fuera de especificaciones, así como los daños que pueden ocasionar al ser incorporados al medio ambiente (EPA, 2003, NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997)

Tabla 2. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996

Contaminante	Contaminante
Temperatura	Arsénico
Grasas y aceites	Cianuros
Materia flotante	Cobre
Sólidos sedimentables	Cromo
Sólidos suspendidos totales	Mercurio
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	Níquel
Nitrógeno total	Plomo
Fósforo total	Zinc

Como se mencionó anteriormente, las normas que existen tanto en México como en Estados Unidos no toman en cuenta los fármacos de desecho en sus aguas residuales, los cuales también podrían ocasionar un impacto negativo en el medio ambiente, como es el caso del ácido clorofíbrico, fármaco utilizado como regulador de lípidos en sangre, este compuesto fue identificado por primera vez en efluentes de aguas procedentes de plantas de tratamiento de agua domésticas en los años 70's. En 1991, el ácido clorofíbrico fue detectado en aguas superficiales, agua subterránea y agua potable de áreas que fueron usadas como depuradoras de aguas residuales en Berlín y en los ríos localizados fuera de esta ciudad. La presencia de este compuesto fue también detectada en Suiza, en cuatro lagos situados en las regiones central y oriental, y en el Mar del Norte (Buser y Müller, 1998). Otros compuestos que son de especial interés, lo constituye el grupo de las cefalosporinas, debido a que son antibióticos cuya presencia en suelos o cuerpos de agua podría crear resistencia en algunos microorganismos patógenos.

Tabla 3. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996

Contaminante	Contaminante
Grasas y aceites	Cianuro total
Sólidos sedimentables	Cobre total
Sólidos suspendido totales	Cromo hexavalente
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	Níquel total
Arsénico total	Plomo total
Cadmio total	Zinc total

Tabla 4. Contaminantes básicos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997

Contaminante
Grasas y aceites
Sólidos suspendido totales
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)

Tabla 5. Contaminantes básicos establecidos por la EPA para los efluentes de la industria farmacéutica

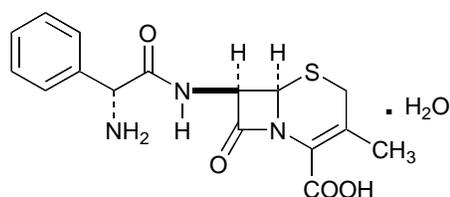
Contaminante	Contaminante
Sólidos suspendido totales	Dimetil sulfóxido
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	Trietilamina
Demanda química de oxígeno	Fenol
Cianuros	Benceno
Amoniaco	Tolueno
Acetona	Xilenos
4-metil-2-pentanona	n-hexano
Isobutiraldehído	n-pentano
n-amil acetato	Cloruro de metileno
n-butil acetato	Cloroformo
Etil acetato	1,2-dicloro etano
Isopropil acetato	Clorobenceno
Metil formiato	o-diclorobenceno
Alcohol amílico	Tetrahidrofurano
Etanol	Eter isopropílico
Isopropanol	Di etilamina
Metilcelosolve	Acetonitrilo

1.2 Cefalosporinas.

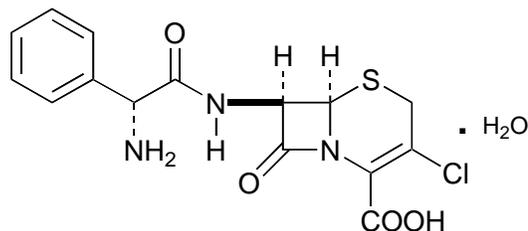
Las cefalosporinas son fármacos que se encuentran dentro de los compuestos β -lactámicos.

Las cefalosporinas al igual que las penicilinas son estructuras β -lactámicas que poseen dos anillos fusionados, los cuales les brindan su actividad biológica. El anillo β -lactámico y el anillo dihidrotiazinico. La estructura básica de las cefalosporinas consiste en un anillo de dihidrotiazina unido a un anillo β -lactámico.

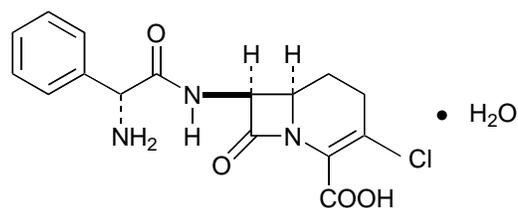
Las Cefalosporinas son un grupo de antibióticos estrechamente relacionados con las Penicilinas. El ácido cefalosporínico es análogo del ácido penicilínico, el ácido cefalosporínico contiene un anillo de dihidrometatiacina, mientras que el ácido penicilínico contiene un anillo tetrahidrotiazol. Ambos tienen un anillo β -lactámico (USP, 1995).



Cefalexina



Cefaclor



Loracarbef

Acción Antibacteriana.

Las Cefalosporinas tienen un mecanismo de acción similar al de las penicilinas, ellas inhiben la unión de las unidades peptídicas en las paredes de la célula bacteriana ocupando el sustrato de D-alanil-D-alanina, el sitio de la transpeptidasa. Sin embargo, existe una evidencia de que el sitio de acción no es idéntico al de las penicilinas. Debido al mecanismo similar, se esperará que el espectro antibacteriano sea muy similar al de éstas. Las cefalosporinas están clasificadas como

cefalosporinas de primera, segunda, tercera y cuarta generación (USP, 1995, Ortega-Rollo, 1995, Goodman, 1996).

Las drogas de primera generación tienen una alta actividad contra bacterias gram-positivas y una baja actividad contra bacterias gram-negativas. Así, éstas son activas contra la mayoría de los *staphylococos* (incluso los productores de penicilinas, pero no los *staphylococcus* resistentes a la metilina. Éstas son también activas contra la mayoría de los *streptococcus*, incluyendo *S. pyogenes*, *viridans* y *pneumoniae*. Éstas no son activas contra *S. faecalis*. Otras bacterias gram-positivas susceptibles son *Cl. perfringens*, *Listeria* y *Corynebacterium*. Las cefalosporinas de primera generación también son moderadamente activas contra ciertas bacterias gram-negativas como *Neisseria gonorrhoeae* y *meningitidis*, muchas como *E. coli*, algunas como *H. influenzae*, *Klebsiella* y *Pr. mirabilis* adquiridas fuera de los hospitales y algunas como *Salmonella* y *Shigella*. Las cefalosporinas de primera generación incluyen el cefadroxil, cefazolina, cefalexina, cefaloglicina, cefaloridina, cefalotina, cefapirina y cefradina (USP, 1995).

Las cefalosporinas de segunda generación son más activas contra bacterias gram-negativas y menos activas contra bacterias gram-positivas que las cefalosporinas de primera generación, excepto la cefoxitina tiene una alta actividad contra *gonococos*. El incremento notable de la actividad contra organismos gram-negativos tiene una mayor eficiencia contra *H. influenzae*, la eficacia de la cefoxitina contra *B. fragilis* y *Proteus* indol-positivos y la actividad del cefamandol contra *Enterobacter* y *Proteus* indol-positivos. Igual que las drogas de primera generación, los miembros de este grupo son inactivos contra *Ps. aeruginosa*. En este grupo se encuentran el cefaclor, loracarbef, cefamandol, cefoxitina y cefuroxima (USP, 1995).

Las cefalosporinas de tercera generación son considerablemente menos activas que las drogas de primera generación contra las bacterias gram-positivas, pero tienen un espectro más amplio de actividad contra organismos gram-negativos. Éstas son realmente activas contra organismos gram-negativos anaerobios y, excepto para cefsulodina, son frecuentemente

activas contra *Enterobacteriaceae* (*E coli*, *Enterobacter*, *Klebsiella pneumoniae*). De especial interés es la actividad contra *Ps. aeruginosa*, aunque sólo la cefoperazona tiene una alta actividad. Estas drogas son inactivas contra *Acinetobacter*. Las drogas en este grupo incluyen la cefoperazona, cefmenoxima, cefotaxima, cefsolodina, ceftazidima, ceftriaxona y moxalactama (USP, 1995).

Las cefalosporinas de cuarta generación tienen un espectro muy amplio contra bacterias gram-negativas. La Cifepina es la droga reportada como cefalosporina de cuarta generación (Ortega-Rollo, 1995, Goodman, 1996, apuntes de medicina, 2000).

Del gran número de cefalosporinas existentes en el mercado, sólo algunas de ellas son capaces de absorberse después de su ingestión para dar concentraciones sistémicas y urinarias adecuadas para el tratamiento de una infección. La excreción de las cefalosporinas se hace principalmente por filtración glomerular y secreción en los túbulos hacia la orina, pudiéndose alcanzar niveles de hasta 200 a 2000 $\mu\text{g/mL}$ (Katzung, 1984 , Goodman, 1996). Dentro de este grupo de cefalosporinas se encuentran la cefalexina, el cefaclor y el loracarbef. El tratamiento oral con cefalexina produce concentraciones plasmáticas de 16 $\mu\text{g/mL}$ después de una dosis de 0.5 g; sin embargo, la cefalexina no es metabolizada y se excreta en orina entre el 70 y 100%. No se han reportado los porcentajes de cefaclor y loracarbef excretados en orina, sin embargo al igual que la cefalexina, éstas no son metabolizadas y se excretan en la orina (Goodman, 1996).

4. HIPÓTESIS

Las aguas residuales tratadas y los biosólidos obtenidos del reactor biológico de lotes secuenciados de una industria farmacéutica poseen las características adecuadas y seguras para ser utilizados o reincorporados al medio ambiente.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Validar la eficiencia del cárcamo de desactivación y del reactor biológico de la planta de tratamiento de agua residual de una industria farmacéutica productora de cefalosporinas, mediante la comprobación de la eliminación de estos antibióticos, así como determinar el tiempo de operación óptimo del reactor biológico para incrementar la eficiencia de remoción de los antibióticos y la materia orgánica.

5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

5.2.1 Caracterizar el efluente del cárcamo de desactivación de cefalosporinas, así como el agua residual tratada, para comprobar la desactivación de las mismas mediante la técnica de HPLC.

5.2.2 Caracterizar fisicoquímica y microbiológicamente los influentes y efluentes del reactor biológico de la industria farmacéutica de acuerdo a la normatividad vigente.

5.2.3 Caracterizar los biosólidos, provenientes del SBR, para comprobar que en los mismos no están presentes las cefalosporinas mediante la técnica de HPLC.

5.2.4 Caracterizar fisicoquímica y microbiológicamente los biosólidos, provenientes del SBR, de acuerdo a la normatividad vigente.

5.2.5 Proponer la disposición final adecuada del agua residual tratada y de los biosólidos, provenientes de SBR, de la industria farmacéutica.

6 METODOLOGÍA

6.1 Muestreo

La industria farmacéutica se encuentra ubicada en el sur de la Ciudad de México y ésta se dedica a la fabricación de cefalosporinas: **Loracarbef** ($C_{16}H_{16}ClN_3O_4 \cdot H_2O$; 1-Azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-ácido carboxílico, 7-[(aminofenilacetil)amino]-3-cloro-8-oxo-, monohidrato, [6R-[6 α ,7 β (R*)]]-(6R,7S)-7-[(R)-2-amino-2-fenilacetamido]-3-cloro-8-oxo-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-ácido carboxílico, monohidrato), **Cefactor** ($C_{15}H_{14}ClN_3O_4S \cdot H_2O$; 5-tio-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-ácido carboxílico, 7-[(aminofenilacetil)amino]-3-cloro-8-oxo-, monohidrato, [6R-[6 α ,7B(R*)]]-), y **Cefalexina** ($C_{16}H_{17}N_3O_4S \cdot H_2O$; 5-tio-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-ácido carboxílico, 7-[(aminofenilacetil)amino]-3-metil-8-oxo-, monohidrato, [6R-[6 α ,7 β (R*)]]-(6R,7R)-7-[(R)-2-Amino-2-fenilacetamido]-3-meil-8-oxo-5-tio-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-ácido carboxílico monohidrato) (USP, 1995).

Se realizaron dos muestreos por triplicado en diferentes sitios del proceso en tres tiempos de operación diferentes.

Para la validación de la eficiencia del cárcamo de desactivación de cefalosporinas y del reactor de lotes secuenciados, así como para la disposición final del agua residual tratada y los biosólidos, se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

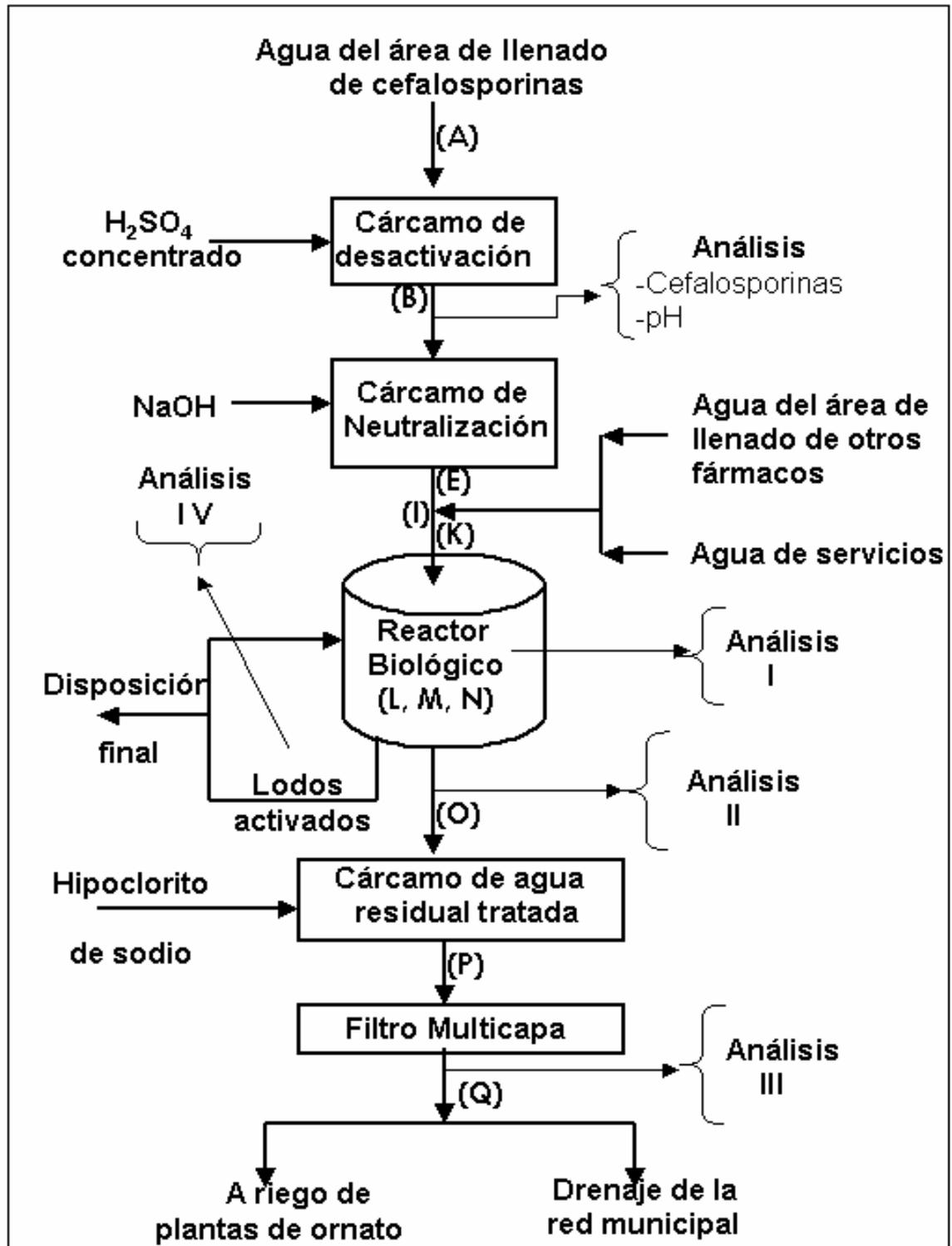


Figura 1. Sitios de muestreo seleccionados para determinar la eficiencia de remoción de cefalosporinas mediante desactivación química y biológica.

6.2 Parámetros determinados en el cárcamo de desactivación de cefalosporinas.

1. Determinación de cefalosporinas por HPLC (B).
2. Determinación de pH (A, B, E, I y K).

6.3 Parámetros determinados en el reactor de lotes secuenciados (Análisis I y II)

1. Determinación de cefalosporinas por HPLC (Análisis II)
2. Determinación de pH.
3. Determinación de sólidos.
Sólidos sedimentables.
Sólidos suspendidos totales.
Sólidos suspendidos volátiles.
4. Determinación de conductividad.
5. Determinación de cloruros.
6. Determinación de dureza.
7. Determinación de demanda química de oxígeno.
8. Determinación de demanda bioquímica de oxígeno.
9. Determinación de fosfatos.
10. Determinación de nitrógeno total.
11. Determinación de nitrógeno amoniacal.

6.4 Parámetros determinados en el agua residual tratada (Análisis III).

1. Determinación de pH.
2. Determinación de sólidos.
Sólidos sedimentables.
Sólidos suspendidos totales.
Sólidos Suspendidos volátiles.

3. Determinación de conductividad.
4. Determinación de cloruros.
5. Determinación de dureza.
6. Determinación de demanda química de oxígeno.
7. Determinación de demanda bioquímica de oxígeno.
8. Determinación de fosfatos.
9. Determinación de nitrógeno total.
10. Determinación de nitrógeno amoniacal.
11. Determinación de cloro residual.
12. Determinación de coliformes totales.
13. Determinación de coliformes fecales.

6.5 Parámetros determinados en los biosólidos (Análisis IV).

1. Determinación de cefalosporinas por HPLC.
2. Determinación de pH.
3. Determinación de conductividad.
4. Determinación de carbono total.
5. Determinación de carbono inorgánico.
6. Determinación de nitrógeno total.
7. Determinación de nitrógeno amoniacal.
8. Determinación de nitratos.
9. Determinación de cloruros.
10. Determinación de intercambio catiónico.
11. Determinación de contenido de agua.
12. Determinación de grasas.
13. Determinación de sólidos volátiles.
14. Determinación de microorganismos patógenos y parásitos.

La descripción de la metodología empleada para los diferentes parámetros se encuentra en los Anexos I y II.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Análisis de cefalosporinas en agua residual y biosólidos.

7.1.1 Concentración de cefalosporinas en el cárcamo de desactivación y agua residual tratada.

La validación del cárcamo de desactivación de cefalosporinas (figura 2) se realizó por HPLC, haciendo el análisis del efluente del cárcamo para determinar la presencia de cefalosporinas. De la misma manera se realizó la determinación de cefalosporinas en el agua residual tratada a la salida del reactor biológico y a la salida del tren de tratamiento.

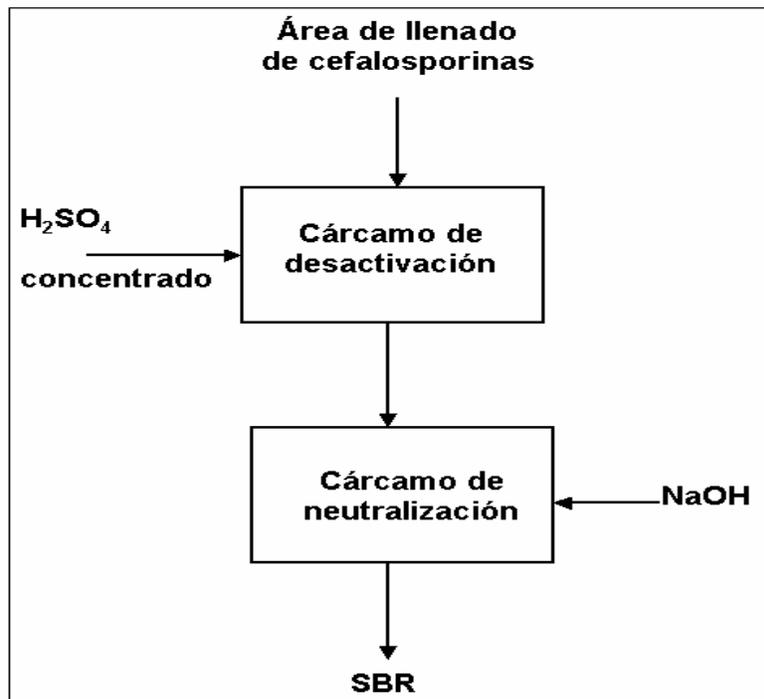


Figura2. Validación del cárcamo de desactivación de cefalosporinas.

La desactivación de las cefalosporinas se realizó mediante una hidrólisis ácida, empleando 3.0 L de ácido sulfúrico concentrado por metro cúbico de agua residual. Posteriormente se efectuó la neutralización de esta agua residual empleando un total de 2.3 kilogramos hidróxido de sodio, lo cual corresponde a 5.8 L de NaOH 10 N.

Para poder validar la eficiencia de remoción del cárcamo de desactivación se compararon los cromatogramas obtenidos para las cefalosporinas antes y después de su desactivación, en el laboratorio, con el cromatograma obtenido del efluente a la salida del cárcamo de desactivación.

Como se puede observar en las figuras 3, 4, 5 y 6 y en la tabla 6, los tiempos de retención de la mezcla de cefalosporinas desactivadas en el laboratorio con ácido sulfúrico concentrado y de las cefalosporinas antes de su desactivación muestran una diferencia significativa de tiempos de retención, lo cual nos permite comprobar que empleando ácido sulfúrico concentrado se logra desactivar completamente los antibióticos de interés. Al comparar los tiempos de retención de las cefalosporinas antes de su desactivación con los tiempos de retención del cromatograma obtenido del efluente del cárcamo de desactivación (figuras 3, 4, 5 y 7), pudimos observar un tiempo de retención de 3.63 min, similar al del cefaclor (3.79 min) con una concentración de 56 ng/m³, la concentración obtenida para este compuesto no resulta significativa, comparada con la concentración de antibiótico en los fármacos elaborados (250 mg).

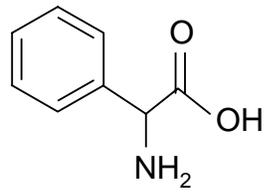
Ninguna de las otras dos cefalosporinas (loracarbef y cefalexina) fueron detectadas en el efluente del cárcamo de desactivación, lo cual se demuestra analizando los tiempos de retención en los cromatogramas correspondientes (figuras 4, 5 y 7 y la tabla 6). Al comparar los tiempos de retención de las cefalosporinas antes de su desactivación con el de los compuestos obtenidos al analizar la muestra de agua residual en el efluente del cárcamo de

desactivación (figuras 4, 5 y 7 y la tabla 6), pudimos observar que los compuestos presentes en el agua residual tienen tiempos de retención con corrimientos de 0.2 minutos y mayores con respecto a los presentados por las cefalosporinas (loracarbef y cefalexina). Al no presentar estos compuestos un tiempo de retención similar al del loracarbef y la cefalexina, podemos discernir que los compuestos presentes en el agua residual son diferentes a las cefalosporinas previamente indicadas.

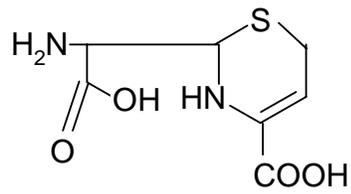
Con los datos obtenidos mediante el análisis por HPLC, pudimos observar que la eficiencia de remoción del cárcamo de desactivación para el cefaclor es de 95% y para loracarbef y cefalexina es de 100%; por lo cual podemos decir que el agua residual procedente del cárcamo de desactivación de cefalosporinas, ingresa al SBR prácticamente libre de éstas.

La cefalosporina (cefaclor) que no fue desactivada en el cárcamo, fue eliminada en el SBR, ya que al analizar el agua residual tratada a la salida del reactor biológico y del proceso se observó que ésta ya no estaba presente, como se puede observar en las figuras 8 y 9 y la tabla 6.

En el agua residual tratada se detectaron siete compuestos, de los cuales se presume que dos pueden ser producto de la degradación de cefalosporinas (figura 9), estos compuestos no fueron asignados ni identificados y serán elucidados en un trabajo futuro. Sin embargo, de acuerdo al mecanismo de degradación por hidrólisis en medio ácido y posterior neutralización, se presume que los productos que pueden estar presentes son: α -aminoácidos, las estructuras de los productos de degradación que pueden existir en el agua residual tratada y en los biosólidos se indican a continuación.



α -aminoácido



α -aminoácido

Tabla 6 Tiempo de retención de cefalosporinas sin desactivar, cefalosporinas desactivadas y productos de degradación de cefalosporinas en agua residual procedente del cárcamo de desactivación, reactor biológico y a la salida del tren de tratamiento.

Muestra	t_R (min)
Cefaclor	3.79
Loracarbef	5.33
Cefalexina	8.40
Cefalosporinas desactivadas	1.35 3.07 5.69
Agua residual procedente del cárcamo de desactivación	3.63 4.90 7.18
Agua residual procedente del reactor biológico.	No se detectó ningún compuesto
Agua residual a la salida del tren de tratamiento.	No se detectó ningún compuesto

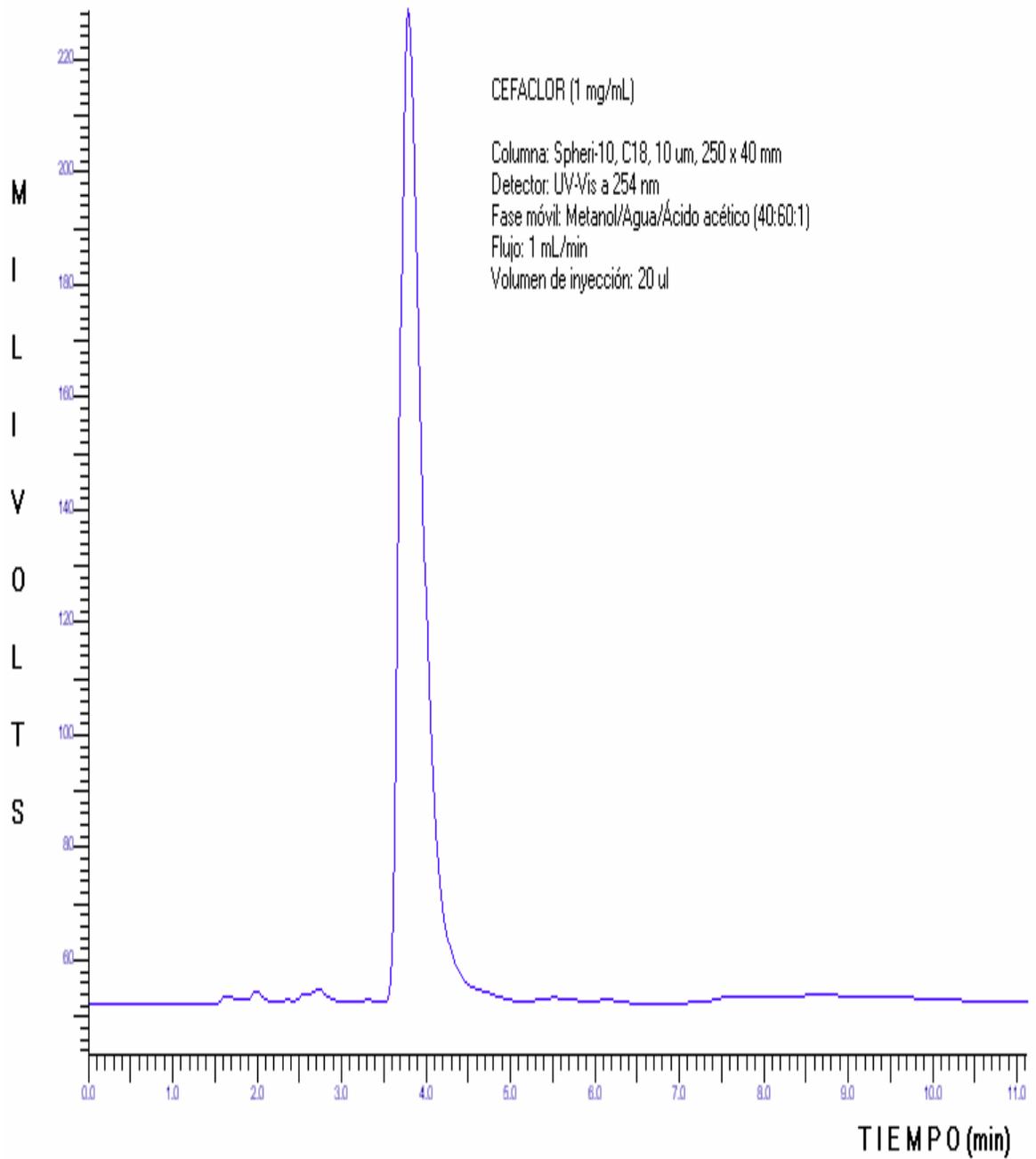


Figura 3. Cromatograma de cefaclor antes de su desactivación.

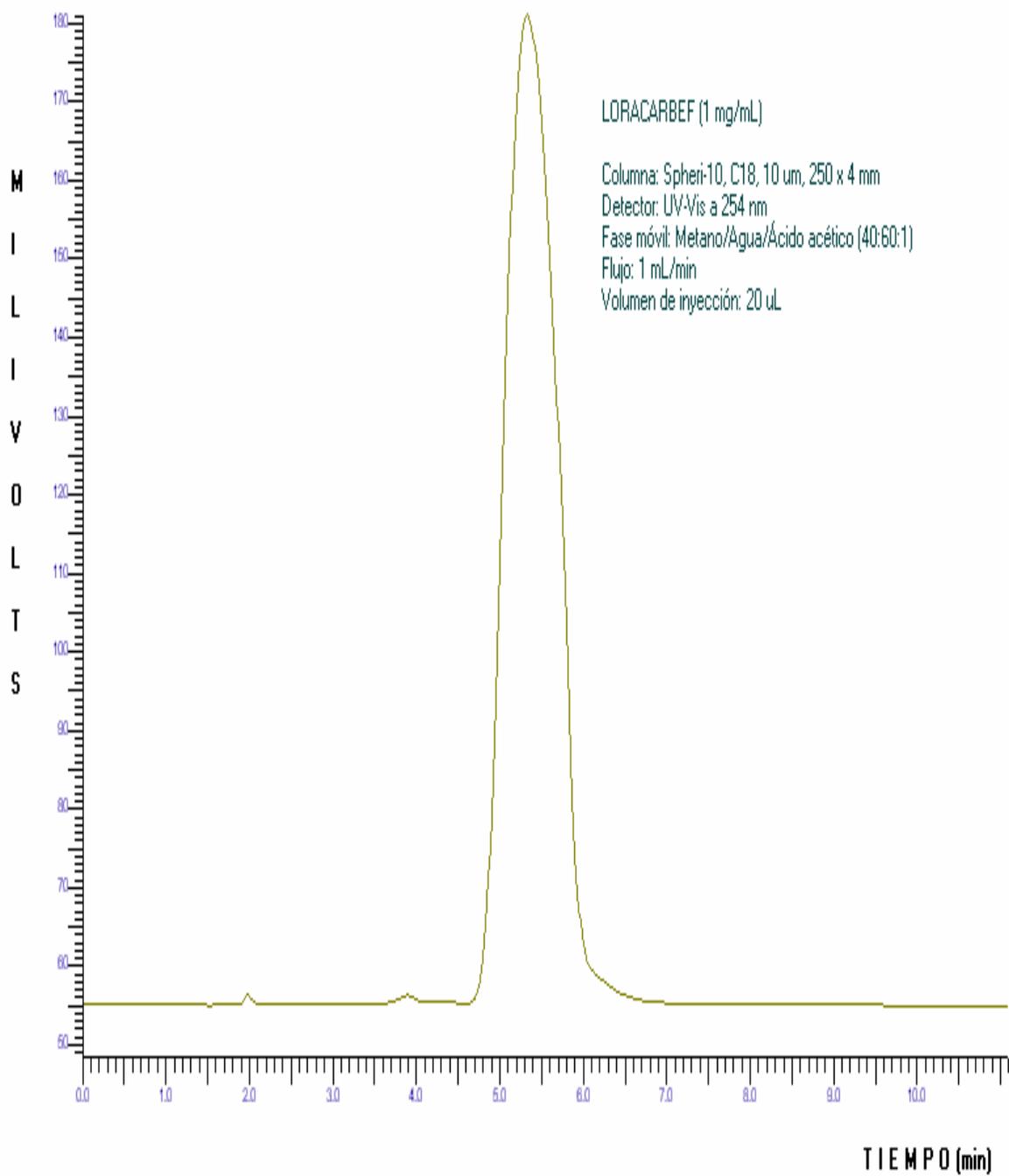


Figura 4. Cromatograma de loracarbef antes de su desactivación.

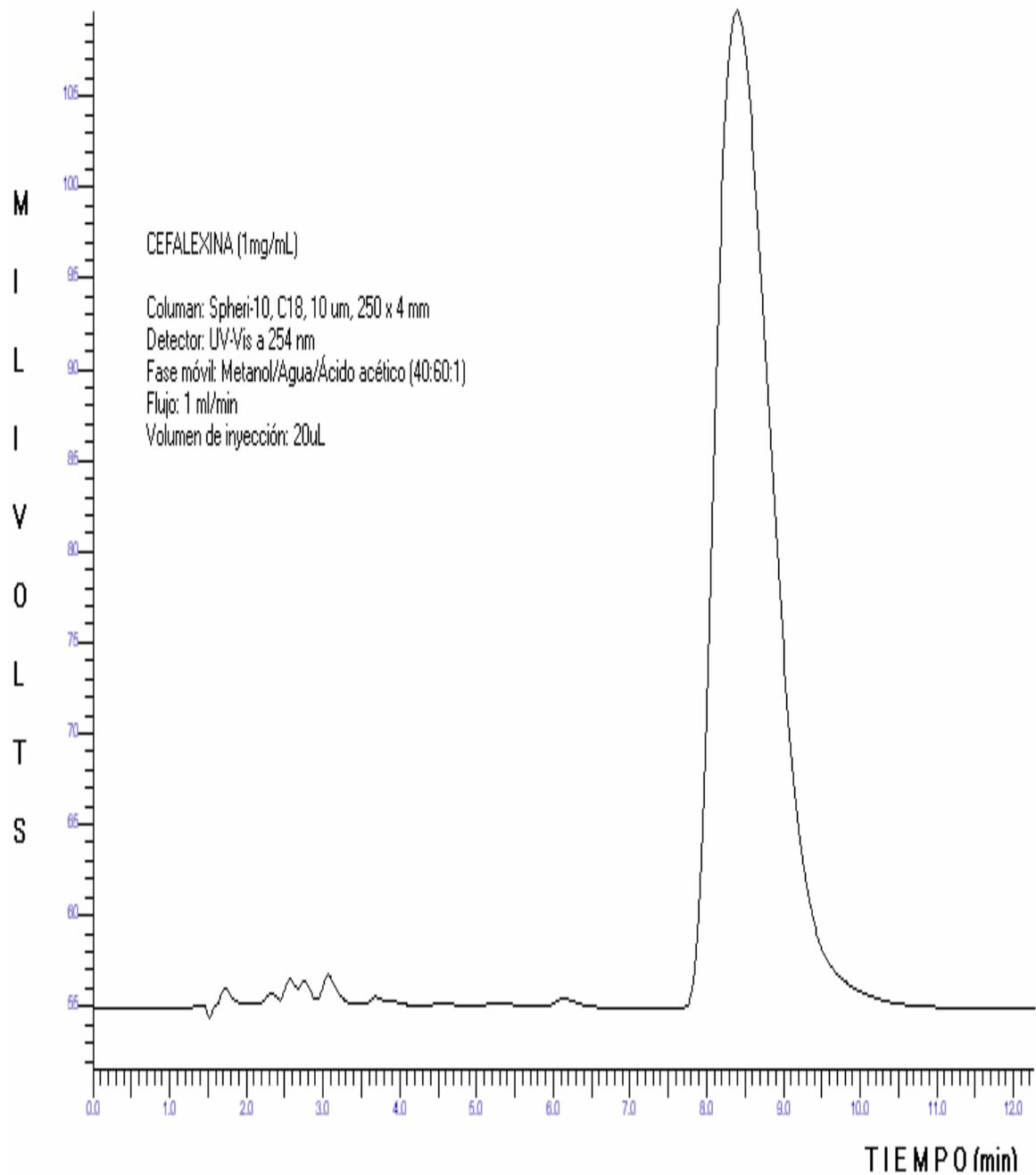


Figura 5. Cromatograma de cefalexina antes de su desactivación.

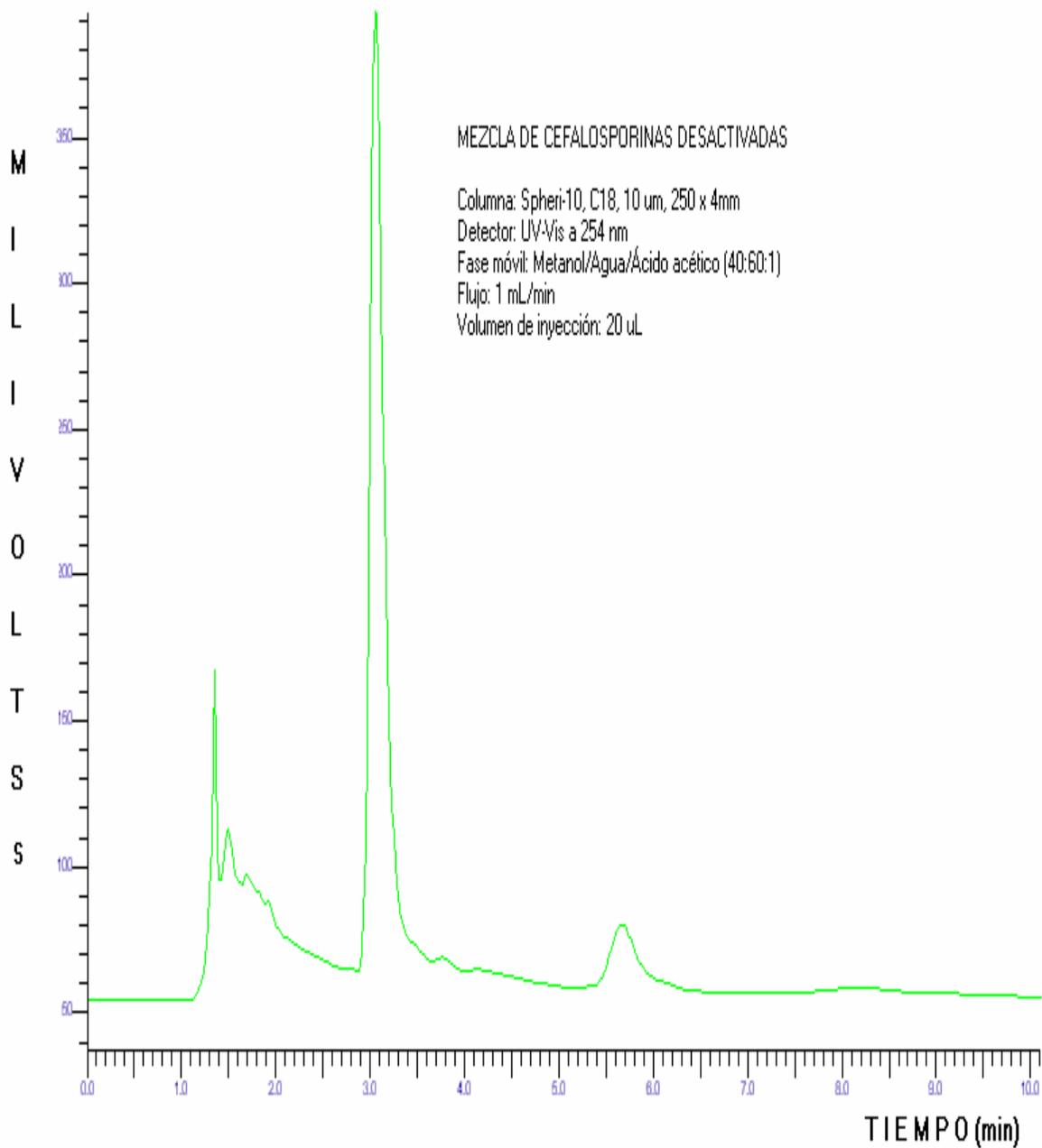


Figura 6. Cromatograma de mezcla de cefalosporinas desactivadas con ácido sulfúrico concentrado.

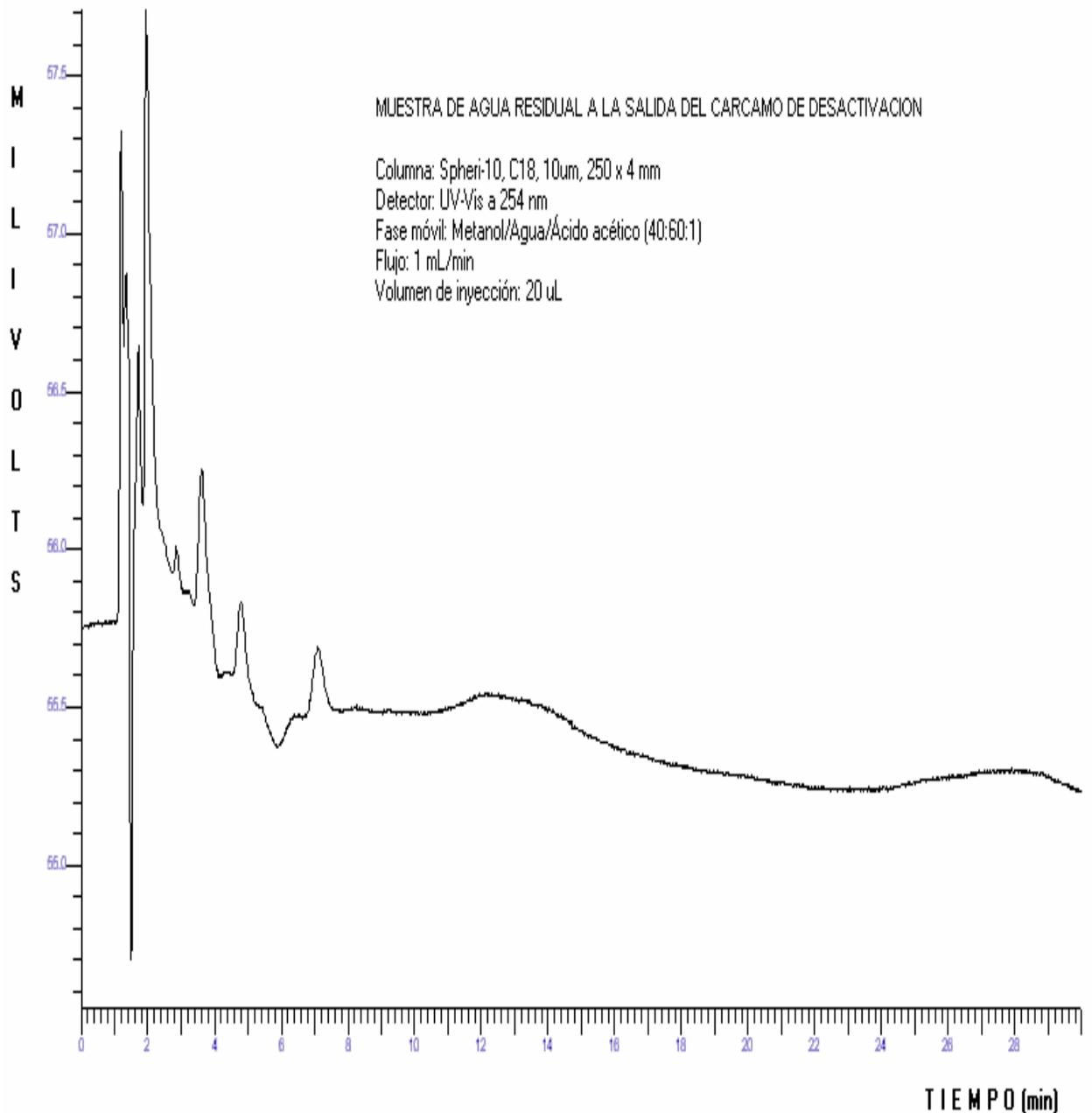


Figura 7. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del cárcamo de desactivación de cefalosporinas.

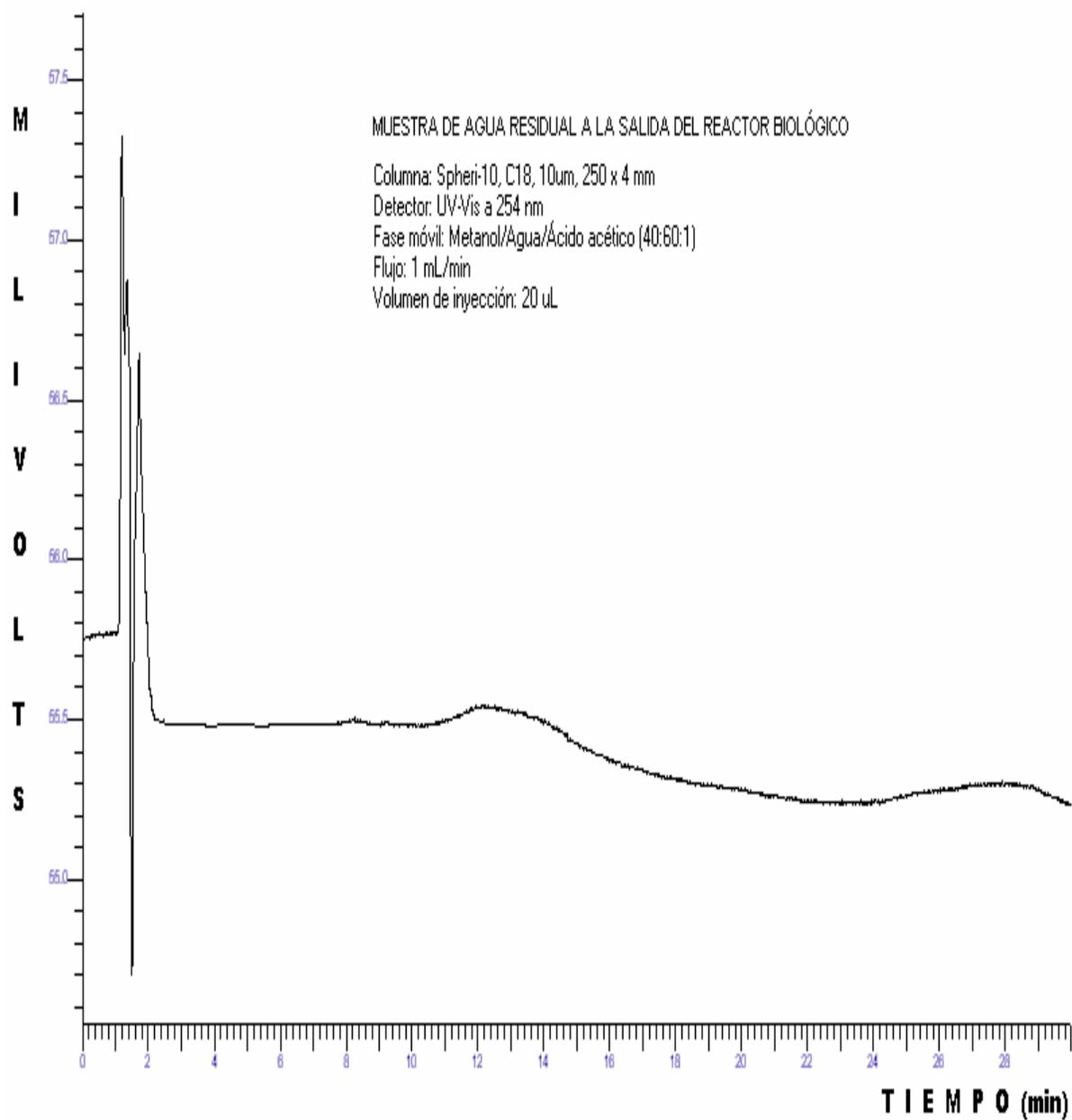


Figura 8. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del reactor biológico (SBR).

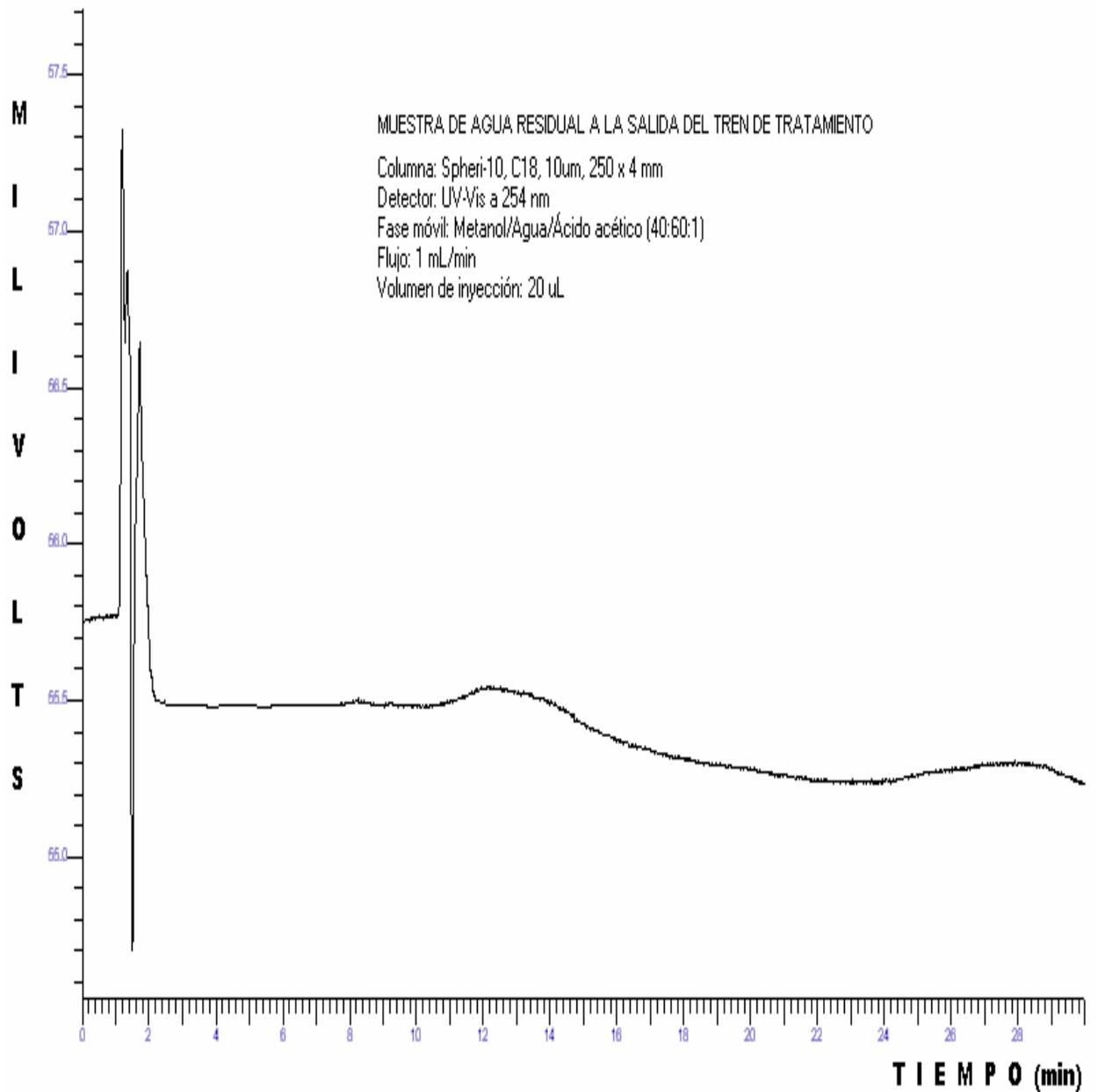


Figura 9. Cromatograma de muestra de agua residual a la salida del tren de tratamiento.

7.1.2 Concentración de cefalosporinas en los biosólidos.

Tabla 7. Tiempo de retención de productos de degradación de cefalosporinas en los biosólidos.

Pico	t _R (min)
1	1.40
2	1.58
3	1.76
4	2.38
5	2.58
6	2.85
7	3.46
8	3.92

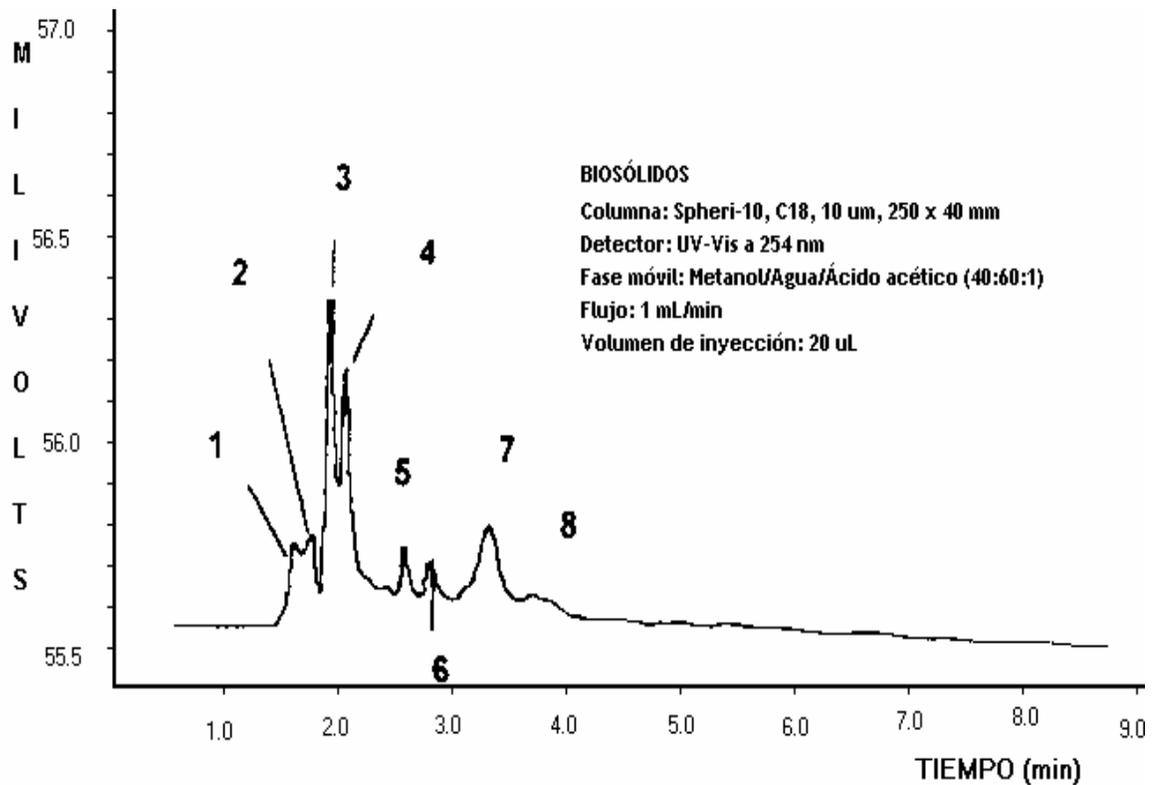


Figura 10. Cromatograma de muestra de biosólidos.

Al realizar los análisis para la detección de cefalosporinas, se encontró que los compuestos producto de la degradación están contenidos en los lodos y presumiblemente la concentración remanente de cefaclor (tabla 7 y figura 10), la cual fue de 10 ng/kg de biosólido en base húmeda. La dosis recomendable de estos antibióticos en humanos es de 250 a 500 mg cada 8 horas durante 7 días, por lo que la concentración remanente de cefaclor no se consideraría como nociva. Pero si se retoma el concepto de biomagnificación, resulta preocupante encontrar estos compuestos en los lodos; ya que si estos se emplean como remediadores de suelos, las concentraciones incrementarían importantemente en plantas y animales, por lo que es urgente desarrollar tecnologías que eliminen al 100% este tipo de compuestos.

La concentración y el tipo de fármaco encontrado en el agua depende de los hábitos de la población, de los tratamientos médicos comúnmente empleados para cada región y del uso de medicamentos sin prescripción médica, así como del poder adquisitivo y del desarrollo económico de cada país. En México no se ha reportado ningún trabajo relacionado a la detección de compuestos farmacéuticos activos en el medio ambiente. Considerando lo anterior se tienen reportes de otros países en los que se han encontrado diversos tipos de antibióticos en aguas residuales y en aguas superficiales. Se ha reportado la presencia de amoxicilina en una concentración de 16 µg/L, sulfametoxazol y ciprofloxacino en concentraciones de 3.2 y 1.4 µg/L en aguas residuales municipales no tratadas de Atlanta Georgia, USA (Huang y col., 2001). En otros estudio realizados en aguas residuales, se ha reportado la presencia de cefalexina en 1.4 µg/L, penicilina, sulfametoxazol y ciprofloxacino en 4.0 mg/L, trimetropina, tetraciclina y heritromicina de 2.0 µg/L (Sedlak y col., 2003). En Alemania se han reportado concentraciones menores a 0.9 µg/L para estos antibióticos (Heberer y Reddersen, 2001).

En 30 sitios de Alemania se han encontrado un 38% de residuos de antibióticos en concentraciones menores 0.05 $\mu\text{g/L}$ y en 3 sitios se han encontrado concentraciones de 1 a 5 y mayores de 5.0 $\mu\text{g/L}$ (Ternes y col., 2001). En aguas para consumo humano se han encontrado otros tipos de fármacos en concentraciones menores a 0.1 $\mu\text{g/L}$. Algunos investigadores han utilizado la ozonación y filtros de carbón activado granulado para remover estos fármacos, obteniendo un 100% de eliminación de estos compuestos. La ozonación parece ser una técnica poderosa para destruir y eliminar este tipo de fármacos (Ternes y col., 2001), por lo cual se podría sugerir que esta técnica fuera utilizada para la eliminación de cefalosporinas en lugar de la hidrólisis con ácido sulfúrico.

Es interesante conocer que sucede con estos compuestos al ser absorbido por las plantas en suelos agrícolas y forestales, ya que dependiendo en que parte de la planta sean absorbidos o modificados los CFA's, estos pueden o no tener una afectación en la salud de animales y del ser humano. Los compuestos orgánicos pueden ser transformados a compuestos inocuos mediante el uso de plantas o fitorremediación. (Levy y Taylor, 2003, Salt y col., 1995, Miller y col., 1994, Laturlus y col., 1999, Corapsioglu y col., 1999 y Ropassara y col., 2002). Por lo tanto, considerando las características de los biosólidos estudiados en el presente trabajo se propone su reutilización como mejoradores de suelo.

7.2 Validación de la eficiencia del reactor de lotes secuenciados (SBR).

7.2.1 Análisis de los influentes y efluentes del agua residual.

7.2.1.1 Variación del pH.

La determinación del pH se realizó en varios puntos del tren de tratamiento de la planta de tratamiento de agua residual (figura 11), por

triplicado. Los puntos de muestreo que son independientes del tiempo de operación del reactor y que son de interés para este trabajo son los puntos A, B, E, I, y K, tal como se especifica en la figura 12. En la tabla 8 y la figura 11, se puede observar que el pH registrado a la salida del cárcamo de desactivación de cefalosporinas (punto B) es muy bajo comparado con los otros puntos muestreo, esta variación de pH es debida al empleo de ácido sulfúrico concentrado para llevar a cabo dicha desactivación. La verificación del pH en este punto es para comprobar si realmente se tienen las condiciones necesarias para la desactivación de las cefalosporinas. Podemos observar también que el pH del efluente del área de llenado de cefalosporinas (punto A) es neutro y una vez que ha pasado por el cárcamo de neutralización (punto E), la criba (punto I) y hasta el tanque de mezclado (punto K), el agua residual también tiene un pH neutro, el cual es necesario para que los microorganismos empleados en el bioreactor realicen su función.

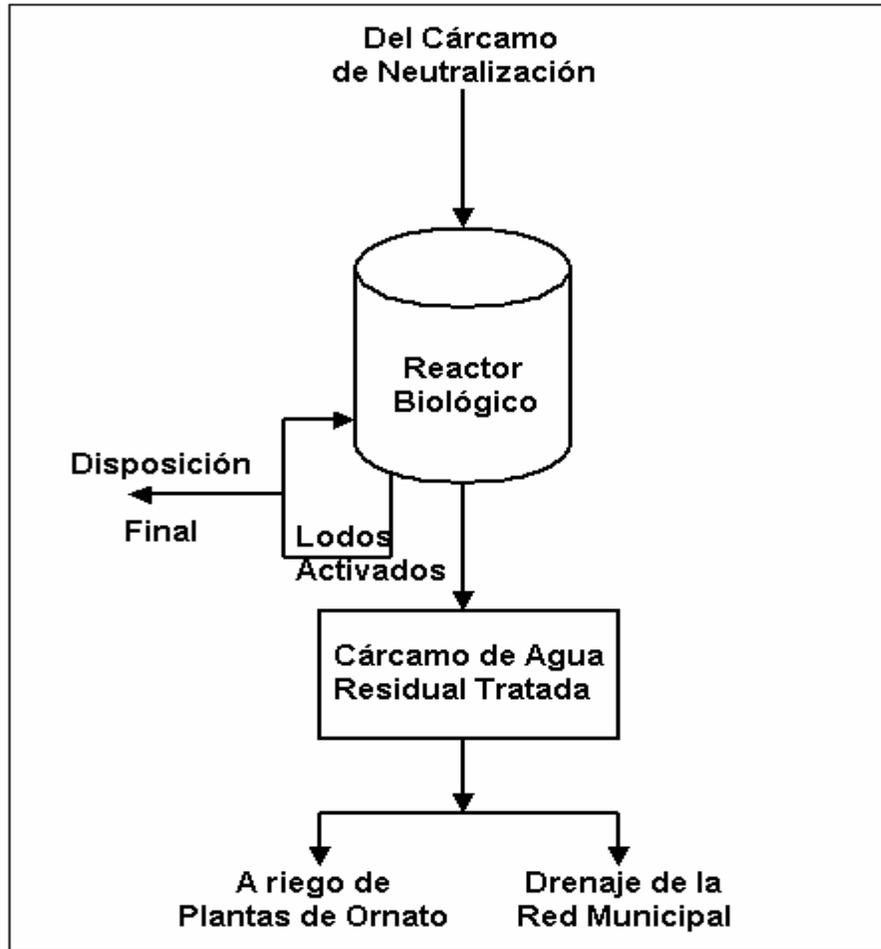


Figura 11. Principales influentes y efluentes del SBR de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa productora de cefalosporinas.

Tabla 8. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.

Punto de muestreo	pH
A	6.4
B	2.8
E	7.6
I	7.0
K	6.9

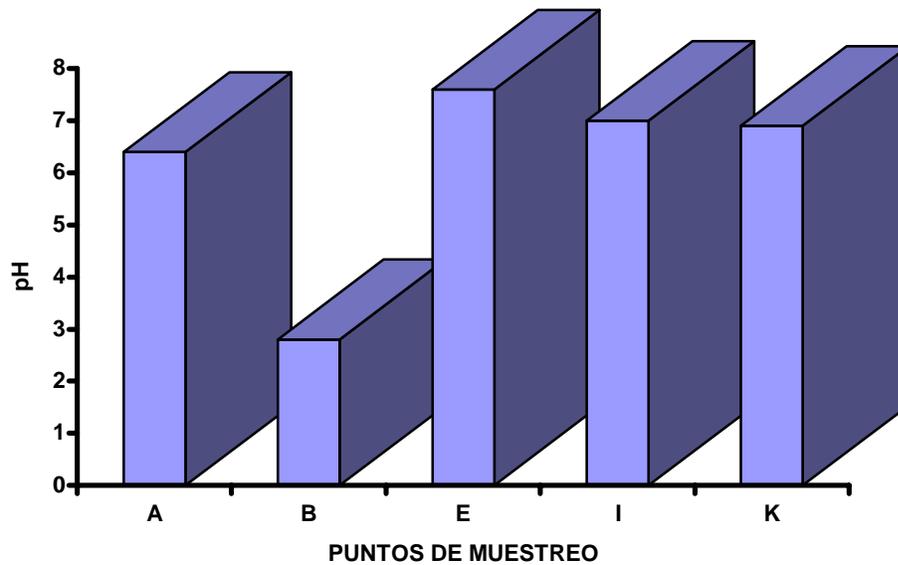


Figura 12. Variación de pH en los puntos de muestreo independientes del tiempo de operación del reactor.

En las tablas 9 y 10 y las figuras 13 y 14 se puede observar que el pH no tuvo una variación significativa a lo largo del proceso, además de que la variación del tiempo de operación del reactor tampoco presentó ningún efecto sobre el valor de pH.

Tabla 9. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas	6 Horas	8 Horas
K	6.89	7.12	6.80
L	6.83	7.02	ND
M	6.75	7.00	ND
N	6.88	7.12	ND
O	7.25	7.11	7.31
P	7.29	7.22	7.34
Q	7.30	7.43	7.38

ND: No determinado

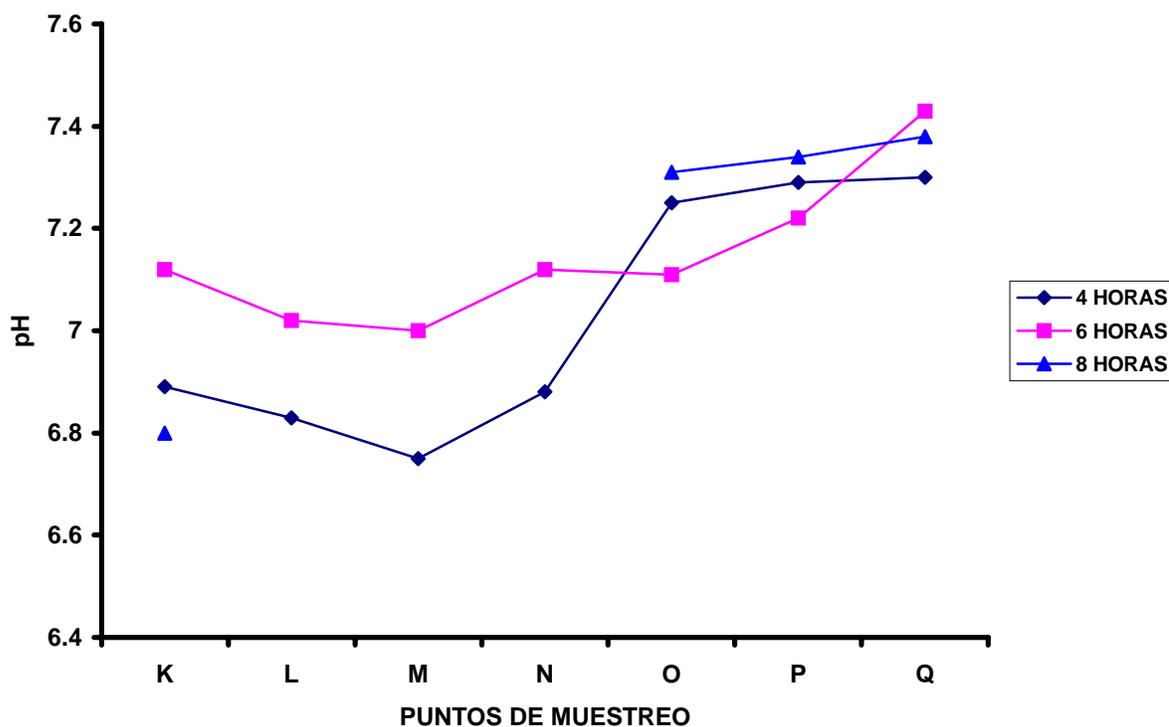


Figura 13. Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 10. Variación de pH durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas	6 Horas	8 Horas
K	6.00	7.00	7.10
L	6.60	7.16	6.70
M	6.60	7.06	7.00
N	7.00	7.13	7.16
O	7.03	7.16	7.36
P	7.03	7.16	6.96
Q	7.03	7.23	6.96

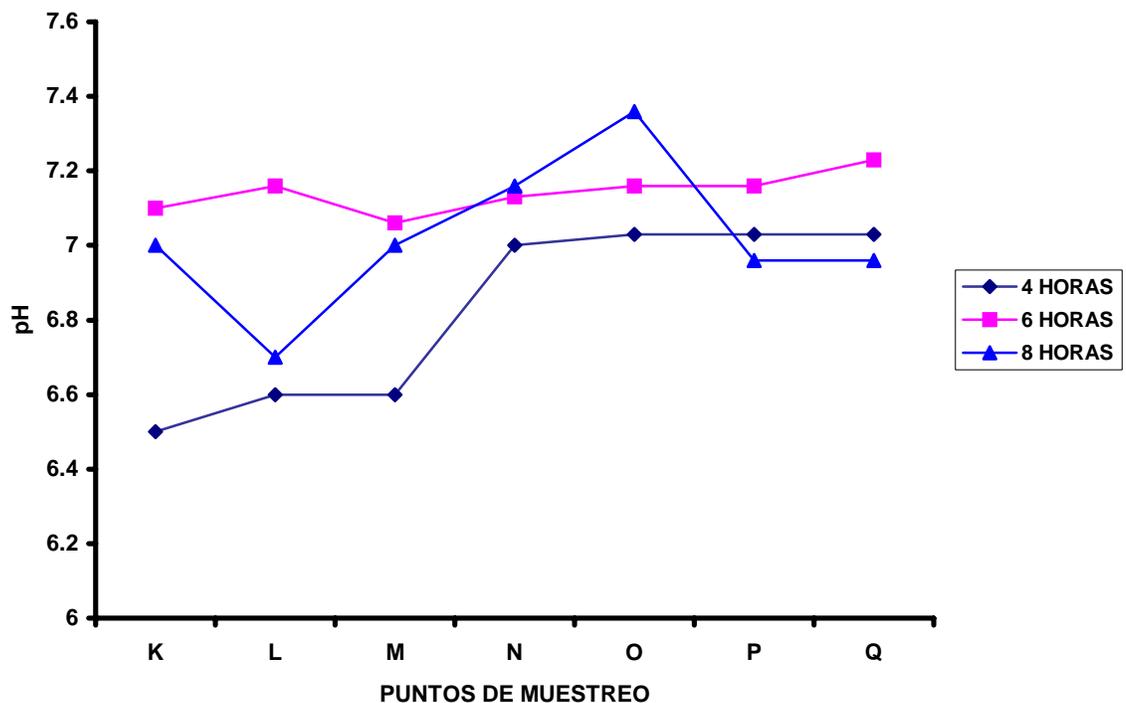


Figura 14. Variación de pH con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

El pH se mantuvo entre 6.5 y 7.0 lo cual sugiere que no hubo acumulación de amonio como en el caso reportado por Ruiz y col. (2003). Los valores de pH encontrados son similares a los valores reportados para plantas de tratamiento de agua residuales municipales entre 6.9 y 8.2 (Hong y col., 2003). Hong y Bhamidimarri reportaron un valor de pH de 7.1 en un reactor biológico, lo cual es similar al valor de pH que se obtuvo en el reactor donde se realizó el presente estudio .

El pH es un parámetro que no se encuentra registrado en la normatividad mexicana; sin embargo, es importante controlarlo ya que de ello depende la sobrevivencia de muchas especies animales y vegetales a nivel microscópico y macroscópico en el medio ambiente. La reglamentación de la EPA marca un pH de 7.0 para aguas tratadas descargadas a alcantarillado (EPA 1995), por lo que el pH de los efluentes tratados en la empresa de estudio, sí cumplen con esta característica.

7.2.1.2 Variación de la concentración de sólidos sedimentables.

En la tabla 11 y la figura 15, se puede observar que los sólidos sedimentables presentes en el agua residual son mínimos a la entrada del bioreactor y que estos se logran remover completamente después del proceso de sedimentación en el bioreactor. Se observó (punto O) que durante las primeras cuatro horas de operación del reactor, se tuvo una remoción de aproximadamente el 30% de los sólidos sedimentables en el agua residual tratada y cuando el tiempo de operación fue modificado a 6 y 8 horas se obtuvo una remoción del 100%. Durante la cloración (punto Q) no se encontró variación, permaneciendo los sólidos sedimentables en 0 mL/min. Estos se encuentran dentro de los límites máximos permisibles establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996.

Tabla 11. Variación de la concentración de sólidos sedimentables durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mL/L)	6 Horas (mL/L)	8 Horas (mL/L)
K	1.57	2.20	1.17
L	ND	ND	ND
M	ND	ND	ND
N	ND	ND	ND
O	0.50	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00
Q	0.00	0.00	0.00

ND: No determinado

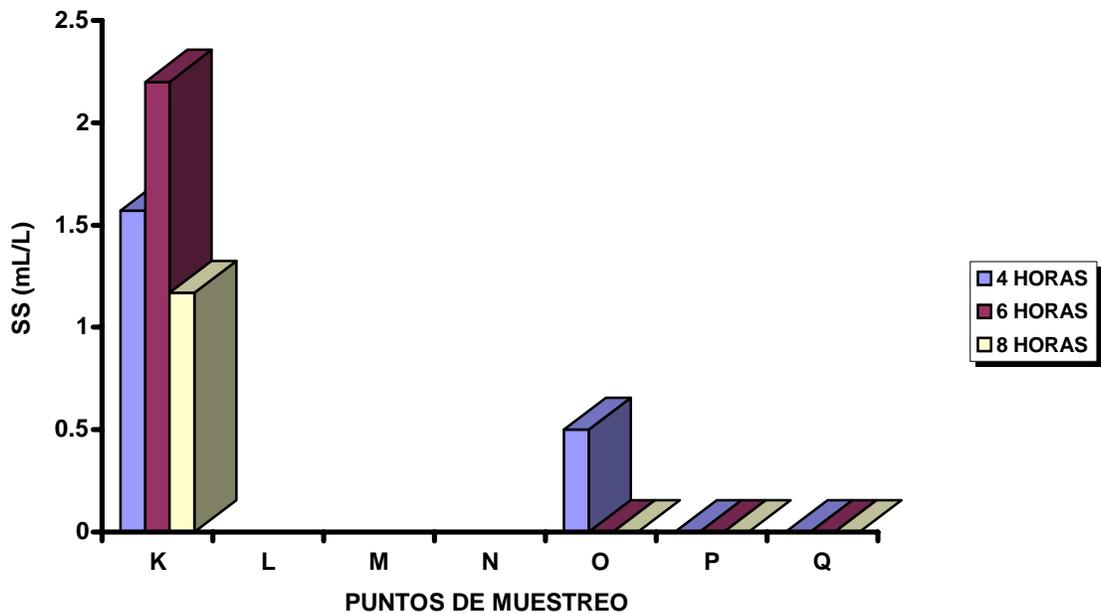


Figura 15. Variación de la concentración de sólidos sedimentables con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

La norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, establece que los límites para sólidos sedimentables en aguas de río y embalses naturales y artificiales debe ser menor a 2.0 mL/L, por lo tanto los valores encontrados en los influentes y efluentes del proceso estudiado nos indican que se encuentran por debajo de los límites establecidos por la norma, ya que a la entrada del tanque mezclador los valores fueron menores a 2.2 mL/L y para el agua tratada el valor encontrado fue menor de 0.5 mL/L. La normatividad establece que los límites máximos permisibles de descarga para aguas residuales a sistemas de alcantarillado es de 5 mL/L, como promedio mensual y como se puede observar en la tabla 8 y la figura 14 nuestros valores son menores al 50% del valor reportado (NOM-002-SEMARNAT-1996). Se puede comprobar por lo tanto que la eficiencia de remoción de sólidos sedimentables fue del 100% y de acuerdo a norma NOM-01-SEMARNAT-1996, estas aguas pueden ser descargadas en cuerpos de aguas naturales.

7.2.1.3 Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales.

En las tablas 12 y 13 y en las figuras 16 y 17, se puede observar que los sólidos suspendidos totales en la descarga de las aguas residuales tratadas está dentro de los límites marcados por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996.

La eficiencia de remoción de los sólidos suspendidos totales fue de un 98%, valor similar al reportado por Hong y col. (2003) y Hong y Bhamidimarri (2003) en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece como límites máximos permisibles para sólidos suspendidos totales en aguas de uso en riego agrícola de 150 a 200 mg/L, para uso público de 75 a 125 mg/L, para protección de vida acuática de 40 a 60 mg/L y en aguas costeras y humedales naturales de 75 a 125 mg/L, como se puede observar los valores encontrados en el agua

residual tratada están muy por debajo de los límites máximos establecidos por la normatividad, por lo que para el caso de sólidos sedimentables y sólidos suspendidos totales, la eficiencia del tratamiento es excelente.

Durante el segundo muestreo pudimos observar que el contenido de sólidos suspendidos totales fue mayor a los obtenidos en el primer muestreo, esto debido probablemente a la producción efectuada durante esos días. La eficiencia de remoción fue de 88, 46 y 57% para las 4, 6 y 8 horas de operación del reactor. Los valores obtenidos durante este muestreo estuvieron por arriba de los límites máximos permisibles indicados en la normatividad correspondiente para aguas de uso en riego agrícola, uso público, protección de vida acuática y aguas costeras de humedales naturales.

Tabla 12. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	153.33	140.00	160.00
L	ND	ND	ND
M	ND	ND	ND
N	ND	ND	ND
O	4.66	5.33	6.66
P	3.33	4.33	4.00
Q	3.00	2.33	4.00

ND: No determinado

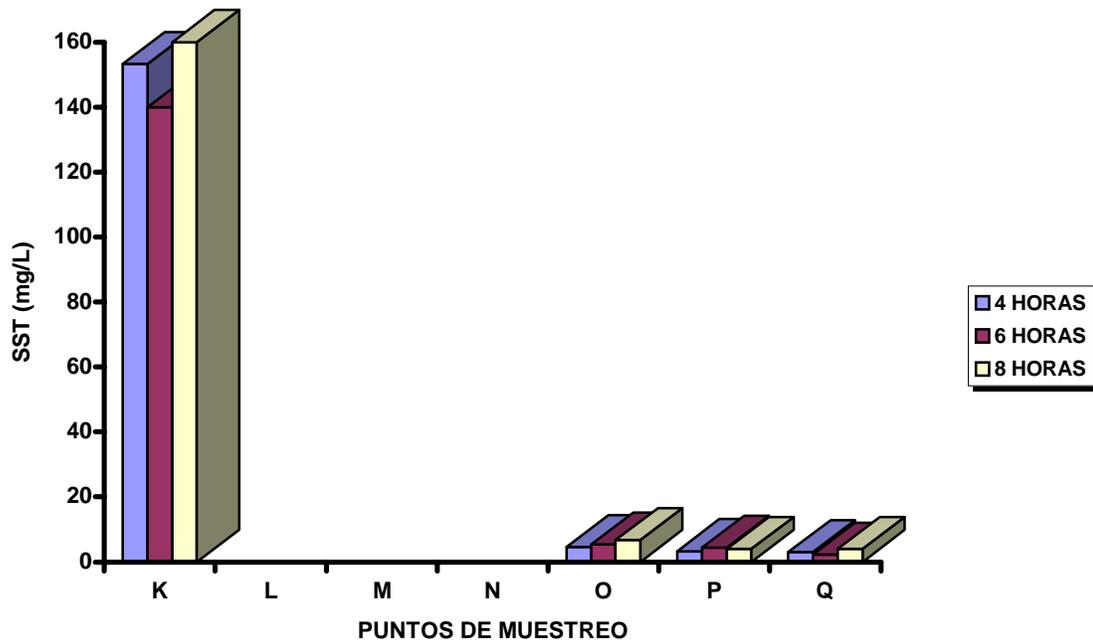


Figura 16. Variación de la concentración del sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 13. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	1052.43	889.15	740.00
L	864.15	708.30	780.33
M	673.66	537.50	779.33
N	690.33	783.33	747.66
O	907.33	856.66	693.33
P	913.00	540.00	715.33
Q	928.86	410.00	426.63

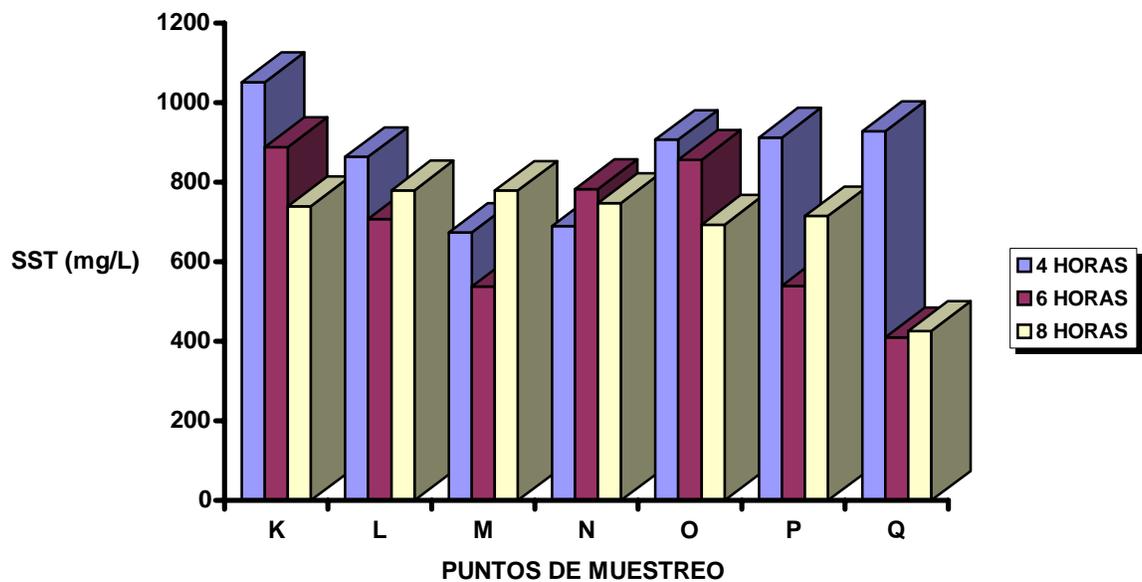


Figura 17. Variación de la concentración de sólidos suspendidos totales con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.4 Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles.

Se observó que la eficiencia de remoción de sólidos suspendido volátiles no se modificó al variar el tiempo de operación del reactor, como se puede observar en la tabla 14 y en la figura 18. Los valores de entrada fueron menores a 110 mg/L y el valor en el agua tratada fue en promedio de 2.3 mg/L, lo cual representa un 98% de remoción. Para otras empresas farmacéuticas, se ha reportado una concentración promedio de sólidos suspendidos volátiles de 30 a 300 mg/L en las aguas residuales sin tratar (Lizama-Bahena y Mijaylova-Nacheva, 1996). Los resultados obtenidos con este análisis nos dan un estimado de la concentración de materia orgánica presente en el agua residual y como se puede observar, la eficiencia de remoción es buena.

Tabla 14. Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	98.33	100.00	110.00
L	ND	ND	ND
M	ND	ND	ND
N	ND	ND	ND
O	3.33	2.33	5.00
P	2.33	4.66	4.33
Q	2.33	2.33	2.33

ND: No determinado

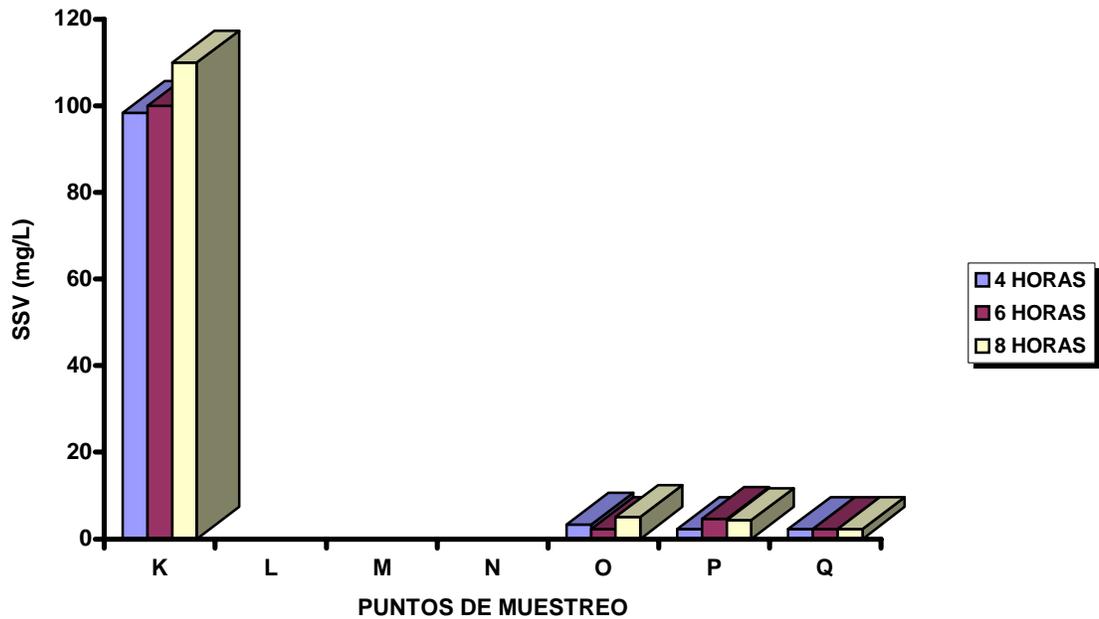


Figura 18. Variación de la concentración de sólidos suspendidos volátiles con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes sitios de muestreo.

7.2.1.5 Variación de la conductividad.

En las tablas 15 y 16 y en las figuras 19 y 20, podemos observar que la conductividad se mantuvo prácticamente constante desde la entrada del agua residual al tanque mezclador hasta la salida del agua residual tratada. Los valores encontrados en la planta de tratamiento van de 1.08 a 3.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de 900 a 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La variación de la conductividad en cada uno de los muestreos se debió al ciclo de operación de la planta, presentándose un valor de conductividad mayor cuando se llevaba a cabo la regeneración de las resinas intercambiadoras de iones empleadas para el suministro de agua desionizada al área de producción.

La conductividad no es un parámetro que se encuentre en la normatividad mexicana vigente; sin embargo, ésta nos permite determinar de

manera indirecta el contenido de sales presentes en los influentes y efluentes procedentes de los diferentes sitios de muestro en el tren de tratamiento. En un trabajo reportado para una planta farmoquímica (Ortiz-Luna, 1996) se puede observar que la conductividad se encuentra en un límite de 400 a 5200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y que ésta varía en función del área de la cual procede la descarga, al igual que en nuestro caso ésta depende del proceso efectuado por día.

Como se puede observar el tiempo de operación del reactor biológico, no tiene ningún efecto sobre la conductividad del agua tratada. Sin embargo, es un parámetro útil que sirve como indicador para tener un control en el funcionamiento de las resinas de intercambio iónico y de la variación de material iónico en el agua residual tratada.

Tabla 15. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	6 Horas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	8 Horas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
K	1409.66	1483.50	950.33
L	ND	ND	ND
M	ND	ND	ND
N	ND	ND	ND
O	1013.00	1222.00	1571.00
P	ND	ND	1877.00
Q	1654.33	1470.00	1638.00

ND: No determinado

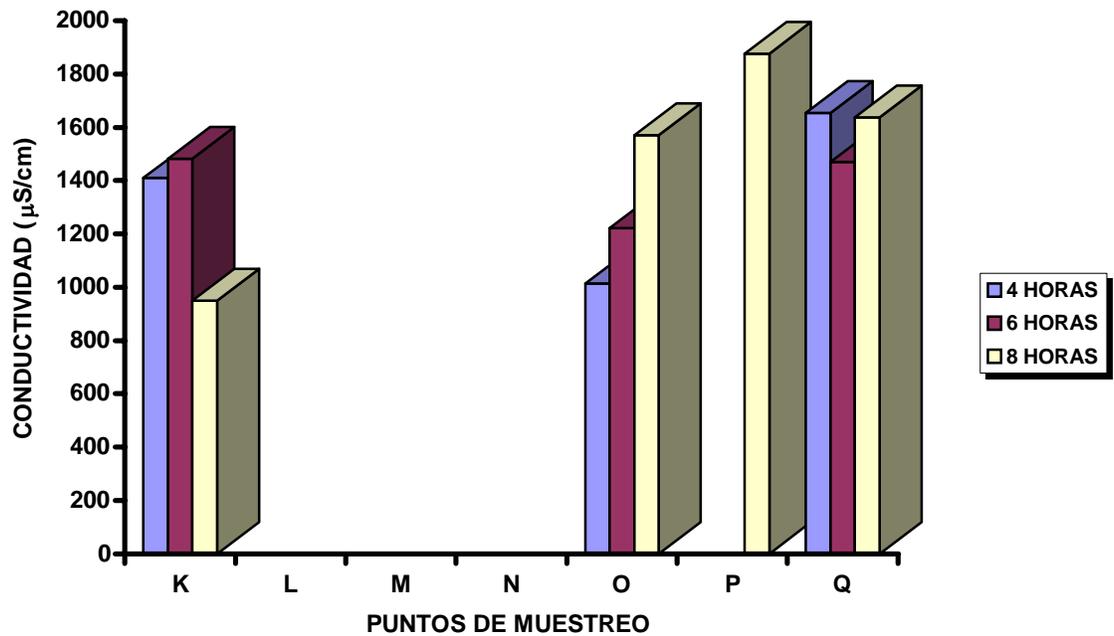


Figura 19. Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes sitios de muestreo.

Tabla 16. Variación de la conductividad durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas ($\mu\text{S/cm}$)	6 Horas ($\mu\text{S/cm}$)	8 Horas ($\mu\text{S/cm}$)
K	1.99	2.68	2.04
L	1.85	2.26	1.76
M	2.01	2.99	1.79
N	1.62	1.86	2.97
O	1.93	2.66	2.39
P	2.00	3.09	3.08
Q	2.83	1.91	3.15

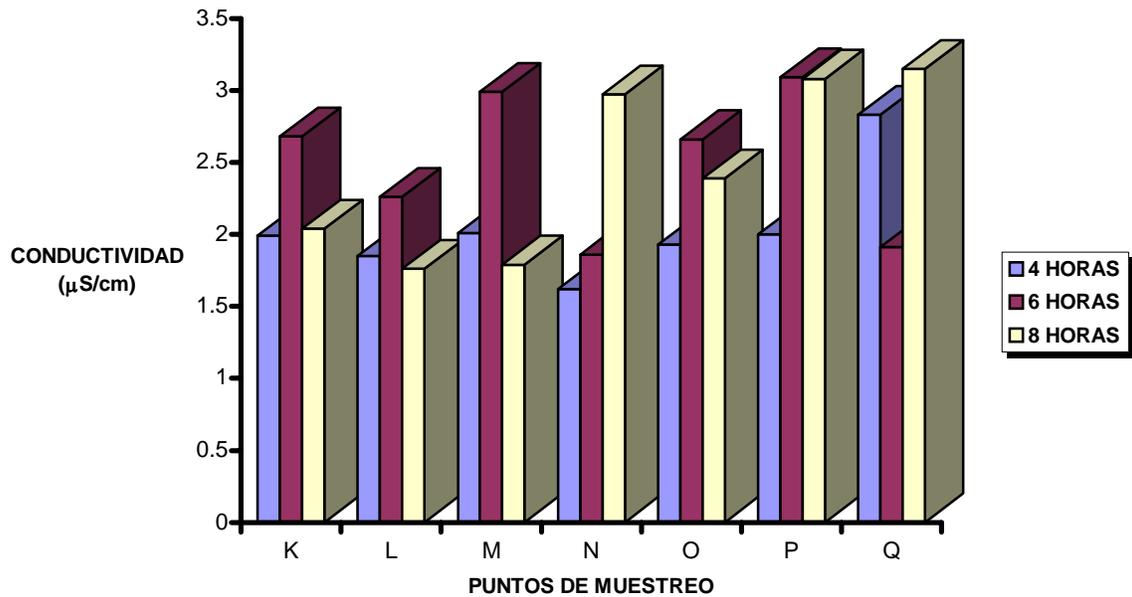


Figura 20. Variación de la conductividad con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes sitios de muestreo

7.2.1.6 Variación de la concentración de cloruros.

En los resultados que se muestran en la tabla 17 y en la figura 21 se puede observar que la concentración de cloruros se mantuvo prácticamente constante a lo largo del proceso de tratamiento, encontrándose valores de 196 a 291 mg de cloruros/L.

Los cloruros no se encuentran en la normatividad mexicana vigente, sin embargo, éste es un dato importante para poder evaluar y eliminar las interferencias que éstos presentan durante el análisis de la demanda química de oxígeno. El uso de esta agua tratada para fines de riego de plantas de ornato o forestal, no representa ningún riesgo para las mismas, debido a que la concentración se encuentra por debajo de los límites establecidos para agua potable (250 mg/L) (NOM-127-SSA1-1994). En una industria

farmoquímica mexicana (Ortiz-Luna, 1996) se reportó un límite de concentraciones de cloruros de 39 a 1550 mg/L.

Aún cuando este parámetro no está normado, es importante darle seguimiento, debido a que se ha reportado que el agua con alto contenido de cloruros puede ocasionar corrosión en tuberías, debido a que el ión cloruro es muy pequeño y puede penetrar la capa protectora en la interfase óxido-metal y reaccionar con el hierro estructural (Rigola Lapeña, 1989).

Tabla 17. Variación de la concentración de cloruros durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	275.06	240.09	198.30
L	226.06	196.08	225.74
M	252.55	261.04	212.07
N	231.37	266.10	206.69
O	226.74	229.06	217.07
P	286.35	234.43	253.09
Q	291.53	244.68	260.75

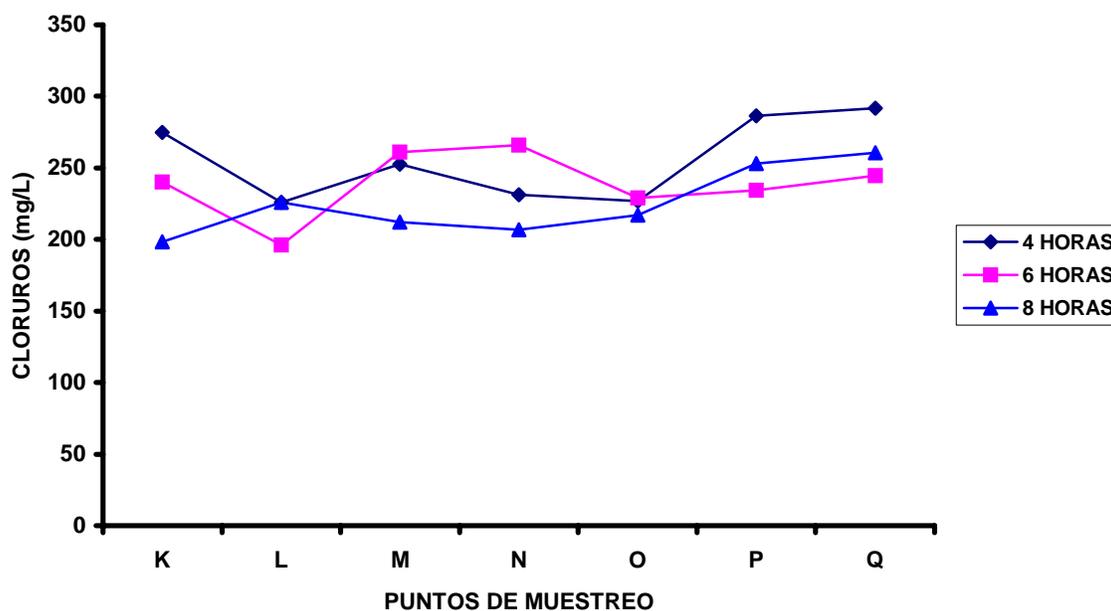


Figura 21. Variación de la concentración de cloruros con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes sitios de muestreo.

7.2.1.7 Variación de la dureza (expresada como mg de CaCO_3/L).

En la tabla 18 y en la figura 22 podemos observar una remoción de dureza de 98% a los diferentes tiempos de muestreo, los valores de dureza encontrados son atribuibles a la adición de cal durante el proceso para la formación de flóculos los cuales permiten un menor tiempo de sedimentación de los sólidos.

La normatividad mexicana en materia de agua residual, no considera a la dureza como un parámetro el cual se deba controlar. Los valores de dureza presente en el agua residual y el agua residual tratada se encuentran al doble y hasta 12 veces por arriba del valor permitido en la norma de agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-1994).

La determinación de la dureza es de gran importancia desde el punto de vista de ingeniería, ya que la presencia de sales disueltas de calcio y magnesio ocasiona el incrustamiento y/o taponamiento de tuberías (Rigola

Lapeña, 1989), de acuerdo a los valores encontrados en la planta de tratamiento podemos observar que el agua descargada por la empresa es considerada como agua muy dura (más de 300 mg de CaCO_3/L) (Kiely, 1999), por lo que no se recomienda usarla como agua de servicio o en tareas de enfriamiento.

Tabla 18. Variación de la dureza durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	8000	9000	2750
L	6750	4250	4500
M	4750	4750	3250
N	4500	4000	4250
O	4600	4750	3250
P	4800	5750	4750
Q	5200	6250	1250

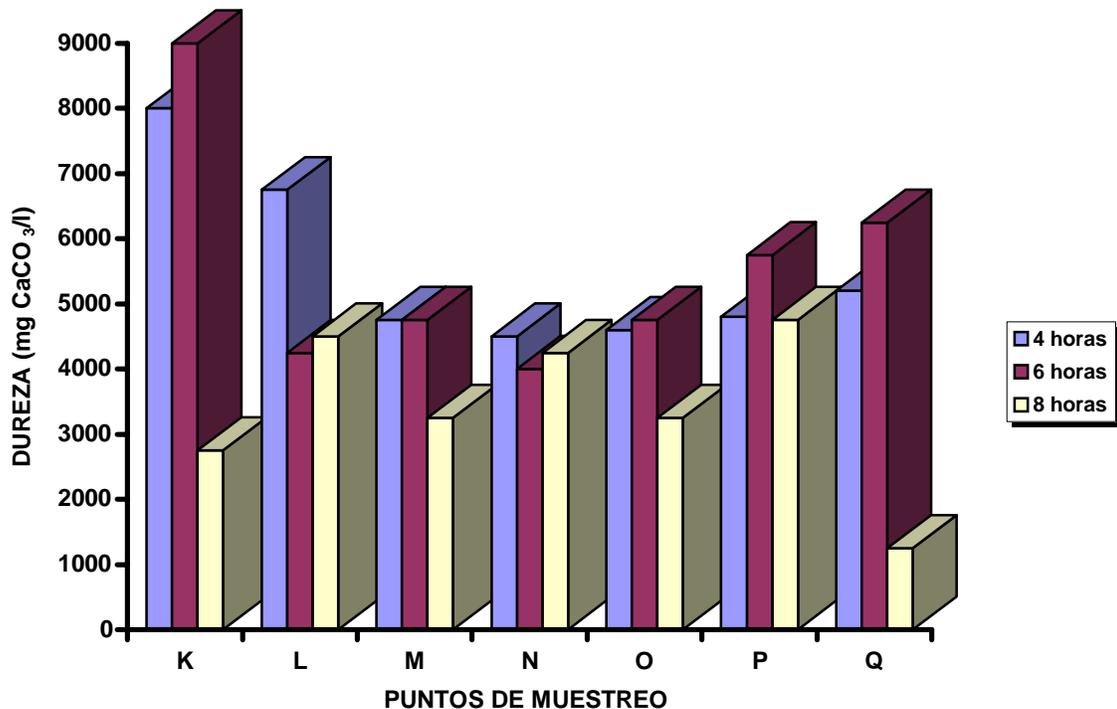


Figura 22. Variación de la dureza con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes sitios de muestreo.

7.2.1.8 Eficiencia de remoción de demanda química de oxígeno (DQO)

En la tabla 19 y en la figura 23, podemos observar que la eficiencia de remoción de DQO durante el primer muestreo fue de 94%, 95% y 78% para las 4, 6 y 8 horas de operación del reactor, correspondiente a una concentración de 450.16 mg/L y 28.5 mg/L, 312.36 mg/L y 14.32 mg/L y 294.13 mg/L y 63.84 mg/L en el tanque mezclador y a la salida de agua tratada respectivamente.

Durante el segundo muestreo se pudo observar una variación significativa de la eficiencia de remoción de DQO del reactor, siendo ésta de 15% (272 mg/L y 230.67 mg/L), 52% (402.66 mg/L y 286 mg/l) y 29% (523 mg/L y 253.33 mg/L) para las 4, 6 y 8 horas de operación respectivamente, como se

muestra en la tabla 20 y la figura 24. Esta variación se tuvo debido a que el día anterior a la realización del muestreo se presentó una gran precipitación pluvial, lo cual modificó completamente las condiciones de operación del mismo. Debido a esta variación fue necesario realizar un tercer muestreo en el cual se pudo observar que la eficiencia de remoción de DQO fue de 94% (423.33 mg/L y 24.5 mg/L), 96% (218 mg/L y 20 mg/L) y 97% (389.33 mg/L y 10 mg/L) para las 4, 6 y 8 horas de operación respectivamente. Como se puede observar la eficiencia de remoción se vio afectada por las precipitaciones pluviales, ya que éstas modifican considerablemente las condiciones en el bioreactor.

Se ha reportado un 70 % de remoción de DQO para aguas residuales de una industria farmacéutica empleando un tratamiento anaerobio (Lizama-Bahena y Mijaylova-Nacheva, 1996) y de un 95 % de acuerdo a Ortiz-Luna, (1996), usando un tratamiento aerobio. Por lo que se puede decir que la remoción de DQO es eficiente en el caso estudiado.

Considerando los valores de DQO encontrados, la carga de materia orgánica es baja con respecto a otros procesos mencionados en la literatura, por ejemplo Chimenos y col. (2003), mencionan un valor de DQO de 10205 mg/L en aguas residuales de una empresa de colorantes naturales; lo cual es debido a la misma composición de las aguas residuales de la empresa farmacéutica, y por lo tanto la carga orgánica es más fácil de remover en el reactor biológico.

Como se pudo observar las remociones de DQO se llevan a cabo eficientemente a 4 y 6 horas de operación (95%), sin embargo a las 8 horas de operación esta eficiencia disminuyó en un 15 %, esta disminución pudo ser debida a la muerte de los microorganismos a ese tiempo de operación y a su reincorporación como materia orgánica, incrementando la concentración de materia orgánica en el medio.

Tabla 19. Variación de DQO durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	450.16	312.36	294.13
L	109.39	105.23	145.10
M	95.92	96.17	125.56
N	75.29	84.70	84.90
O	46.29	100.72	90.12
P	ND	ND	ND
Q	28.50	14.32	63.84

ND: No determinado

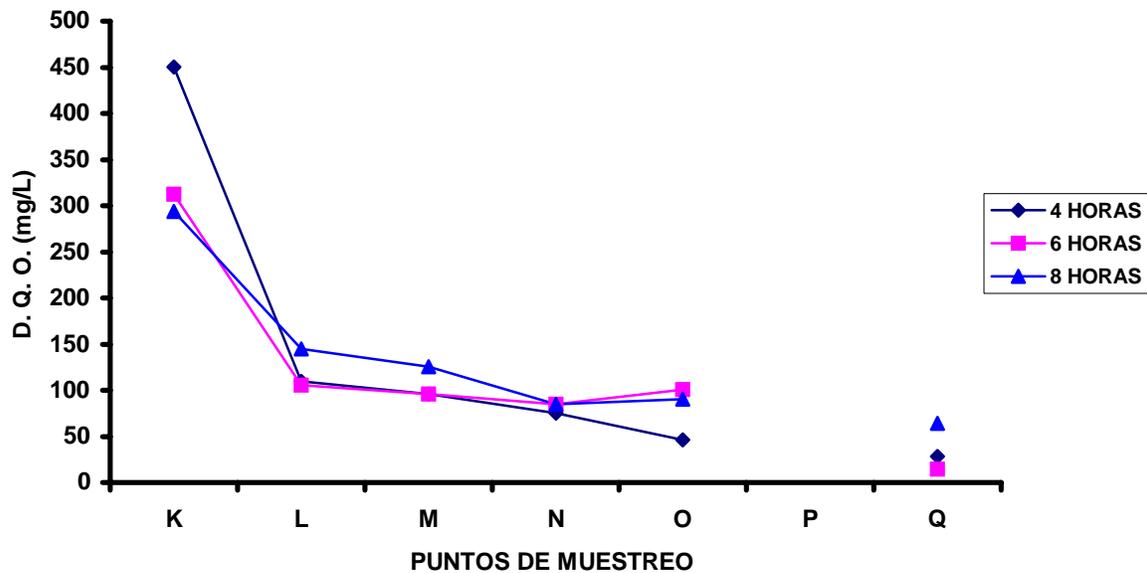


Figura 23. Eficiencia de remoción de DQO con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 20. Variación de DQO durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	272.00	523.33	402.66
L	568.00	266.66	322.67
M	526.66	441.33	334.66
N	640.00	658.67	513.33
O	508.00	520.00	353.33
P	542.66	462.66	298.66
Q	230.67	253.33	286.00

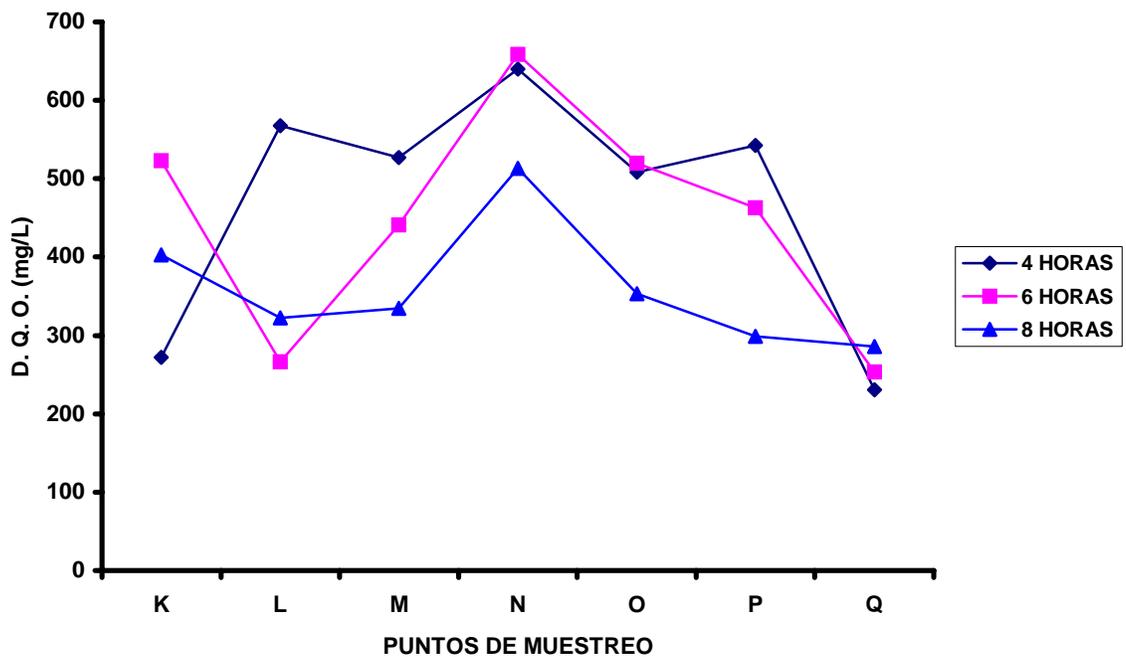


Figura 24. Eficiencia de remoción de DQO con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.9 Eficiencia de remoción de demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

Los resultados de DBO presentaron una alta variabilidad lo cual refleja que la carga de materia orgánica fue variable, como se puede observar en la tabla 21 y en la figura 25; cabe aclarar que las diferencias de materia orgánica en las descargas en esta empresa dependen de las actividades laborales por día. Considerando lo anterior se encontraron valores de DBO en el tanque de mezclado de 50 mg/L para un día, hasta de 255 mg/L para otro día de muestreo. Se debe recordar que algunas veces la planta sólo opera como empaquetadora de fármaco y en estos periodos las descarga de materia orgánica es muy baja, siendo la principal aportación el agua de servicios. Cuando las principales actividades son la formulación de fármacos se tiene un incremento apreciable de la carga orgánica, reflejándose en el valor de DBO. Como se puede observar el valor de DBO encontrado a la salida del filtro multicapa también presenta una variación significativa entre los diferentes días de muestreo; sin embargo, se puede notar que la remoción de DBO para la mayoría de los muestreos fue de un 50% y en aquellos casos en los que la remoción fue muy baja, se puede atribuir ésta a que las condiciones de operación no fueron las mismas, debido al derrame del bioreactor durante una precipitación pluvial excesiva. Los valores de DBO reportados a la salida del bioreactor se encuentran dentro de los límites establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece como máximo un promedio mensual de 150 mg/L y un promedio diario de 200 mg/L. Con respecto a la NOM-003-SEMARNAT-1997, encontramos que los valores reportados para la descarga estuvieron por arriba de los límites establecidos para el reuso de servicios al público con contacto directo (20 mg/L) y contacto indirecto u ocasional (30 mg/L).

Algunos autores reportan para los influentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales valores de DBO hasta de 270.86 mg/L

(Houng y Bhamidimarri, 2003), en algunas empresas farmacéuticas mexicanas se han reportado valores de DBO a la entrada del proceso de hasta 100 mg/L cuando la carga orgánica es baja (aguas residuales de servicios) y valores hasta de 15000 mg/L cuando la carga orgánica procede del área de fabricación de cremas, este caso en particular se presentó en una industria farmoquímica (Sanofi) de una producción elevada, y considerando que la empresa farmacéutica del presente estudio es mediana y las aguas residuales generadas son el 10% de las aguas residuales de Sanofi (Ortiz Luna, 1996); nunca se tuvieron valores de DBO tan altos como los de SANOFI pero la eficiencia de remoción si fue similar.

Tabla 21. Variación de DBO durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	138.75	255.00	97.50
L	105.00	127.50	150.00
M	127.50	127.50	71.25
N	108.75	105.00	60.00
O	120.00	127.50	72.50
P	165.00	142.50	90.00
Q	165.00	123.75	85.00

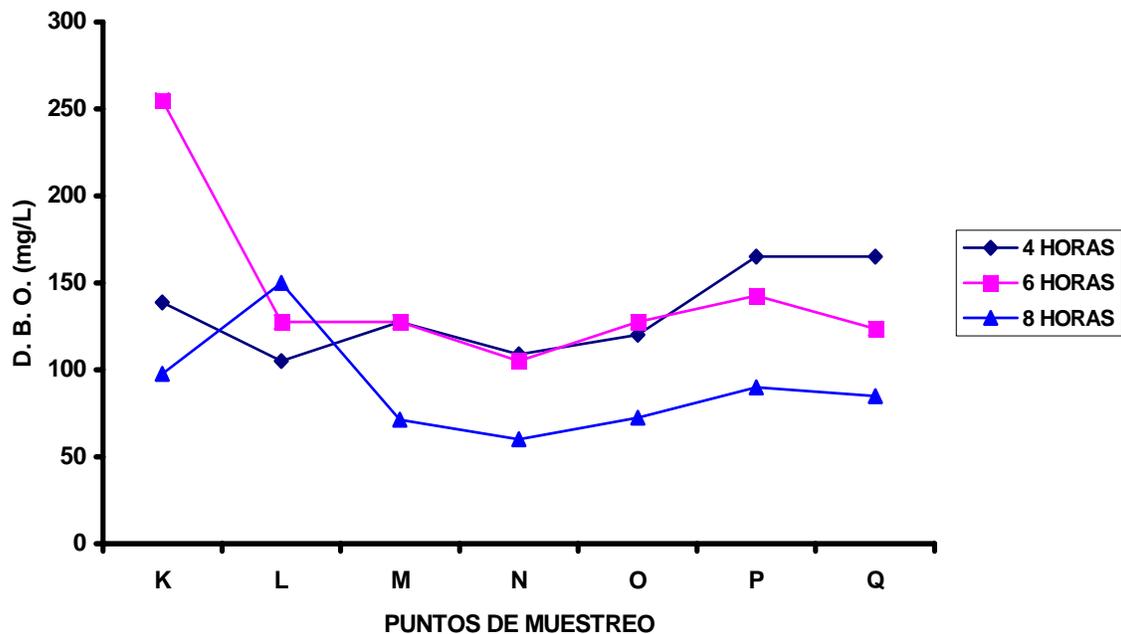


Figura 25. Eficiencia de remoción de DBO con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.10 Variación de la concentración de fosfatos.

En las tablas 22 y 23 y en la figuras 26 y 27 se puede observar de forma general que no se tiene remoción de fosfatos con este tipo de tratamiento. Se sugiere para mejorar el proceso, específicamente en este punto, el uso de sales de magnesio para precipitarlos como estruvita " $MgNH_4PO_4$ ", siendo éste un método reportado como eficiente en la eliminación de fosfatos en una planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa productora de ácido carmínico (Chimenos y col., 2003).

Es notorio un incremento de fosfatos durante el llenado anóxico y el llenado con aireación, debido a que en este tipo de reactor existe una carga de biosólidos y por lo tanto una concentración de fosfatos remanente.

La normatividad mexicana en la NOM-001-SEMARNAT-1996, establece como límites máximos permisibles para uso de riego agrícola una concentración en un límite de 20 a 30 mg/L de fosfatos, encontrándose el agua residual tratada en el límite superior. Algunos autores han reportado valores de 4 a 9 mg/L en una planta de tratamiento anaerobia (Lizama-Bahena y Mijaylova-Nacheva, 1996) y hasta 3490 mg/L en una planta de tratamiento de aguas residuales de colorantes de origen natural (Chimenos y col., 2003). Los valores de fosfatos reportados para una empresa farmoquímica varían desde 10 has 70 mg/L y en nuestro caso se obtuvieron valores desde 10 hasta 110 mg/L. Como se puede observar los valores de fosfatos varían de acuerdo al tipo de empresa y los productos elaborados y desechados en la aguas residuales.

Este parámetro es importante debido a que puede ser crítico en la eutroficación de las aguas superficiales, si es que las descargas son a cuerpos de agua, y si las descargas son en suelo (riego) contribuye a incrementar la alcalinidad formando fácilmente sales de fosfato cálcico (Rigola Lapeña, 1989).

Tabla 22. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	61.85	109.86	109.59
L	82.85	101.88	95.83
M	75.48	104.16	98.02
N	65.60	89.09	86.48
O	78.72	76.65	94.22
P	54.13	82.16	93.16
Q	78.17	111.67	95.47

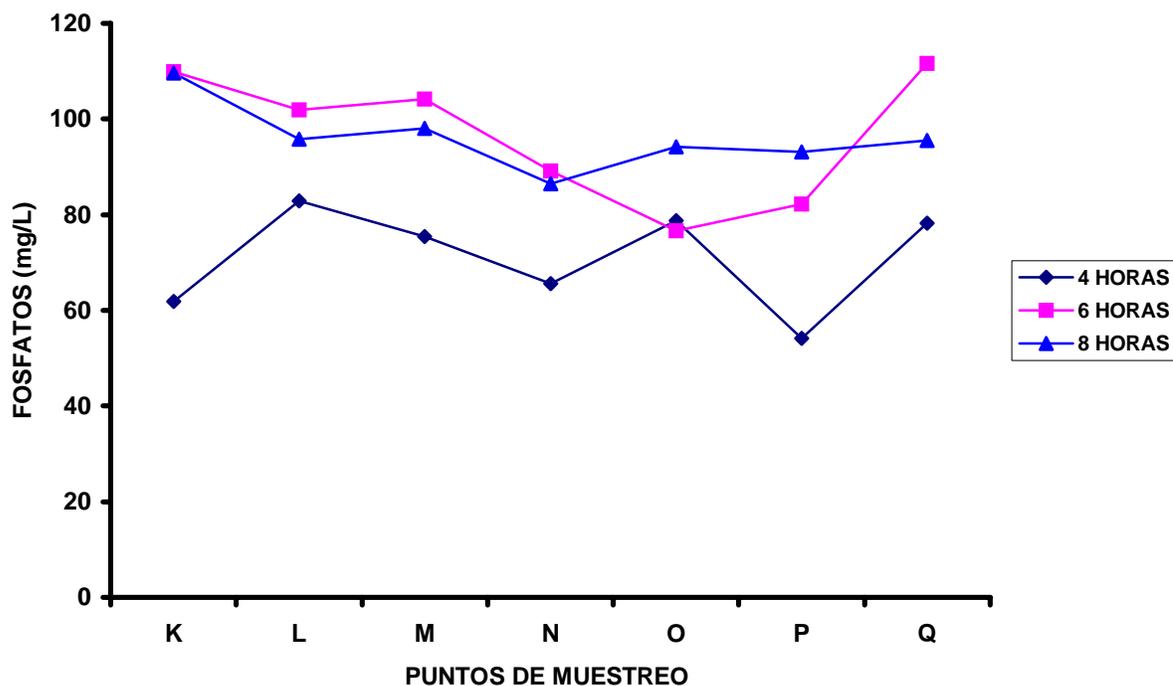


Figura 26. Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 23. Variación de la concentración de fosfatos durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	22.40	32.94	43.73
L	28.82	74.49	37.39
M	27.38	72.86	49.18
N	19.43	67.49	36.47
O	ND	ND	ND
P	ND	ND	ND
Q	ND	ND	ND

ND: No determinado

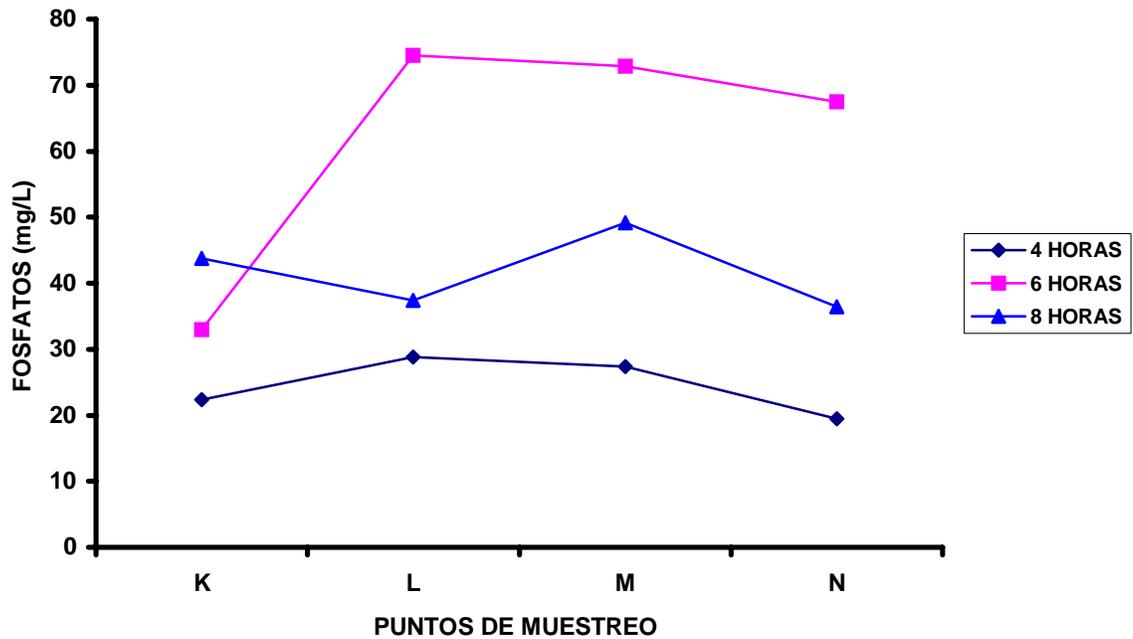


Figura 27. Variación de la concentración de fosfatos con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.11 Variación de la concentración de nitrógeno total.

En la tabla 24 y la figura 28 podemos observar que no hubo diferencias significativas entre los tiempos de operación, para la remoción de nitrógeno total. En todos los casos se obtuvo un 70% de eficiencia de remoción. La mayor proporción de este contaminante se precipita junto con los lodos residuales. La NOM-001-SEMARNAT-1996, establece como límite máximo permisible en aguas residuales descargadas en ríos, un valor de 40 mg/L. Por lo tanto, las aguas tratadas en esta planta de tratamiento cumplen con la normatividad, ya que las concentraciones encontradas representan el 15% del valor marcado por la norma.

En empresas farmoquímicas manejan concentraciones de 1600 a 4500 mg/L en el influente (Lizama-Bahena y Mijoylova-Nacheva, 1996) y de 1.0 y 50 mg/L de nitrógeno total (Ortiz-Luna, 1996) y para el caso de estudio se manejaron valores entre 20 y 27 mg/L para la entrada y entre 5 y 8 mg/L para la salida del proceso.

Tabla 24. Variación de la concentración de nitrógeno total durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	27.06	27.44	22.21
L	ND	ND	ND
M	ND	ND	ND
N	ND	ND	ND
O	8.96	6.72	ND
P	ND	ND	ND
Q	7.65	5.79	6.53

ND: No determinado

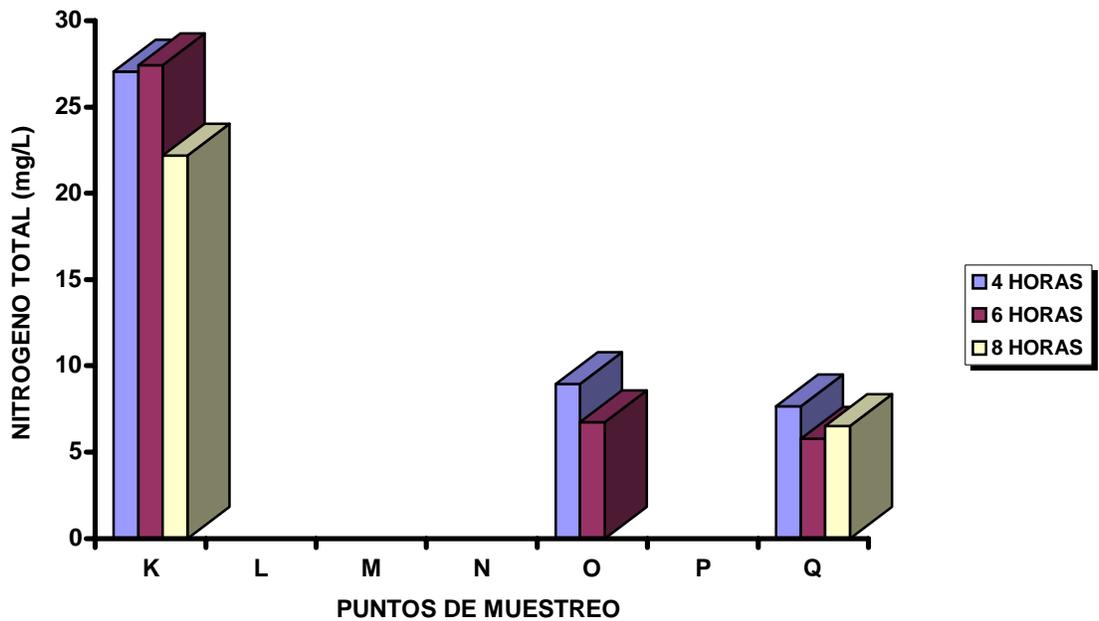


Figura 28. Variación de la concentración de nitrógeno total con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.12 Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal.

En las tablas 25 y 26 y las figuras 29 y 30 podemos observar que no hubo una remoción de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento de las aguas residuales. Se observó un ligero incremento en la concentración de nitrógeno amoniacal en el reactor biológico, debido a los procesos de nitrificación llevados a cabo por los microorganismos. La variación de los valores reportados son debidos a las actividades realizadas en la empresa al momento del muestreo.

La normatividad mexicana no establece límites máximos permisibles para este parámetro. Sin embargo, algunos autores reportan de 1000 a 2400 mg/L en tratamientos anaerobios (Lizama-Bahena y Mijoylova-Nacheva, 1996) y de 2320 mg/L en tratamientos aerobio (Chimenos y col, 2003) como

se puede apreciar los valores que se obtuvieron en este caso son 1000 veces más pequeños que los valores de las empresas reportadas por los autores citados. Lo cual es indicativo de que la mayor proporción de este compuesto se encuentra en la fracción de los lodos activados. En general se puede decir que el tiempo de operación no tuvo efecto sobre la remoción de nitrógeno amoniacal.

Tabla 25. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	ND	ND	ND
L	0.52	0.58	0.65
M	0.76	0.48	0.76
N	0.55	0.33	0.41
O	ND	ND	ND
P	ND	ND	ND
Q	0.41	0.54	0.52

ND: No determinado

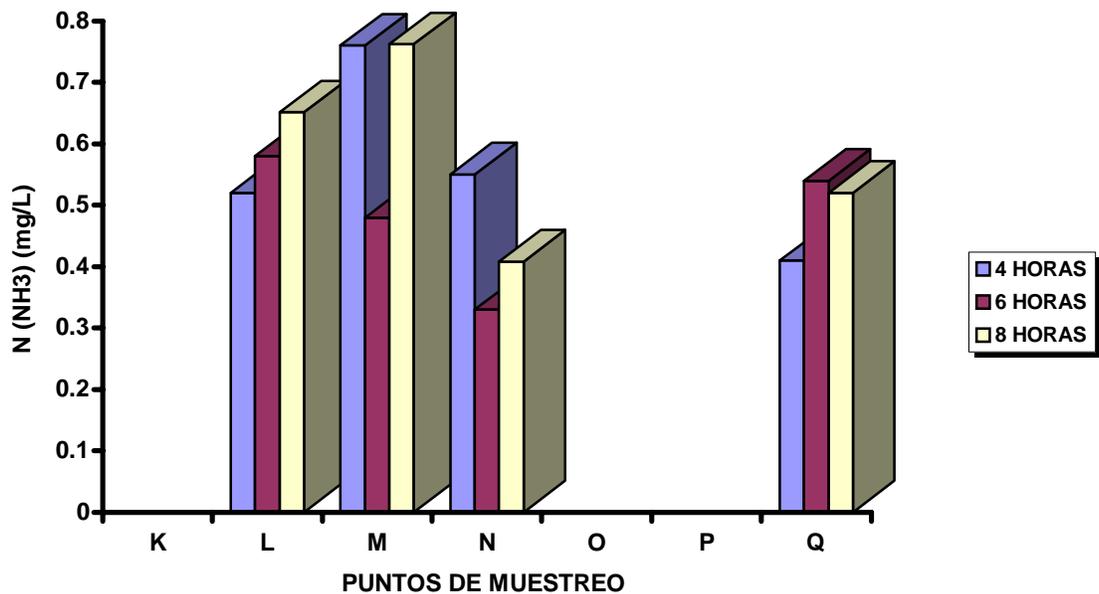


Figura 29. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 26. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
K	ND	ND	ND
L	1.92	2.05	1.84
M	1.73	1.57	1.43
N	0.43	0.4	0.70
O	ND	ND	8.36
P	ND	ND	ND
Q	0.2	0.2	ND

ND: No determinado

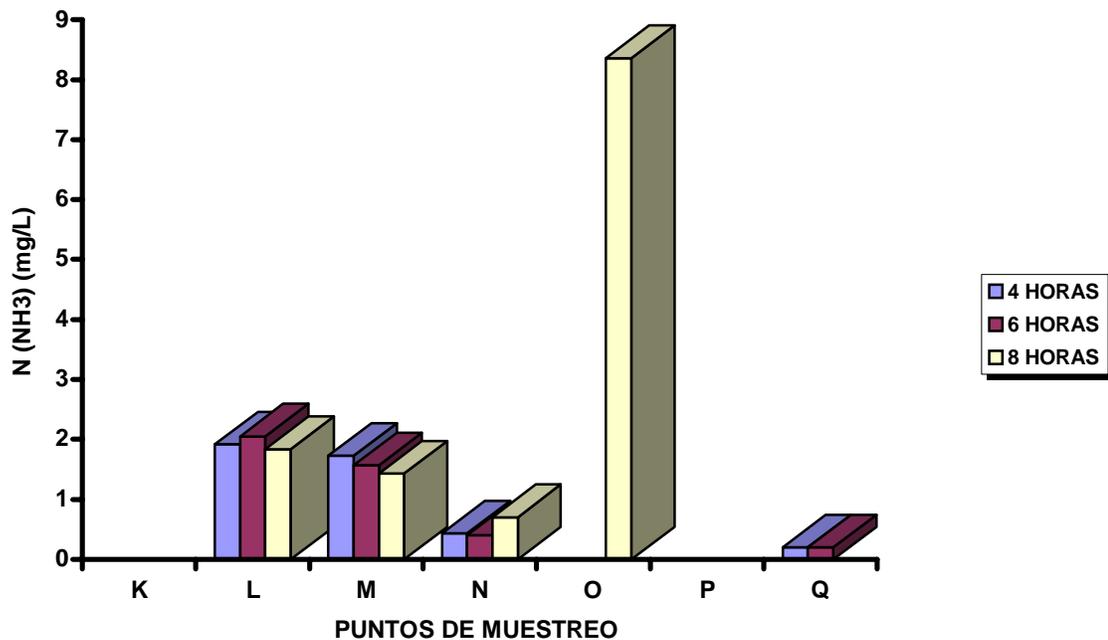


Figura 30. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacal con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.13 Variación de la concentración de cloro residual.

En las tablas 27 y 28 y las figuras 31 y 32 podemos observar que la concentración de cloro residual libre varía en un intervalo de 0.6 a 1.8 mg/L, aun cuando no existe normatividad para este parámetro en aguas residuales tratadas, si tomamos como referencia la norma NOM-127-SSA1-1994, ésta marca un límite permisible de 0.2 a 1.5 mg/L de cloro residual libre para aguas potables y la NOM-041-SSA1-1993 nos marca una concentración máxima permisible de 0.1 mg/L en aguas purificadas envasadas, por lo tanto, podemos decir que las concentraciones de cloro residual libre en las aguas tratadas tienen una concentración que no afectaría a la salud, y

considerando que estas aguas serán utilizadas para riego, se puede presuponer que las plantas no se verán afectadas por el contenido de cloro.

Tabla 27. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
O	ND	ND	ND
P	1.87	0.72	1.37
Q	1.82	0.65	0.90

ND: No determinado

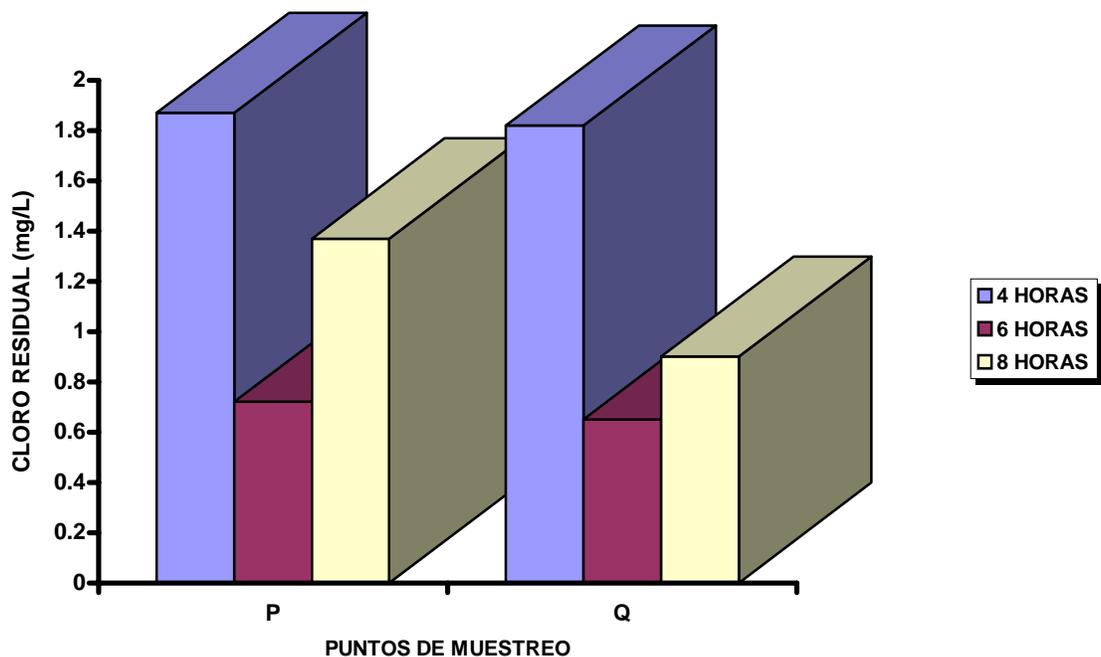


Figura 31. Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 28. Variación de la concentración de cloro residual durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (mg/L)	6 Horas (mg/L)	8 Horas (mg/L)
O	0.953	1.093	1.044
P	1.091	1.247	1.241
Q	1.112	1.475	1.249

ND: No determinado

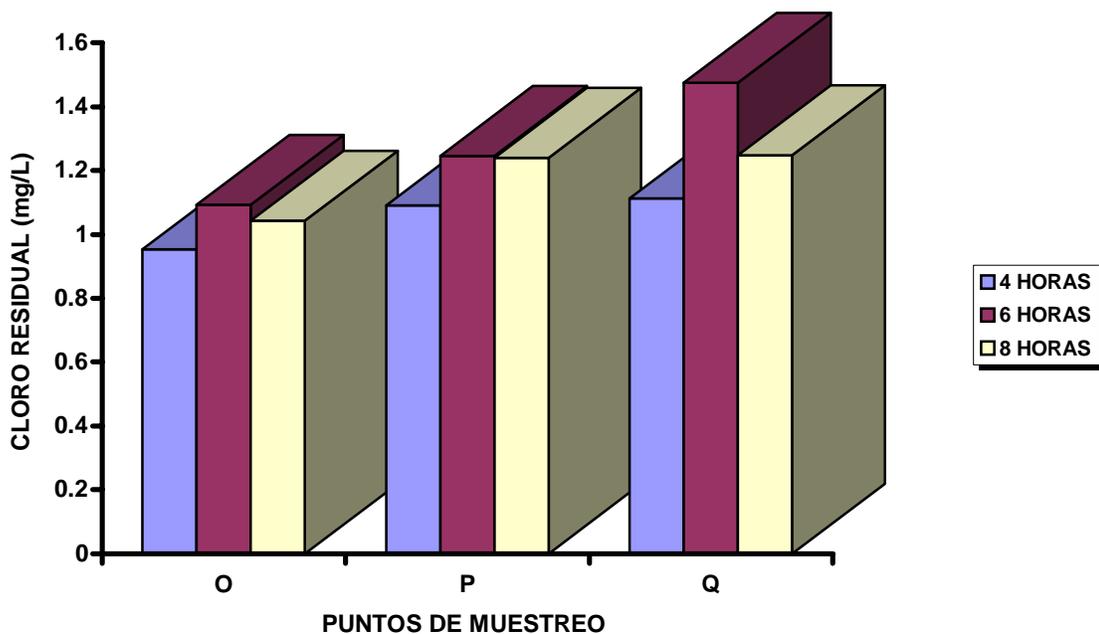


Figura 32. Variación de la concentración de cloro residual con respecto al tiempo de operación del reactor en los diferentes puntos de muestreo.

7.2.1.14 Variación de la concentración de coliformes totales y fecales.

El tratamiento fue efectivo para la eliminación de coliformes totales y fecales, estos por su densidad se sedimentan junto con los lodos; sin embargo, podemos observar en las tablas 29 y 30 que antes de la cloración se tiene un 18% de coliformes totales y fecales que aún permanecen en el agua residual tratada y una vez que ha sido clorada se logra la eliminación total de los coliformes. Se puede decir que el tratamiento realizado en esta empresa es eficiente para remover microorganismos patógenos en el agua residual tratada.

La NOM-003-SEMARNAT-1997, establece como límites máximos permisibles para aguas residuales tratadas que serán reutilizadas para servicios al público con contacto directo, un valor de 240 NMP/100 mL y para el caso de uso indirecto, se maneja un valor de 1000 NMP/100 mL, como se puede ver en las tablas 26 y 27 las aguas residuales tratadas en este proceso cumplen con esta normatividad en su límite más bajo, y no representa ningún riesgo en cuanto a microorganismos patógenos (coliformes totales y fecales). El agua residual tratada cumple con los límites máximos permisibles establecidos en las normas NOM-003-SEMARNAT-1997 y NOM-001-SEMARNAT-1996.

Tabla 29. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes totales) durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (NMP/100 mL)	6 Horas (NMP/100 mL)	8 Horas (NMP/100 mL)
K	>110	>110	>110
L	>110	>110	110
M	>110	>110	110
N	>110	21	ND
O	24	110	>110
P	0	0	0
Q	0	0	0

ND: No determinado

Tabla 30. Variación de la concentración de microorganismos patógenos (coliformes fecales) durante el tratamiento biológico en los diferentes puntos de muestreo a diferentes tiempos de operación del reactor.

Puntos de muestreo	4 Horas (NMP/100 mL)	6 Horas (NMP/100 mL)	8 Horas (NMP/100 mL)
K	>110.0	46.0	>110.0
L	2.0	1.4	110.0
M	1.1	15.0	110.0
N	24.0	0.3	ND
O	0.7	2.1	>110.0
P	0.0	0.0	0.0
Q	0.0	0.0	0.0

ND: No determinado

7.3 Análisis de biosólidos.

7.3.1 Análisis fisicoquímicos.

Se analizaron los nutrientes contenidos en los biosólidos con el fin de evaluar si su disposición final podría ser como fertilizante en lugar de incinerarlos como se venía realizando en la empresa; debido a que al utilizarlo como fertilizante se abatirían los costos de la disposición tradicional y probablemente la empresa obtendría algún beneficio económico.

Como se puede observar en la tabla 31, el valor de pH en los biosólidos, procedentes del reactor biológico, es de 12.0, este valor es atribuible al empleo de cal para la floculación y estabilización de los biosólidos; sin embargo, considerando la concentración de materia orgánica y de nitrógeno total se puede considerar su uso como mejorador de suelos o como fertilizante, ya que es conocido que algunos agricultores hacen uso de

la cal para incrementar el contenido de calcio en el suelo y elevar el pH en el caso de algunos cultivos que así lo requieren (maíz). Se ha reportado que el uso de este tipo de biosólidos incrementa la concentración de nutrimentos, mejora la permeabilidad, incrementa la concentración de materia orgánica y la retención de agua en los suelos (Krogman, 1998).

Como se puede observar comparando con suelo usado normalmente en jardinería, los biosólidos contienen una alta concentración de materia orgánica, aproximadamente el doble que el suelo de jardín y 2.5 veces mayor concentración de nitrógeno, nutrimentos esenciales para el mejoramiento de suelos y el desarrollo de las plantas.

Tabla 31. Características fisicoquímicas del biosólido.

Características	Biosólidos
pH H ₂ O	12.0 (1.5) ^a
Conductividad eléctrica (mS m ⁻¹)	4.2 (0.1)
C total (g kg ⁻¹ biosólido seco)	162 (8)
C inorgánico (g kg ⁻¹ biosólido seco)	14 (2)
N total (g kg ⁻¹ biosólido seco)	21 (3.5)
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹ biosólido seco)	457 (15)
NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹ biosólido seco)	71 (13)
PO ₄ ³⁻ disponible (mg kg ⁻¹ biosólido seco)	492 (7)
Cl ⁻ (g kg ⁻¹ biosólido seco)	37 (2)
Capacidad de intercambio catiónico (cmol _c kg ⁻¹)	176 (36)
Contenido de agua (g kg ⁻¹ biosólido seco)	620 (10)
Grasas (g kg ⁻¹ biosólido seco)	4.2 (0.2)
Sólidos volátiles (g kg ⁻¹ biosólido seco)	284 (20)

^a Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar de cuatro réplicas

7.3.2 Análisis microbiológicos.

Tabla 32. Microorganismos patógenos y parásitos en el biosólido y límites máximos permisibles (US-EPA, 1995).

		USEPA (1995) Límites máximos aceptables	
Microorganismos y parásitos patógenos	Biosólidos	Clase A	Clase B
Hongos (UFC ^a g ⁻¹)	50 (10) ^b	ND	ND
Coliformes totales (UFC g ⁻¹)	1200 (170)	ND	ND
Coliformes fecales (UFC g ⁻¹)	700 (200)	< 1000	< 2000×10 ³
<i>Shigella</i> sp. (UFC g ⁻¹)	2 (1)	ND	ND
<i>Salmonella</i> sp. (UFC g ⁻¹)	3 (1)	< 3	< 300
Huevecillos de Helminfos (huevecillos kg ⁻¹)	30×10 ³ (1000)	< 10×10 ³	< 35×10 ³

^a UFC: unidades formadoras de colonia

^b Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar de cuatro réplicas

Comparando las concentraciones de patógenos en los biosólidos y de acuerdo a los lineamientos marcados por la US-EPA, fracción 503, 1994 y por la NOM-004-SEMARNAT-2002, se puede decir que estos lodos son clasificados como tipo “A”, es decir, no tienen restricción de uso en los suelos. Sin embargo, el número de huevos de helminto lo clasifican como tipo “B”, es decir, se puede utilizar en suelos donde el contacto humano sea mínimo, por ejemplo suelos forestales y viveros.

8. CONCLUSIONES

8.1 En el cárcamo de desactivación, la desactivación de las cefalosporinas fue de un 95% para el cefaclor y de 100% para Loracarbef y Cefalexina. Sin embargo, en el agua residual tratada no se encontró ninguna concentración remanente de cefalosporinas ni de sus productos de degradación. En el biosólido se encontraron algunos compuestos, de los cuales se supone que dos de ellos corresponden a los productos de degradación de las cefalosporinas. Sin embargo, se necesita un estudio adicional para poder corroborar la presencia de estos.

8.2 El tratamiento biológico fue eficiente, ya que la remoción del antibiótico remanente fue casi del 100%.

8.3 El tiempo óptimo de operación del reactor biológico fue de 6 horas.

8.4 La eficiencia de remoción de DBO fue del 50%. Los valores de DBO reportados a la salida del bioreactor se encuentran por arriba de los límites establecidos para agua de reuso en servicios al público con contacto directo e indirecto u ocasional, establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Sin embargo, estos valores se encuentran dentro de los límites establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996.

8.5 La eficiencia de remoción de los sólidos suspendidos totales fue del 98%. Los sólidos suspendidos totales y los sólidos sedimentables están dentro de los límites marcados por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARMANT-1996.

- 8.6 La eficiencia de remoción de nitrógeno total fue del 70%. El nitrógeno total cumple con los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996.
- 8.7 La concentración de fosfatos a la salida del proceso cumple con los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996.
- 8.8 El cloro residual, la dureza y los cloruros estuvieron dentro de los límites superiores de las Normas de Salud Ambiental NOM-041-SSA1-1993 y NOM-127-SSA1-1994.
- 8.9 La conductividad y los sólidos suspendidos volátiles se encuentran en cantidades menores a las reportadas para una empresa farmoquímica.
- 8.10 Se obtuvo un 70% de remoción de DQO.
- 8.11 La concentración de coliformes totales y fecales del agua residual tratada se encuentra dentro de los límites establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-003-SEMARNAT-1997 y NOM-001-SEMARNAT-1996.
- 8.12 La concentración de microorganismos patógenos en los biosólidos, cataloga a estos como biosólidos Clase B, de acuerdo a la Norma NOM-004-SEMARNAT-2002 y a la Fracción 503 de la USEPA 1995.
- 8.13 Las aguas residuales tratadas y los biosólidos procedentes de la industria farmacéutica cumplen con los requerimientos necesarios para ser reincorporados al medio ambiente.

9. BIBLIOGRAFÍA

APHA AWWA WPCF, 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed. Published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. American Public Health Association, 2015 Fifteenth Street, Washington, DC 20005, USA. 268-279.

Apuntes de medicina, 2000. Central de Apuntes. Año de Medicina 2000 de la Universidad de Chile, Sede Oriente.

<http://www.lafacu.com/apuntes/medicina/cefalosporinas/>

Black C.A. 1965. Methods of soil analysis part 2, chemical and microbiological properties. In chield in the series Agronomy, American Society of Agronomy Inc., Editorial Madison ,Wisconsin, USA.

Bremner, J. M. 1996. Total nitrogen. In: Sparks, D. L. (Ed.) Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods. Number 5 in the Soil Science Society of America Book Series. America Society of Agronomy. Madison, WI. USA, 1085-1121.

Bremner, J. M and Keeney, D. R. 1996. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soil: 3 exchangeable “ammonium, nitrate, and nitrite” by extraction distillation methods. Society of Soil Science American Process. 30, 577-582.

Buser, H-R., Müller, M. D. 1998. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide mecoproc in various Swiss lakes and in the North Sea. Environmental Science Technology, 32, 188-192.

Cepeda, D. J. M. 1991. Química de suelos 2^{da} Ed., Edit. Trillas, México, D. F.

- Chimeno, J. M., Fernández, A. I., Villalva, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Atrasar, B., Espiell, F. 2003. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of coccinella extraction using MgO-containing by-product. *Water Research*. 37, 1601 – 1607.
- Corapsioglu, M. Y., Munster, C., Drew, M., Rhykerd, R., Sung, K., Chang, Y. 1999. Fitoremediation and modeling of land contaminated by hydrocarbons. In: *Fitoremediation and innovative strategies for specialized remedial applications*. A. Leeson & B. Alleman (EDS). Batelle Press. Columbus. fifth international insitu and onsite bioremediation symposium. 9-14.
- Daughton, C.G. and Ternes, T. A. 1999. Pharmaceutical and personal care products in the environment: Agents of subtle change?. *Environ. Health Perspect.* 107 (6):907-938.
- Drewes, J. E., Heberer, T., Reddersen, K. 2001. Removal of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment, advanced membrane treatment and soil-aquifer treatment. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water*, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 268-279.
- EPA. 1994 A Plain English guide to de EPA Part 503 biosolids rule U. S. EPA/832/r-93/003. Environmental Protection Agency Office of Wastewater Management. Washington D. C.

- EPA. 1995. A guide to the biosolids risk assessments for the EPA Part 503 Rule EPA/B32-B-93-005. U.S. Environmental Protection Agency Office of Wastewater Management. Washington D. C.
- EPA. 1997. Notice of availability; Effluent limitations guidelines, pretreatment standards, and new source performance standards: Pharmaceutical manufacturing category. Washington D. C.
- EPA. 1998. Development document for final effluent limitations guidelines and standards for the pharmaceutical manufacturing point source category. Washington D. C.
- EPA. 1999. Environmental regulations end technology. Control of pathogens and vector attraction in sewage sludge, (including domestic septage). Under 40 CFR Part 503. Appendix F, G and I. EPA/625/IR-92-013. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. National Risk Management Research Laboratory. Center for Environmental Research Information. Cincinnati, OH 45268.
- EPA. 2003. Effluent Limitations Guidelines Pretreatment Standards and New Source Performance Standards for the Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category. Washington D. C.
- Frankenberger, W. T., Jr., Tabatabai, M. A., Adriano, D. C., Doner, H. E. 1996. Bromine, chlorine & fluorine. In: Sparks, D. L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Chemical Methods Part 3. Soil Science Society of America Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 383-411.

- Giger, W, Alder, A. C., Golet, E.M., Kohler H.-P. E., McArdell, C. S., Molnar, E., Siegrist, H. and Suter M. J-F. 2003. Occurrence and Fate of Antibiotics as Trace Contaminants in Wastewater, Sewage Sludges, and Surface Water. CHIMIA. 57, No. 9.
- Goodman, A. G. 1996. The Pharmaceutical Basis of Therapeutics. 9nd Edition. Editorial McGraw-Hill. pp 1905.
- Grady, Jr., C. P., Daigger G. T. and Lim, H. C. 1999. Biological wastewater treatment . 2nd Edition. Maecel Dekker, Inc. pp 377-481.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, N., Lansky, P. F., Ingerslev, F., Hansen, L., Lützhof, H. C. and Jørgensen, S. E. 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere. 36:357-394
- Heberer, T., Feldmman, D., Reddersen, K., Altmman, H., Zimmermann, T. 2001. Removal of pharmaceutical residues and other persistent organics from municipal sewage and surface water applying membrane filtration. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water, October 9-11. Minneapolis, Minnesota. USA. National Ground Water Association. 240-252.
- Heberer, T., Reddersen, K. 2001. Occurrence and fate of pharmaceutical residues in aquatic system on Berlin as an example for urban ecosystem. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 12-25.

Heberer, T., Verstraeten, I. M., Meyer, M. T., Mechlinski, A., Reddersen, K. 2001. Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration-preliminary results from investigations in Germany and the United States. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 154-167.

Hong, Y. S., Bhamidimarri, R. 2003. Evolutionary self-organizing modelling of a municipal wastewater treatment plant. *Water Research*. 37, 1199-1212.

Hong, Y. S., Rosen, M. R., Bhamidimarri, R., 2003. Analysis of a municipal wastewater treatment plant using a neural network-based pattern analysis. *Water Research* 37, 1608-1618.

Huang, C., Renew, J. E., Smeby, K. L., Pinkstone, K., Sedlak, D. L. 2001. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 46-57.

Kalembasa, S. J., Jenkinson, D. S. 1973. A comparative study of titrimetric and gravimetric methods for the determination of organic carbon in soil, *Journal of the Sciences of Food and Agriculture*. 24, 1085-1090.

Katzung, B. G. 1984 *Farmacología Básica y Clínica*. Editorial El Manual Moderno, S. A. de C. V. pp 866.

- Kiely, G. 1999. Fundamentos, entornos, tecnología y sistemas de gestión. Editorial Mc Graw-Hill. pp 1331.
- Krogman, U, Boyles, L: S., Marte, C. J. and McComas, K. A. 1998. Biosolids and sludge management. *Water Environment Research*. 69, 534-549.
- Laturlus, F., Gron, C., Mortensen, G. K., Ambus, P. 1999. Degradation of organic contaminants in sludge-amended agricultural soil. In: *Fitoremediation and innovative strategies for specialized remedial applications*. A. Leeson & B. Alleman (EDS). Batelle Press. Columbus. defifth international insitu and onsite bioremediation symposium. 15-20.
- Levy, J. S., Taylo, P. R. 2003. Effects of pulp mill solids and three composts on early growth of tomatoes. *Bioresource Technology*. In Press.
- Lorenz, L. J., 1980. Cefaclor. In: Florey, K. (Ed.), *Analytical profiles of drug substances*. Vol. 9. Academic. Press, Inc. Orlando Florida. 4-21.
- Lizama-Bahena. C., Mujaylova-Nacheda, P. 1996. Tratabilidad anaerobia de efluentes químicos farmacéuticos. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Miller, R. W., Al-khazragi, M. L., Sisson, D. R., Gardiner, D. P. 1995. Alfalfa growth and absorption of cadmium and zinc from soils amended with sewage sludge. *Agriculture Ecosystems & environment*. 53,179-184.
- Mcquillan, D., Parker, J. 2001. Drug residues in ambient water: Initial surveillance in New Mexico, USA. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water*, October 9-11. Minneapolis, Minnesota. USA. National Ground Water Association. 26-35.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-042-1987. Calidad del agua – Determinación del número más probable (NMP) de coliformes totales, coliformes fecales (termotolerantes) y *Escherichia coli*.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-100-1987. Calidad del agua - Determinación de cloro total - Método iodométrico.

Norma Mexicana de Análisis NMX-004-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de sólidos suspendidos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-008-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de pH – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de la conductividad eléctrica – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-026-CSFI-2001. Análisis de agua – Determinación de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-028-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO_5) y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de dureza en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993. Bienes y Servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones Sanitarias.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilidad.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público.

Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección Ambiental.- Lodos y biosólidos–Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

Ortega-Rollo, N. 1995. Acerca de penicilinas y cefalosporinas. Revista Sintefarma. Volumen 1(2), abril-junio.

http://www.infomed.sld.cu/revistas/act/vol8_1_98/act05198.htm

Ortiz-Luna, M. S. 1996. Validación de una planta de tratamiento de aguas residuales. Tesis de Maestría. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. pp 144.

Parkinson, D. 1994. Filamentous Fungi. In: Weaver, R. W., Angle, J. S., Bottomley, P. S. (eds). Methods of soil analysis, Part 2. Microbiological and Biochemical Properties. Number 5 in the Soil Science Society of American Society of Agronomy, Madison, WI., 329-350.

Rigola, L. P. 1989. Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales. Colección Productiva. Ed. Marcombo, S. A, Boixareu Eds. pp 157.

Ropassara, S. I., Larson, R. A., Sins, G. K., Marlye, K. A.. 2002. Degradation of atrazine by hornwort in aquatic systems. Bioremediation Journal. 6, 217-224.

Rulo, H. R., Evans, S. Z., Stephens, A. D. and Terry, M. A. 2000. Pharmaceutical Industry.

<http://wey238ab.ch.iup.edu/olccii/student2/rulo.htm>

- Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R. 2003. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*. 37, 1371-1377.
- Stan, H. J. and Heberer T. 1997. Pharmaceutical in the aquatic environment, in Suter, M. J. F. ed *Dossier Water Analysis*. Analysis, 25: in 20-23.
- Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., Raskin, I. 1995. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*. 13, 468-474
- Scheytt, T., Leiding, M., Mersmann, P., Heberer, T. 2001. Natural attenuation of pharmaceuticals. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water*, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 253-259.
- Sedlak, D. L., Pinkstone, K. E. 2001. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water*, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 36-45.
- Ternes, T. 2001. Pharmaceuticals as new environmental contaminants: A survey. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water*, October 9-11. Minneapolis, Minnesota, USA. National Ground Water Association. 1-8

Ternes, T. Meischeimer, M., Wesch, H., Wilken, R. D., Ruckert, H., Berthold, G. 2001. Routes of groundwater contamination with pharmaceuticals and the removal drug residues during water treatment processes. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemical in Water, October 9-11. Minneapolis, Minnesota. USA. National Ground Water Association. 281-288.

USP, 1995. United States Pharmacopoeia 23. The national formulary 18. 1995. United States pharmacopoeia convention, inc. 12601 Twinbrook MD 20852. Printed by Rand McNally.

10 ANEXOS

10.1 ANEXO I

Determinación de parámetros en agua residual.

1. Determinación de cefalosporinas por HPLC.

Para la separación de las cefalosporinas se empleó un HPLC PerkinElmer, equipado con bomba binaria, inyector manual Rheodyne de seis puertos, detector Ultravioleta-Visible de longitud de onda variable y columna Spheri-10, C-18, 10 μm , 250 x 4.6 mm. La fase móvil utilizada fue metanol/agua/ácido acético (40:60:1) (Lorenz, L. J., 1980). Los reactivos utilizados fueron agua ultrapura con una resistencia de $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ obtenida de un sistema de purificación de agua MilliQ, metanol grado HPLC marca Mallinkrodt, ácido acético glacial marca Baker, hidróxido de sodio marca Baker y estándares secundarios de cefalexina, cefaclor y loracarbef donados por la industria en la cual se realizó el presente trabajo.

La fase móvil se filtró a través de membranas de Nylon de 0.45 μm de diámetro de poro y 47 mm de diámetro, marca Millipore y se degasificó con un baño de ultrasonido durante 30 minutos.

Las soluciones de referencia se prepararon a una concentración de 1 mg/mL empleando la fase móvil como disolvente y fueron analizadas isocráticamente a un flujo de 1 mL/min y a una longitud de onda de 254 nm, el volumen de inyección fue de 20 μL . Los estándares y las muestras fueron filtrados con membranas de Nylon de 0.2 μm y degasificados, en un baño de ultrasonido, antes de ser inyectado al HPLC.

Se inyectaron por separado los estándares para determinar su tiempo de retención. Se pesó 1 g de cada una de las cefalosporinas y se procedió a desactivarlas utilizando ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se neutralizó la disolución empleando hidróxido de sodio al 40 %. El precipitado obtenido se redisolvió en la fase móvil, se filtró, se degasificó y se inyectó en

el HPLC para corroborar la presencia de las cefalosporinas. Se filtró la muestra de agua procedente de la planta de tratamiento de la industria farmacéutica para corroborar la presencia de cefalosporinas a la salida del cárcamo de desactivación.

2. Determinación de pH

La determinación del pH se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-008-SCFI-2000.

Para la determinación de pH se empleó un medidor de pH Fisher analógico con electrodo combinado de vidrio Corning y soluciones reguladoras de pH 4.0 y 10.0 marca Corning.

Se calibró el medidor de pH y se procedió a hacer las mediciones de pH en los diferentes puntos de muestreo de la planta de tratamiento.

3. Determinación de sólidos.

La determinación de los diferentes tipos de sólidos se realizó de acuerdo a las Normas Mexicanas de Análisis.

I. Sólidos Sedimentables (NMX-AA-004-SCFI-2000)

Para la determinación de sólidos se mezcló la muestra para asegurar en ésta una distribución homogénea de los sólidos suspendidos. Se llenó el cono Imhoff hasta el aforo de 1 L. Se dejó reposar durante 45 min, para permitir que sedimentaran las partículas, una vez transcurrido este tiempo se procedió a rotar el cono para que sedimentaran los sólidos adheridos a las paredes del mismo, dejándolo reposar otros 15 minutos. Se tomó la lectura de los sólidos sedimentados directamente en el cono.

II. Sólidos Suspendidos totales y volátiles (NMX-AA-034-SCFI-2001).

Para la preparación del medio filtrante se colocó un disco de fibra de vidrio (marca Whatman) en un crisol Gooch. Se colocó el crisol en un aparato de filtración. Se lavó el disco con agua, aplicando vacío, dejando que el agua drene totalmente. Se suspendió el vacío y se llevó el crisol a masa constante en una mufla a una temperatura de 525 ± 25 °C durante 15 minutos. Se sacó el crisol, se dejó enfriar y se determinó su masa.

○ *Sólidos suspendidos totales.*

Para la determinación de sólidos suspendidos totales se colocó el crisol en el aparato de filtración, se aplicó vacío y se humedeció el disco con agua. Se homogenizó la muestra y se midió un volumen de 100 mL. Se filtró la muestra a través del disco y aún aplicando vacío se lavó el disco tres veces con 10 mL de agua destilada, previamente filtrada, dejando que el agua drene totalmente en cada lavado. Se suspendió el vacío y se secó el crisol en la estufa a una temperatura de 103 a 105 °C durante una hora. Se sacó el crisol, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se determinó su masa.

Nota: El agua empleada para los lavados se filtró previamente a través de una membrana de Nylon de 0.45 µm de diámetro de poro y 47 mm de diámetro marca Millipore.

○ *Sólidos suspendidos volátiles.*

Para la determinación de los sólidos suspendidos volátiles, el crisol conteniendo el residuo, se introdujo a la mufla a una temperatura de 525 ± 25 °C durante 15 minutos. Se sacó el crisol, se dejó enfriar y se determinó su masa.

4. Determinación de conductividad.

La determinación de conductividad se realizó de acuerdo a lo establecido por la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-093-SCFI-2000. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker. La determinación de conductividad se realizó empleando un conductímetro marca Methrom con electrodo platinado.

La determinación de conductividad se hizo directamente en la muestra de agua residual libre de sólidos en suspensión.

5. Determinación de cloruros.

La determinación de cloruros se realizó de acuerdo a lo establecido por la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-073-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se tomaron 100 mL de muestra y se le agregaron 3 mL de suspensión de hidróxido de aluminio, se procedió a agitar y se dejó precipitar hasta que sedimentó el precipitado. Se filtró con papel filtro y se lavó el filtrado con agua destilada. El filtrado se aforó a 100 mL con agua destilada y se ajustó el pH entre 7 y 10, se agregó 1.0 mL de disolución indicadora de cromato de potasio y se tituló con una disolución de nitrato de plata 0.01 N. Simultáneamente se analizó un testigo de agua destilada.

6. Determinación de dureza.

La determinación de dureza se realizó de acuerdo a lo establecido por la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-072-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se tomó un volumen de 100 mL de muestra, se acidificó con ácido nítrico y se llevó a sequedad. Se agregaron 25 mL de ácido nítrico concentrado y se evaporó hasta un volumen de 5 mL, una vez que se tuvo este volumen, se procedió a agregar una disolución de ácido nítrico-peróxido de hidrógeno hasta ausencia de humos cafés. Se redisolviéron los residuos empleando ácido clorhídrico concentrado y agua caliente. Se filtró la muestra y se procedió a ajustar el pH a 7.0, empleando hidróxido de amonio. Se tomaron 50 mL de la muestra y se agregaron 2 mL de disolución amortiguadora de amonios para ajustar el pH a 10.0. Se agregó mezcla seca de indicador de eriocromo T y se tituló con E.D.T.A. 0.01 M

7. Determinación de demanda química de oxígeno.

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se realizó de acuerdo al método semimicro del Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF,1989). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Para la determinación de DQO se tomó una alícuota de 2.5 mL de muestra, se le adicionaron 1.5 mL de una disolución de dicromato de potasio 0.01667 M. Se adicionaron 3.5 mL de una disolución ácido sulfúrico-sulfato de plata y se mantuvo a reflujo durante dos horas. Una vez transcurridas las dos horas de reflujo se dejó enfriar y se tituló con sulfato ferroso amoniacal 0.1 M, empleando 3 gotas de 1,10 fenantrolina como indicador.

8. Determinación de demanda bioquímica de oxígeno.

La determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-028-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se homogenizó la muestra y se hizo una dilución al 1%, tomando una alícuota de 3.0 mL y se colocaron en botellas para DBO. Se adicionó agua de dilución hasta rebose del frasco. Se determinó la cantidad de oxígeno disuelto a tiempo cero (cero minutos de incubación). Se incubaron los frascos durante cinco días a una temperatura de 20°C. Al quinto día se realizó la determinación de oxígeno disuelto y se determinó la demanda bioquímica de oxígeno.

Determinación de oxígeno disuelto (MNX-AA-012-SCFI-2001)

La determinación de oxígeno disuelto (DO) se realizó de acuerdo a lo establecido en la NOM-AA-012-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se colocó la muestra en una botella para DBO y se le añadieron 2 mL de sulfato manganoso y 2mL de la disolución de álcali-yoduro-nitruro, haciendo estas adiciones por debajo de la superficie del líquido. Se colocó el tapón y se agitó varias veces, por inversión, y se dejó sedimentar el precipitado hasta dos tercios de la altura del frasco. Se agregaron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado y se agitó hasta la disolución completa del precipitado. Se dejó reposar durante 5 minutos y se procedió a tomar un volumen de 100 mL el cual se tituló con una disolución de tiosulfato de sodio 0.025 N, empleando almidón como indicador.

9. Determinación de fosfatos.

La determinación de fosfatos se realizó de acuerdo a lo establecido en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Para la determinación de fosfatos se empleó un espectrofotómetro Spectronic 20, con tubo infrarrojo para usarlo a 880 nm, proporcionando una trayectoria de luz de 2.5 cm o más largo.

- Desarrollo de color.

Preparar una disolución patrón de fosfatos 1.5 mg/L.

Reactivo combinado: Adicionar 5 mL de H₂SO₄ 5 N, 1 mL de tartrato de amonio y potasio y 3 mL de disolución de molibdato de amonio y 6 mL de disolución de ácido ascórbico (este reactivo es estable durante cuatro horas).

Preparar una curva tipo con una concentración de hasta 1.5 mg/L. En un tubo de ensaye de 15 mL, se agregó la alícuota correspondiente de la disolución de fosfatos y el agua necesaria para tener 10 mL de disolución y se adicionaron 1.6 mL de reactivo combinado a cada una de las disoluciones de la curva tipo.

Se homogenizó la muestra, se adicionó 1 mL de agua residual, 9 mL de agua destilada y 1.6 mL del reactivo combinado. Se agitó la muestra y se permitió que se desarrollara el color durante 10 minutos. Se leyó las muestra a 880 nm.

10. Determinación de nitrógeno total.

La determinación de nitrógeno total se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-026-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se dejó enfriar el residuo del matraz Kjeldahl y se le añadieron 50 mL de ácido sulfúrico-sulfato mercúrico-sulfato de potasio. Se calentó el matraz Kjeldahl a 371 °C para eliminar el SO, la disolución cambió a un color amarillo pálido. Después de este cambio de color en la disolución de siguió

calentando la disolución durante 20 minutos más. Una vez que la disolución se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 300 mL de agua y cinco gotas de fenolftaleína. Se agregaron 50 mL de hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio al matraz Kjeldalh y se conectó éste al bulbo de destilación. Se destiló la muestra a una temperatura de 29 °C recolectando el condensado en un matraz que contenía 50 mL de ácido bórico. El contenido del matraz colector se tituló con una disolución de ácido sulfúrico 0.02 N.

11. Determinación de nitrógeno amoniacal.

La determinación de nitrógeno amoniacal se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-026-SCFI-2001. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se homogenizó la muestra y se tomó un volumen de 500 mL de muestra. Se añadieron 25 mL de la disolución de boratos. Se ajustó el pH a 9.5 con una disolución de hidróxido de sodio 6.0 N. Se conectó el matraz Kjeldalh al aparato de destilación y se destiló a 29 °C el tiempo necesario para recolectar 300 mL de destilado, incluyendo los 50 mL de la disolución de ácido bórico con disolución indicadora mixta. El contenido del matraz colector se tituló con una disolución de ácido sulfúrico 0.02 N.

12. Determinación de coliformes totales y fecales.

La determinación de coliformes totales y fecales se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-042-1987. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Organismos coliformes totales.

Prueba presuntiva.

Se utilizó una submuestra de 10 mL de agua con 90 mL de disolución peptonada a partir de la cual se prepararon diluciones en condiciones estériles del orden de 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} . Para las diluciones se usó disolución salina al 0.8% de NaCl estéril. Se inocularon con 1.0 mL de cada disolución 5 tubos con 10 mL de caldo lactosado. Se incubaron a 35 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se observó si había producción de gas en los tubos, siendo necesario en algunos casos incubar durante 48 horas.

Nota: La presencia de gas, en cualquier cantidad, dentro del tiempo de incubación hace positiva la prueba

Prueba confirmativa.

Los tubos que resultaron positivos en la prueba presuntiva fueron resembrados para confirmar la presencia de coliformes totales. La confirmación se realizó transfiriendo dos asadas de cada tubo a medio de caldo lactosado verde brillante y se incubaron a 35 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo se verificó la presencia de coliformes totales observando si había producción de gas en los tubos. Se determinó el número de organismos coliformes y se reportó el contenido por mililitro de muestra.

Nota: La presencia de gas, en cualquier cantidad, dentro del tiempo de incubación hace positiva la prueba

Organismos coliformes fecales.

Prueba presuntiva.

Se usaron los mismos tubos. Se transfirieron dos asadas de cada tubo a tubos que para coniformes totales. Se transfirieron dos asadas de cada tubo a tubos de caldo EC. (Eijkman) y se incubaron a 44.5 °C en baño de agua. Se verificó producción de gas a las 24 ó 48 horas.

Prueba confirmativa.

Se transfirieron dos asadas de cada tubo en que se observó la presencia de gas a tubos de caldo bilis verde brillante (Mackenzie) y se incubaron a 44.5 °C en baño de agua. Se verificó la producción de gas a las 24 ó 48 horas. Se adicionaron dos gotas de reactivo de Kovac's (Prueba del indol). La presencia de una coloración roja hace positiva la prueba.

13. Determinación de cloro residual.

La determinación de cloro residual se realizó de acuerdo a lo establecido en la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-100-1987. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se tomaron 100 mL de muestra y se ajustó el pH a un valor menor a 4.0 (empleando ácido acético), se agregó 1 mL de una disolución de yoduro de potasio, se agitó y se guardó a la oscuridad durante 5 minutos. Una vez transcurridos los cinco minutos se procedió a titular con tiosulfato de sodio 0.025N, empleando almidón como indicador.

10.2 ANEXO II

Determinación de parámetros en biosólidos.

1. Determinación de cefalosporinas por HPLC.

Para la determinación de la concentración de cefalosporinas en el biosólido se empleó un HPLC Varian (9010), equipado con bomba ternaria, inyector manual Rheodyne de seis puertos, detector Ultravioleta-Visible de longitud de onda variable, columna Spheri-10, C-18, 10 μm , 250 x 4.6 mm. La fase móvil utilizada fue metanol/agua/ácido acético (40:60:1) (Lorenz, L. J., 1980). Los reactivos utilizados fueron agua ultrapura con una resistencia de $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ obtenida de un sistema de purificación de agua MilliQ, metanol grado HPLC marca Mallinkrodt, ácido acético glacial marca Baker, hidróxido de sodio marca Baker y estándares secundarios de cefalexina, cefaclor y loracarbef donados por la industria en la cual se realizó el presente trabajo.

Se pesó un gramo de muestra y se disolvió en 25 mL de agua para hacer la extracción de las cefalosporinas, posteriormente la muestra se filtró a través de papel Wathman No. 1 y después a través de membranas de Nylon de 0.2 μm de diámetro de poro y 47 mm de diámetro, marca Millipore. Posteriormente se inyectaron 20 μL en el HPLC. La fase móvil utilizada se mantuvo a un flujo de 1.0 mL/min y la detección de las cefalosporinas se realizó 254 nm (Lorenz, L. J., 1980).

2. Determinación de pH.

Para la determinación de pH se empleó un medidor de pH Fisher analógico con electrodo combinado de vidrio Corning y soluciones reguladoras de pH 4.0 y 10.0 marca Corning.

La determinación de pH se realizó empleando el método establecido por Kalembasa y Jenkinson (1973).

Para la determinación de pH se calibró el potenciómetro y se procedió a hacer la medición de pH en una suspensión de 1:25 de biosólido en agua.

3. Determinación de conductividad.

La determinación de conductividad se realizó empleando el método establecido por Kalembasa y Jenkinson (1973). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker. La determinación de conductividad se realizó empleando un conductímetro marca Methrom con electrodo platinado.

Se pesaron 100 g de biosólido y se le adicionó agua hasta saturación y se dejó en reposo toda la noche en refrigeración, posteriormente se decantó el líquido sobrenadante y se midió la conductividad en mS/m.

4. Determinación de carbono total.

La determinación de carbono total se realizó empleando el método establecido por Kalembasa y Jenkinson (1973). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se pesaron 200 mg de biosólido seco y se les adicionaron 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.4 N. Se adicionaron 25 mL de la mezcla $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ (con una relación de concentración 5:2.5:5). Se adicionó 1 mL de disolución de HgO con una concentración de 70 mg/mL y se reflujo durante 1.5 horas. El exceso de $K_2Cr_2O_7$ se tituló con sulfato ferroso amoniacal 0.2 N, utilizando 1,10 fenantrolina como indicador.

5. Determinación de carbono inorgánico.

La determinación de carbono inorgánico se realizó empleando el método establecido por Kalembasa y Jenkinson (1973). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se pesó 1 g de muestra y se le adicionaron 20 mL de NaOH 1 N en un frasco ámbar de 50 mL. En un frasco ámbar de 500 mL, con séptum, se introdujo un frasco transparente de 100 mL con la muestra y el frasco de NaOH. Se cerró el frasco ámbar y se inyectaron 3 mL de H₂SO₄ 5 N con una jeringa. Se dejó la muestra durante 24 horas y se sacó el frasco con NaOH, se tomó una muestra de 5 mL de NaOH y se valoró con HCl 2 N hasta el vire del indicador (fenolftaleína), posteriormente se agregó anaranjado de metilo como indicador y se continuó la valoración con HCl 0.01 N. La concentración de carbono inorgánico se determinó utilizando solamente el volumen gastado de HCl 0.01 N.

6. Determinación de nitrógeno total.

La determinación de nitrógeno total se realizó por el método de Kjeldhal (Bremner, 1996) Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se colocaron 500 mg de biosólido en un matraz Kjeldahl, 2 g de K₂SO₄, una pizca de HgO y 3 mL de H₂SO₄ concentrado (se corrió simultáneamente un blanco), se realizó la digestión y una vez concluida ésta se le adicionó 1 mL de H₂O₂, posteriormente se lavó el matraz Kjeldahl con 150 mL de agua destilada. El destilado se absorbió en un matraz Erlenmeyer al cual se le adicionaron 20 mL de ácido bórico. El borato de amonio formado se tituló con HCl 0.0006N.

7. Determinación de nitrógeno amoniacal.

La determinación de nitrógeno amoniacal se realizó por destilación con óxido de magnesio (Bremner y Keeney, 1966). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Se pesó una muestra de 25 g de biosólido en un frasco para extracción y se adicionaron 200 mL de K_2SO_4 0.5M, se tapó y se agitó a 70 r.p.m. durante media hora. Posteriormente se filtró y se recogió el filtrado en un frasco para su posterior análisis. Se tomó una alícuota de 25 mL de disolución problema, se le adicionaron 300 mL de agua destilada exenta de amoniaco en un matraz para destilación. Se agregó óxido de magnesio y se colocó el matraz en el destilador, recibiendo el destilado en un matraz Erlenmeyer con un volumen de 20 mL de disolución de ácido bórico con indicador. Se destiló hasta obtener un volumen de 150 mL y el borato de amonio formado se tituló con HCl 0.0006N.

8. Determinación de nitratos.

La determinación de nitratos se realizó colorimétricamente (APHA AWWA WPCF, 1989). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker. Utilizando un espectrofotómetro Spectronic 20.

Se pesó una muestra de 25 g de biosólido en un frasco para extracción y se adicionaron 200 mL de K_2SO_4 0.5M, se tapó y se agitó a 70 r.p.m. durante media hora. Posteriormente se filtró y se recogió el filtrado en un frasco para su posterior análisis. Se tomó una muestra de 25 mL de extracto, se evaporó la muestra, se neutralizó adicionándole $NaHCO_3$, se evaporó a sequedad en baño maría. Se mezcló el residuo con 2 mL de ácido fenildisulfónico, se diluyó con 20 mL de agua destilada y se agregaron 7 mL de KOH 12 N; se filtró la muestra y se aforó a 50 mL y se leyó a 410 nm, determinando la

concentración de nitratos en la curva de calibración previamente elaborada hasta una concentración de 50 mg.

9. Concentración de fosfatos.

La determinación de fosfatos se realizó de acuerdo a lo establecido en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

Para la determinación de fosfatos se empleó un espectrofotómetro Spectronic 20, con tubo infrarrojo para usarlo a 880 nm, proporcionando una trayectoria de luz de 2.5 cm o más largo.

- Desarrollo de color.

Preparar una disolución patrón de fosfatos 1.5 mg/L.

Reactivo combinado: Adicionar 5 mL de H_2SO_4 5 N, 1 mL de tartrato de amonio y potasio y 3 mL de disolución de molibdato de amonio y 6 mL de disolución de ácido ascórbico (este reactivo es estable durante cuatro horas).

Preparar una curva tipo con una concentración de hasta 1.5 mg/L. En un tubo de ensaye de 15 mL, se agregó la alícuota correspondiente de la disolución de fosfatos y el agua necesaria para tener 10 mL de disolución y se adicionaron 1.6 mL de reactivo combinado a cada una de las disoluciones de la curva tipo.

Se pesaron 25 g de biosólidos y se le adicionaron 200 mL de K_2SO_4 0.5 M. El extracto del biosólido se filtró. Se tomó una alícuota de 0.2 mL del extracto filtrado y se le adicionó 9.8 mL de agua destilada y 6 mL de reactivo combinado. Se agitó la muestra y se permitió que se desarrollara el color durante 10 minutos. Se leyó la muestra a 880 nm.

10. Concentración de cloruros.

La determinación de cloruros se realizó empleando el método reportado por Frankenberger y col. (1996), realizando una titulación con nitrato de plata. Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

11. Capacidad de intercambio catiónico.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CEC), se realizó con el método del cloruro bórico-trietanol amina (Black, 1965). Los reactivos utilizados fueron grado analítico marca Baker.

La extracción de los iones del suelo se realizó con una disolución de cloruro bórico y trietanol amina (disolución de cambio A), con el fin de reemplazar todos los cationes por bario, posteriormente se reemplazó el Ba^{++} fijado, por Mg^{++} , mediante una disolución de sulfato magnésico (disolución cambio B).

Se pesó 1 g de biosólido y se colocó en un tubo de centrifuga de 50 mL, posteriormente se agregaron 25 mL de la disolución de cambio A y se agitó con una varilla durante dos minutos. Se centrifugó durante 5 minutos a 3000 r.p.m. Se separó el líquido y se guardó el biosólido saturado con Ba^{++} . Se añadieron, al biosólido resultante de las operaciones anteriores y en el mismo tubo, 25 mL de la disolución de cambio B y se agitó durante un minuto. Se centrifugó durante 5 minutos a 3000 r.p.m.

Se tomaron 10 mL de la disolución transparente, se vertieron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se diluyó a 100 mL con agua destilada. Se tomaron 10 mL de la disolución de sulfato magnésico, se vertieron en otro matraz Erlenmeyer de 250 mL y se diluyeron a 100 mL con agua destilada. Se

añadieron 10 mL de la disolución tampón y 6 gotas del indicador negro de eriocromo T y se valoró el magnesio hasta aparición de color azul.

12. Determinación de contenido de agua.

La determinación de contenido de agua se realizó por el método directo (gravimétrico), basado en la determinación del contenido de humedad en una muestra de biosólido extraído de la planta de tratamiento; de acuerdo a lo establecido en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

13. Determinación de grasas.

La determinación de grasas se realizó de acuerdo al método establecido en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1989). para la extracción de grasas por método Soxhlet con hexano.

Se pesaron 4 g de biosólido y se reflujo con hexano durante 2 horas, posteriormente se destiló el hexano y las grasas se midieron por diferencia de peso.

14. Determinación de sólidos volátiles.

La determinación de sólidos volátiles se realizó por método gravimétrico, de acuerdo a lo establecido por Cepeda (1991).

Se pesaron 10 g de biosólido seco en una cápsula de porcelana y se incineró la muestra con mechero Fisher, posteriormente se introdujo la cápsula a la mufla durante a 1 hora a una temperatura de 500 °C. Se dejó enfriar la cápsula y se determinó el contenido de sólidos volátiles por diferencia de peso.

15. Determinación de microorganismos patógenos y parásitos.

Se realizó el análisis de coliformes totales y fecales, *Salmonella sp.*, *Shigella sp.* y huevecillos de helmintos de acuerdo a lo establecido por la USEPA, Apéndices F, G, I (1999). *Salmonella* y *Shigella* fueron determinados por una serie de diluciones. Se utilizó una submuestra de 10 g de biosólido con 90 mL de disolución peptonada a partir de la cual se prepararon diluciones en condiciones estériles del orden de 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} . Para las diluciones se usó disolución salina al 0.8% de NaCl estéril. Se tomaron 100 μ L de cada una de las diluciones y se sembró por espatulado en dos medios selectivos agar *Salmonella-Shigella* y agar sulfito-bismuto. El segundo medio es altamente específico para *Salmonella*. Las colonias fueron identificadas por forma y color (USEPA, Apéndice G, 1999). Los hongos se definieron como el número total de unidades formadoras de colonia (UFC), y se determinaron utilizando diluciones en serie. Las diluciones se hicieron con disolución de Ringer estéril, de las diferentes diluciones se realizó un espatulado en placa con medios selectivos (Parkinson, 1994). Se usó agar rosa de bengala con 0.1-mg/mL de sulfato de estreptomicina. Las placas fueron inoculadas con 100- μ L de la suspensión de biosólidos (tres placas de cada dilución se mantuvieron en incubación a 25°C por 3 a 7 días).

Para concentrar, detectar y contar huevecillos de *Ascaris* así como para determinar su viabilidad se utilizó el método de la USEPA (USEPA, Apéndice I, 1999). Las muestras se mezclaron con un surfactante y se filtraron para retener partículas grandes. Los sólidos se dejaron precipitar por gravedad durante toda la noche y después el sobrenadante se decantó. El sedimento se sometió a un gradiente de densidad, usando sulfato de magnesio (gravedad específica 1.2) y centrifugación. Las partículas pequeñas fueron removidas mediante una segunda filtración usando un tamiz de poros pequeños y el material proteico por extracción con una mezcla de alcohol/éter etílico y ácido. El concentrado se incubó a 26 °C durante 10 días

y los huevecillos de *Ascaris* fueron examinados microscópicamente con una cámara de Sedgwick-Rafter.

10.3 ANEXO III

Definición de parámetros

Oxígeno disuelto:

Es la concentración de oxígeno libre que se encuentra presente en el agua, dependiendo dicha concentración de la temperatura, presión, salinidad y otros parámetros.

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

La demanda bioquímica de oxígeno es usualmente definida como la cantidad de oxígeno requerida por las bacterias mientras se estabiliza la materia orgánica descompuesta bajo condiciones aeróbicas.

La demanda bioquímica de oxígeno nos da una estimación de la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua residual, por medio de una población microbiana heterogénea.

La degradación de la materia orgánica es llevada hasta una oxidación completa, es decir, hasta bióxido de carbono, agua y amoníaco.

La prueba de DBO es esencialmente un bioensayo que involucra la medición del oxígeno consumido por los organismos vivos (principalmente bacterias) mientras utilizan la materia orgánica presente en el agua residual, bajo condiciones tan similares como sea posible a las que ocurren en forma natural.

Existen dos métodos reconocidos oficialmente por la Legislación Mexicana para la determinación de DBO, estos son el “Método de Aereación y Dilución” y el “Método Directo” o “DBO₅”. La diferencia entre uno y otro es que el de “Aereación o Dilución” se utiliza para muestras de agua con gran cantidad de materia orgánica y el “Método Directo” se utiliza en muestras de agua que no contienen gran cantidad de materia orgánica.

Los factores que influyen en la determinación de la DBO son el contenido de materia orgánica, el tiempo de incubación y la temperatura.

Teóricamente se requiere de un tiempo largo para la oxidación biológica completa de la materia orgánica. Sin embargo, se ha encontrado que se logra remover un porcentaje razonablemente grande de la DBO total en cinco días, aproximadamente se logra remover del 70 al 80 %, en aguas residuales domésticas e industriales.

Si los organismos presentes en el cuerpo de agua son específicos para la degradación de la materia orgánica presente y la cantidad de estos es suficiente para la degradación de la misma, el resultado de la prueba será alto, requiriéndose una gran cantidad de oxígeno disuelto.

Sin embargo, si el resultado es bajo, no necesariamente es debido a que haya poca cantidad de materia orgánica, algunas posibles causas pueden ser que los microorganismos no sean específicos o que la cantidad de estos no sea la suficiente para efectuar la degradación.

La prueba de DBO es esencialmente un sistema microbiano de crecimiento, por lo cual debe de contener los microorganismos capaces de degradar la materia orgánica, así como los nutrientes adecuados.

Las aguas residuales industriales tienden a causar problemas a este respecto debido a que a menudo sólo contienen un rango limitado de nutrientes. Un residuo que contenga sustancias biodegradables puede

causar problemas debido a la ausencia de nutrientes claves, fosfato o nitrógeno.

Los nutrientes nitrogenados pueden originar problemas en la prueba de DBO, de la misma manera que causan problemas de contaminación en las corrientes de agua. Debido a la lentitud del proceso de nitrificación, poca de la demanda nitrogenada de oxígeno se puede determinar en el periodo normal de incubación de cinco días a 20 °C.

La Reglamentación Mexicana en vigor, establece que los límites máximos permisibles para la DBO en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) y en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996) es de 150 y 200 mg/L como promedio mensual y promedio diario respectivamente y para las aguas residuales que se reusen en servicios al público (NOM-003-SEMARNAT-1997) fija un límite máximo permisible de 30 mg/L para servicios al público con contacto directo u ocasional y de 20 mg/L para servicios al público con contacto directo.

Demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno es la medida del oxígeno que es equivalente a la porción de materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de agua residual, capaz de oxidarse por procedimientos químicos, mediante el uso de oxidantes fuertes como el dicromato de potasio.

El dicromato de potasio es capaz de oxidar una amplia variedad de sustancias orgánicas completamente a dióxido de carbono y agua. Debido a que todos los agentes oxidantes deben de ser utilizados en exceso, es necesario medir la cantidad de oxidante excedente al final del periodo de reacción para calcular la cantidad realmente utilizada en la oxidación de la materia orgánica.

Para garantizar que la materia orgánica sea completamente oxidada con el dicromato de potasio, la disolución debe estar en medio ácido y a temperatura elevada. Como un resultado de estas condiciones, los materiales volátiles originalmente presentes y aquellos formados durante el periodo de digestión se pierden a menos que se tomen medidas para prevenir su escape; para tal efecto se utilizan refrigerantes los cuales permiten que la muestra ebulle sin pérdidas significativas de los compuestos orgánicos volátiles.

Ciertos compuestos orgánicos, particularmente los ácidos grasos de bajo peso molecular no son oxidados por el dicromato de potasio sin la presencia de un catalizador. Se ha encontrado que el ion plata actúa como excelente catalizador; sin embargo, los hidrocarburos aromáticos y la piridina no son oxidados bajo ninguna circunstancia.

El dicromato de potasio es un oxidante muy potente en medio ácido capaz de oxidar una amplia variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas. La presencia de compuestos inorgánicos puede reportar resultados erróneos durante la determinación de la DQO, los cloruros causan los problemas más serios debido a la alta concentración en la que se encuentran en las aguas residuales.

Afortunadamente esta interferencia puede ser eliminada mediante la adición de sulfato mercurico a la muestra previo a la adición de los otros reactivos.

La ventaja de esta determinación es la rapidez con que se efectúa, ya que sólo se necesitan tres horas como máximo para su valoración, en lugar de cinco días que se requieren para medir la demanda bioquímica de oxígeno.

Una de las principales desventajas de esta determinación estriba en su limitación para diferenciar la materia biológicamente oxidable de la químicamente oxidable, debido a que el oxidante reacciona con ambos tipos y por lo tanto no nos da valores reales de la cantidad de los compuestos

oxidables por microorganismos o por procedimientos químicos, y por lo tanto no proporciona una evidencia de la velocidad a la cual el material biológicamente activo se biodegradaría en las condiciones que existen en la naturaleza.

Por regla general la DQO será igual o mayor que la DBO pero nunca menor, sin embargo no es posible establecer relaciones fijas entre estos parámetros.

Nitratos

La importancia de la presencia de nitratos en el agua residual radica en la contribución que tienen estos en la eutroficación de los cuerpos de agua.

La presencia de nitratos en el agua potable es de importante consideración, debido a que estos ocasionan daños a la salud.

La Reglamentación Mexicana en materia de Salud Ambiental (NOM-127-SSA1-1994) establece que los límites máximos de nitratos es de 10 mg/L.

Conductividad

Es la medida de la habilidad de una disolución para transportar la corriente eléctrica, ésta varía con el número y tipo de iones presentes en la disolución.

La medición de la conductancia específica es frecuentemente utilizada en el análisis de agua para obtener un estimado de la cantidad de sólidos disueltos en una muestra de agua.

Nitrógeno Amoniacal

El nitrógeno, como iones amonio o amoniaco, es el contaminante nitrogenado que se encuentra con mayor frecuencia en el agua residual, ya que éste es un producto de descomposición natural y además es un producto industrial clave.

Su característica más indeseable es un olor desagradable, por otra parte el amoniaco en disolución acuosa es tóxico para la fauna acuática en concentraciones de partes por millón. La concentración exacta de amoniaco en el agua depende del pH y la temperatura del agua.

El amoniaco reduce la efectividad de la cloración, la cual se utiliza como una etapa final del tratamiento de aguas para eliminar trazas de materia orgánica incluyendo microorganismos. El ácido hipocloroso, empleado en la cloración, reacciona con el amoniaco formando cloraminas. A pH bajo se pueden formar tricloroaminas y a pH alto se pueden formar nitratos.

El amoniaco ejerce una demanda muy alta de oxígeno. Este proceso llamado nitrificación es también la base de un proceso biológico de oxidación. La nitrificación conduce a tener errores durante la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno. La nitrificación es tres o cuatro veces más lenta que la descomposición oxidante de los carbohidratos.

Cloro residual

El cloro es utilizado para la desinfección del agua potable y el agua residual para eliminar los microorganismos patógenos presentes en éstas. Para efectuar la desinfección del agua se utiliza cloro gaseoso, ácido hipocloroso o hipoclorito de sodio, cualquiera de estos compuestos actúa como un potente agente oxidante, el cloro frecuentemente se disipa en

reacciones secundarias lo cual hace necesario utilizar cantidades adicionales de cloro para que la desinfección sea realizada rápidamente.

El cloro y el ácido hipocloroso reaccionan con una amplia variedad de sustancias, incluyendo el amoníaco.

El amoníaco reacciona con el cloro o el ácido hipocloroso para formar monocloraaminas, dicloroaminas y tricloroaminas, dependiendo de las cantidades relativas de cada una y del pH del agua. Las mono y dicloroaminas tienen un significativo poder desinfectante y son por lo tanto de interés en la medición del cloro residual.

El cloro se combina con una gran variedad de materiales, particularmente agentes reductores. Algunas de las reacciones son muy rápidas, mientras otras son muy lentas. Estas reacciones adicionales complican el uso del cloro para propósitos de desinfección. La demanda de cloro debe ser satisfecha antes que el cloro esté disponible para realizar la desinfección. El exceso de cloro da como resultado la producción de numerosos compuestos orgánicos clorados que están relacionados con daños en la salud.

Los compuestos orgánicos que poseen enlaces insaturados se pueden también relacionar con el ácido hipocloroso e incrementar la demanda de cloro.

El cloro puede reaccionar con los fenoles para producir mono-, di- y triclorofenoles, los cuales pueden impartir sabor y olor al agua.

Los beneficios de la desinfección con cloro son inmensos. Además, éste es el único método de desinfección reconocido capaz de proveer o suministrar una protección residual en los sistemas de distribución para protegerlos contra una contaminación bacteriana inadvertida.

La cloración es un proceso diseñado para matar microorganismos nocivos o dañinos. En la desinfección hay dos factores extremadamente

importantes: el **tiempo de contacto** y la **concentración del agente desinfectante**.

Un punto importante es mencionar que cuando se utiliza una concentración baja de desinfectante se requieren tiempos de contacto largos, mientras que cuando se trabaja con altas concentraciones se requieren tiempos de contacto cortos para matar o eliminar los microorganismos presentes en el agua.

Se ha convertido en una práctica común referir al cloro, ácido hipocloroso e ion hipoclorito como **cloro residual libre** y las cloraminas son llamadas **cloro residual combinado**. Investigaciones recientes han demostrado que el cloro residual libre, a pH bajo, favorece la formación de HClO sobre la de ClO⁻, siendo más efectiva la desinfección. También se ha demostrado que se requiere una mayor concentración de cloro residual combinado que de cloro residual libre para eliminar los microorganismos en un tiempo específico. Por esta razón es importante conocer la concentración y el tipo de cloro residual que está actuando en el proceso de desinfección.

Es común encontrar cloro residual libre y combinado coexistiendo después de periodos de contacto de 10, 15 o incluso 60 min.

La Reglamentación Mexicana en materia de Salud Ambiental (NOM-127-SSA1-1994) fija un límite máximo permisible de 0.2 a 1.5 mg/L para cloro residual.

Sólidos sedimentables

El término sólidos sedimentables es aplicable a los sólidos en suspensión que pueden sedimentar, bajo condiciones de reposo, debido a la influencia de la gravedad. Sólo los sólidos suspendidos gruesos con una gravedad específica mayor que la del agua pueden sedimentar. Los lodos

son acumulaciones de sólidos sedimentables. Su medición es importante en la práctica de la ingeniería para determinar las necesidades de las unidades de sedimentación y el comportamiento físico de una corriente residual entrando a un cuerpo de agua natural.

La determinación de sólidos sedimentables es de particular importancia en el análisis de aguas residuales. La prueba se realiza en un cono Imhoff dejando sedimentar la muestra durante una hora en condiciones de reposo. Las muestras deben de ser llevadas a temperatura ambiente y la prueba realizada en un lugar donde la luz del sol directa no interfiera con la sedimentación normal de los sólidos. Los resultados son medidos y reportados en términos de mL/L.

La Reglamentación Mexicana establece que los límites máximos permisibles de sólidos sedimentables en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) es de 1 y 2 mL/L como promedio mensual y promedio diario respectivamente; en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996) es de 5, 7.5 y 10 mL/L como promedio mensual, promedio diario y promedio instantáneo respectivamente.

Sólidos suspendidos

La cantidad de la materia no disuelta presente en el agua varía ampliamente dependiendo del tipo de agua. En el agua residual la cantidad de materia coloidal no disuelta y la materia en suspensión incrementa con el grado de contaminación. Los lodos representan un caso extremo en el que la mayoría de la materia orgánica está sin disolver. La determinación de la cantidad de sólidos en suspensión se realiza por filtración de la muestra de agua, tomando para este parámetro la cantidad o porción no filtrable de la muestra.

Las sustancias sin disolver son usualmente referidas como la ***materia suspendida*** o ***sólidos suspendidos***.

La determinación de sólidos suspendidos es extremadamente valiosa en el análisis de aguas contaminadas. Es uno de los principales parámetros utilizados para evaluar la concentración de las aguas residuales domésticas y para determinar la eficiencia de las unidades de tratamiento. En trabajos de control de la contaminación, todos los sólidos suspendidos son considerados por ser sólidos sedimentables. La deposición se espera que ocurra a través de floculación biológica o química.

Sólidos suspendidos totales

Los sólidos suspendidos totales están constituidos por la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en suspensión en el agua residual.

La determinación de los sólidos suspendidos está sujeta a errores considerables. Usualmente el tamaño de la muestra está limitado a 50 mL o menos debido a las dificultades que se presentan durante la filtración de grandes volúmenes de muestra.

La Reglamentación Mexicana establece que los límites máximos permisibles de sólidos sedimentables en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) es de 150 y 200 mg/L como promedio mensual y promedio diario respectivamente; en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996) es de 150 y 200 mg/L para descarga de aguas residuales a ríos como promedio mensual y promedio diario respectivamente; para las aguas residuales que se reusen en servicios al público (NOM-003-SEMARNAT-1997) fija un límite máximo permisible de 30 mg/L para servicios al público

con contacto directo u ocasional y de 20 mg/L para servicios al público con contacto directo.

Sólidos suspendidos volátiles

El contenido de sólidos suspendidos volátiles puede ser determinado por ignición directa en una mufla. Los sólidos suspendidos a menudo contienen 80 % de materia volátil. Los sólidos fijos remanentes frecuentemente pesan menos de 2 mg.

Las determinaciones de sólidos suspendidos y sólidos suspendidos volátiles son utilizadas para controlar la aireación de los lodos en el proceso de lodos activados.

Los sólidos suspendidos volátiles son normalmente reportados en términos de por ciento de los sólidos suspendidos.

Fosfatos

El molibdato de amonio y el tartrato de antimonio y potasio reaccionan en medio ácido con el ortofosfato para formar un etero polímero ácido (fosfomolibdato ácido), que es reducido a molibdeno, dando un color azul intenso por la presencia el ácido ascórbico.

a). *interferencias*. Los arseniatos reaccionan con el reactivo de molibdeno para producir un color azul similar al formado con el fosfato. Las concentraciones de hasta sólo 0.1 µg As/L interfiere con la determinación de fosfato. El cromo hexavalente y NO_2^- interfieren para dar resultados cerca de 3% menor en las concentraciones de 1 mg/L y en un punto menor de 10 a 15% en 10 mg/L. El sulfuro y el silicato no interfieren en concentraciones de 1.0 a 10 mg/L.

b). *Concentración mínima detectable.* Aproximadamente 10 µg P/L, los rangos son los siguientes:

Aproximadamente rango P	mg/L	Trayectoria de Luz	cm
0.30 - 2.0		0.5	
0.15 - 1.30		1.0	
0.01 - 0.25		5.0	

Material. Utilizar cristalería lavada con ácido para determinar fósforo en baja concentración. La contaminación del fosfato es común debido a la absorción en las superficies del cristal. Evitar usar detergentes comerciales que contienen fosfatos. Limpiar toda la cristalería con HCl diluido y enjuagar bien con agua destilada.