

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE LA OZONIFICACIÓN CONTINUA DE UN EFLUENTE
CONTAMINADO CON PRODUCTOS FARMACÉUTICOS:
IBUPROFENO, DICLOFENACO Y SULFAMETOXAZOL**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

DIEGO IVÁN ROJAS RODRÍGUEZ

Diego.Ivan.Rojas@outlook.com

DIRECTORA: ING. FLORINELLA MUÑOZ BISESTI, PhD.

florinella.munoz@epn.edu.ec

Quito, Septiembre 2015

© Escuela Politécnica Nacional 2015
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Diego Iván Rojas Rodríguez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Diego Iván Rojas Rodríguez
C.C. 171849264-6

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Sr. Diego Iván Rojas Rodríguez bajo mi supervisión.

Ing. Florinella Muñoz Bisesti, PhD.

DIRECTORA DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIS 13-12: “Estudios de los procesos de fotocatalisis heterogénea solar y ozonificación continua para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol”, que se ejecutó en el Departamento de Ciencias Nucleares.

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres, que me dieron el mejor regalo que se puede tener, la vida. Que con su esfuerzo y sacrificio aprendí que se pueden alcanzar grandes metas, gracias por confiar en mí, juro que no los voy a defraudar.

A mi pequeña hermana Pao, que como una hija has estado junto a mí toda tu vida, y en realidad siento que el que más aprendió fui yo, gracias por sacar siempre lo mejor de mí. Sé que vas a ser mejor que yo.

A toda mi familia, mis tíos, mis abuelos y mis primos que fueron un soporte fundamental a lo largo de mi vida, todos los éxitos logrados se los debo a ustedes.

A la Dra. Florinella Muñoz, por abrirme las puertas del Departamento de Ciencias Nucleares, por ayudarme siempre, aconsejarme y más que todo motivarme. Al MSc. Marco Sinche por todos sus aportes a lo largo de este trabajo. A la MSc. Paola Zarate por su ayuda incondicional y ser más que nada una amiga, gracias por todo, sonrío siempre. Al MSc. Marcelo Salvador por ayudarme a comprender el fenómeno. A la Dra. Vasco que ayudó con el análisis del diseño experimental y con aportes en el desarrollo de los análisis en le HPLC.

Un agradecimiento especial a esas luces que siempre han iluminado mi camino. A Ale, por levantarme cuando me he caído y estar ahí apoyándome en todos los momentos buenos y malos en mi vida. A Tami, por ser mi compinche en nuestras locuras de emprendimiento, gracias por confiar en mí, ya verás que lograremos grandes cosas, porque atreverse, transforma. A Paúl, como un hermano me ha aconsejado y siempre ha acompañado aunque sea a lo lejos. A Freddy por ser mi socio tecnológico y ser mi amigo desde pequeños. A Daniel, por enseñarme a confiar en mí y permitirme tener un cambio positivo de actitud.

A todos mis amigos Malacopa, Hornypigs, los Dones, amigos de la facultad, de otras facultades, de otras universidades, personas que he ido conociendo y me han ido formando como persona.

Y a Fer por ser una gran mujer y enseñarme que sobre todo en la vida siempre debemos hacer lo que nos haga felices.

Muchas gracias a todos porque con ustedes no solo se vive sino que se aprende a vivir.

DEDICATORIA

*A mis padres y mi pequeña hermana,
la principal razón para vivir.*

*Dedico este trabajo a Todo y Nada,
porque Todo se logra de la Nada
y en Nada se convierte cuando se acaba Todo.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
ABREVIATURAS	xvi
GLOSARIO	xvii
RESUMEN	xx
INTRODUCCIÓN	xxii
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Productos farmacéuticos como contaminantes emergentes	1
1.1.1 Aspectos generales	1
1.1.2 Fármacos empleados en este estudio	4
1.1.2.1 Ibuprofeno	5
1.1.2.2 Diclofenaco	6
1.1.2.3 Sulfametoxazol	7
1.2 Procesos de oxidación avanzada	9
1.2.1 Generalidades	9
1.2.2 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	12
1.2.3 Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada	13
1.3 Ozono: características, propiedades, generación y principales usos	14
1.3.1 Generalidades	14
1.3.1.1 Exposición al ozono y posibles daños a la salud	14
1.3.1.2 Ventajas y desventajas del uso de ozono	15
1.3.2 Reacciones específicas con ozono	16
1.3.2.1 Reactividad del ozono molecular	18
1.3.2.2 Descomposición de ozono	18
1.3.3 Generación de ozono	20
1.3.4 Principales aplicaciones de ozono	22
1.3.4.1 Desinfección contra patógenos	24
1.3.4.2 Control de olor y sabor en el agua	24
1.3.4.3 Remoción de color	25
1.3.4.4 Eliminación de compuestos orgánicos sintéticos	25
1.3.4.5 Incremento de la biodegradabilidad orgánica	25
1.3.4.6 Control de algas	26
1.3.5 Sistemas de ozonificación continua	27
1.3.5.1 Efecto venturi y tubo venturi inyector	27
1.3.5.2 Consideraciones para un óptimo tratamiento en proceso de ozonificación continua	29

2. PARTE EXPERIMENTAL	32
2.1 Evaluación del efecto de la variación del flujo sobre la concentración absorbida de ozono para un tubo venturi inyector a través de un equipo construido a escala de laboratorio	32
2.1.1 Materiales y construcción del sistema	32
2.1.2 Determinación de la cantidad de ozono que ingresa al sistema	34
2.2 Definición de las condiciones de análisis en HPLC que permitan separar las tres sustancias farmacéuticas en estudio	35
2.2.1 Preparación de las soluciones estándar	36
2.2.2 Desarrollo del método de análisis en el equipo HPLC	37
2.2.3 Elaboración de las curvas de calibración	39
2.3 Estudio del efecto de la variación del pH, la dosis de ozono y la alcalinidad en un proceso de ozonificación continua para disminuir la concentración de los productos farmacéuticos en estudio	40
2.3.1 Preparación del efluente contaminado con productos farmacéuticos en estudio	40
2.3.2 Tratamiento del efluente preparado en el sistema de ozonificación continua	41
2.4 Estimación de los costos de tratamiento del efluente en una planta piloto	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 Evaluación del efecto de la variación del flujo sobre la concentración absorbida de ozono para un tubo venturi inyector a través de un equipo construido a escala de laboratorio	45
3.1.1 Construcción del sistema de ozonificación continua	45
3.1.2 Determinación de la cantidad de ozono que ingresa al sistema	48
3.2 Definición de las condiciones de análisis en HPLC que permitan separar las tres sustancias farmacéuticas en estudio	54
3.2.1 Desarrollo del método de análisis en el equipo HPLC	54
3.2.2 Elaboración de las curvas de calibración	57
3.3 Estudio del efecto de la variación del pH, la dosis de ozono y la alcalinidad en un proceso de ozonificación continua para disminuir la concentración de los productos farmacéuticos en estudio	60
3.3.1 Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹	60
3.3.2 Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹	62
3.3.3 Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹	65
3.3.4 Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹	67

3.3.5	Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹	70
3.3.6	Remoción de los compuestos farmacéuticos a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹	72
3.3.7	Discusión y selección de las mejores condiciones de pH y alcalinidad	75
3.3.7.1	Influencia del pH en la remoción de los compuestos farmacéuticos	79
3.3.7.2	Influencia de la alcalinidad en la remoción de los compuestos farmacéuticos	81
3.3.8	Análisis del efecto de las diferentes variables sobre la disminución de la concentración de los compuestos farmacéuticos en el sistema de ozonificación continua	
3.3.9	Mejores resultados obtenidos en la remoción de los compuestos farmacéuticos de un efluente en el sistema de ozonificación continua	84
		87
3.4	Estimación de los costos de tratamiento del efluente en una planta piloto	88
3.4.1	Balance de masa, energía y selección de equipos de la planta piloto del proceso de ozonificación continua	88
3.4.1.1	Balance de masa	88
3.4.1.2	Selección de equipos	89
3.4.1.3	Balance de energía	89
3.4.2	Costo del tratamiento del efluente tratado con un sistema de ozonificación continua	94
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	96
4.1	Conclusiones	96
4.2	Recomendaciones	97
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	ANEXOS	109

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Concentraciones de ibuprofeno (IBU), diclofenaco (DICLO) y sulfametoxazol (SMX) encontrados en estudios en diferentes países	4
Tabla 1.2.	Potenciales estándar de reducción en medio acuoso de los principales oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos	10
Tabla 1.3.	Constante de la velocidad de reacción (k , $M^{-1} s^{-1}$) de ozono vs radical hidroxilo	10
Tabla 1.4.	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	12
Tabla 1.5.	Características fisico-químicas del ozono	15
Tabla 1.6.	Compatibilidad de ozono con distintos tipos de materiales	30
Tabla 1.7.	Materiales más recomendados para el uso de ozono en función de su aplicación y estado de agregación	30
Tabla 2.1.	Materiales empleados en la construcción del sistema de ozonificación continua	33
Tabla 2.2.	Especificaciones de los reactivos empleados en la determinación de ozono en el sistema de ozonificación continua	35
Tabla 2.3.	Especificaciones de los reactivos estándares empleados en el equipo HPLC	36
Tabla 2.4.	Composición porcentual volumétrica de las mezclas de metanol HPLC y acetonitrilo HPLC para las pruebas preliminares en la separación de los compuestos farmacéuticos en estudio	37
Tabla 2.5.	Composición porcentual volumétrica de agua HPLC con buffer KH_2PO_4 5 mM y acetonitrilo HPLC para las pruebas preliminares en la separación de los compuestos farmacéuticos en estudio	38
Tabla 2.6.	Especificaciones de los compuestos empleados en la preparación de las fases móviles probadas en el HPLC	38

Tabla 2.7.	Volúmenes y concentraciones empleados en la elaboración de los puntos de la curva de calibración de cada producto farmacéutico	40
Tabla 2.8.	Especificaciones de los fármacos comerciales empleados en este estudio	41
Tabla 2.9.	Número de registro sanitario de los fármacos empleados en este estudio	41
Tabla 3.1.	Flujos obtenidos a diferentes velocidades de la bomba peristáltica	46
Tabla 3.2.	Dosis de ozono que ingresa al sistema en función de la velocidad de la bomba peristáltica para los acoples en forma de T y Y	50
Tabla 3.3.	Dosis de ozono que ingresa al sistema mediante un acople en T	52
Tabla 3.4.	Resultado de la variación de gradientes entre metanol HPLC y acetonitrilo HPLC probadas para la separación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos en estudio a 222 nm y 40 °C	55
Tabla 3.5.	Resultado de la variación de gradientes entre agua HPLC con 5 mM de KH_2PO_4 y acetonitrilo HPLC probadas para la separación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos en estudio a 222 nm y 40 °C	56
Tabla 3.6.	Mejores condiciones de operación determinadas para el análisis de las sustancias farmacéuticas en estudio mediante el equipo HPLC	56
Tabla 3.7.	Tiempos de retención de las soluciones estándar de los productos farmacéuticos analizados en el equipo HPLC	59
Tabla 3.8.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	60
Tabla 3.9.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	63

Tabla 3.10.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	65
Tabla 3.11.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	68
Tabla 3.12.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	70
Tabla 3.13.	Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	73
Tabla 3.14.	Porcentajes de remoción de cada fármaco de estudio a diferentes valores de pH y alcalinidades de un efluente tratado con ozono	75
Tabla 3.15.	Constantes de velocidad para la reacción de los compuestos farmacéuticos con ozono	76
Tabla 3.16.	Cantidad de energía diaria necesaria para el funcionamiento de la planta piloto de ozonificación continua	89
Tabla 3.17.	Hoja de especificaciones del venturi	91
Tabla 3.18.	Hoja de especificaciones de la bomba peristáltica	92
Tabla 3.19.	Hoja de especificaciones de la planta compacta de generación de ozono	93
Tabla 3.20.	Precios de los equipos necesarios para el funcionamiento de la planta piloto de ozonificación continua	94
Tabla 3.21.	Gastos por consumo eléctrico de la planta piloto	95
Tabla 3.22.	Detalle de los costos de implantación de una planta piloto de ozonificación continua sin tomar en cuenta al operario (Duración del proyecto = 10 años)	95
Tabla AII.1.	Gasto de Na ₂ S ₂ O ₃ empleado en las titulaciones para determinar la cantidad de O ₃ que ingresa al sistema de ozonificación continua	112

Tabla AV.1.	Resultados obtenidos en la medición de la cantidad de ozono producida	118
Tabla AVII.1.	Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de sulfametoxazol en el equipo HPLC	120
Tabla AVII.2.	Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de diclofenaco en el equipo HPLC	121
Tabla AVII.3.	Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de ibuprofeno en el equipo HPLC	121
Tabla AVIII.1.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	123
Tabla AVIII.2.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	124
Tabla AVIII.3.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	125
Tabla AVIII.4.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	126
Tabla AVIII.5.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	127
Tabla AVIII.6.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	128
Tabla AVIII.7.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	129

Tabla AVIII.8.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	130
Tabla AVIII.9.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	131
Tabla AVIII.10.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	132
Tabla AVIII.11.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	133
Tabla AVIII.12.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	134
Tabla AVIII.13.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	135
Tabla AVIII.14.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	136
Tabla AVIII.15.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	137
Tabla AVIII.16.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	138
Tabla AVIII.17.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	139

Tabla AVIII.18.	Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	140
Tabla AX.1.	Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de sulfametoxazol en el sistema de ozonificación continua	143
Tabla AX.2.	Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de diclofenaco en el sistema de ozonificación continua	144
Tabla AX.3.	Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de ibuprofeno en el sistema de ozonificación continua	145

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Componentes de un ciclo cerrado de agua con la reutilización indirecta de agua potable	3
Figura 1.2.	Estructura del ibuprofeno	5
Figura 1.3.	Estructura del diclofenaco de sodio	7
Figura 1.4.	Estructura del sulfametoxazol	8
Figura 1.5.	Estructura de la trimetoprima	9
Figura 1.6.	Distribución de los POAs empleados en la degradación de compuestos farmacéuticos	11
Figura 1.7.	Reactividad de ozono en medio acuoso	18
Figura 1.8.	Estructuras de resonancia de las moléculas de ozono	18
Figura 1.9.	Reacción de ozono con las olefinas: Mecanismo de Criegee	19
Figura 1.10.	Representación esquemática de una reacción electrofílica con ozono	20
Figura 1.11.	Mecanismo de descomposición del ozono	21
Figura 1.12.	Vista de la sección transversal de los elementos principales de un generador de ozono de tipo descarga corona	23
Figura 1.13.	Componentes un tubo venturi	27
Figura 1.14.	Succión generada por el vacío que provoca la caída de presión en un venturi	28
Figura 1.15.	Esquema de un tubo venturi inyector de media pulgada empleado en el sistema de ozonificación continua	28
Figura 3.1.	Curva de operación de la bomba peristáltica empleada en el sistema de ozonificación continua	46
Figura 3.2.	Esquema de los acoples en forma de Y y T empleados en el sistema de ozonificación continua	47
Figura 3.3.	Esquema del venturi conectado al acople en forma de T	48

Figura 3.4.	Esquema del sistema de ozonificación continua empleado en el tratamiento de un efluente contaminado con productos farmacéuticos, ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol	49
Figura 3.5.	Dosis de ozono que ingresa al sistema en función de la velocidad de la bomba peristáltica para los acoples en forma de T y Y	50
Figura 3.6.	Variación de la dosis de ozono que ingresó al sistema con un acople en forma de T en función del flujo (incluyen las desviaciones estándar en las mediciones)	53
Figura 3.7.	Barrido en el espectrofotómetro UV-visible de las soluciones de 5 ppm de los fármacos en estudio (ibuprofeno, diclofenaco, sulfametoxazol y mezcla de los tres)	54
Figura 3.8.	Cromatograma del análisis por HPLC de la mezcla de soluciones estándar de sulfametoxazol, diclofenaco y de ibuprofeno a 41,66 ppm con el empleo de una composición de fase móvil de ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH ₂ PO ₄ 50:50	57
Figura 3.9.	Curva de calibración del equipo HPLC de una solución estándar de sulfametoxazol ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH ₂ PO ₄ (50:50))	58
Figura 3.10.	Curva de calibración del equipo HPLC para la solución estándar de diclofenaco ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH ₂ PO ₄ (50:50))	58
Figura 3.11.	Curva de calibración del equipo HPLC para la solución estándar de ibuprofeno ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH ₂ PO ₄ (50:50))	59
Figura 3.12.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios ciclos	61
Figura 3.13.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios ciclos	61
Figura 3.14.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios ciclos	62

Figura 3.15.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	63
Figura 3.16.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	64
Figura 3.17.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	64
Figura 3.18.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	66
Figura 3.19.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	66
Figura 3.20.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	67
Figura 3.21.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	68
Figura 3.22.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	69
Figura 3.23.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	69
Figura 3.24.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	71

Figura 3.25.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	71
Figura 3.26.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	72
Figura 3.27.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	73
Figura 3.28.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	74
Figura 3.29.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos	74
Figura 3.30.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente con una alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5	79
Figura 3.31.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente con una alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5	80
Figura 3.32.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente con una alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ , tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5	80
Figura 3.33.	Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹	82
Figura 3.34.	Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹	82

Figura 3.35.	Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO ₃ L ⁻¹	83
Figura 3.36.	Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de sulfametoxazol en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)	85
Figura 3.37.	Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de diclofenaco en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)	85
Figura 3.38.	Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de ibuprofeno en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)	86
Figura 3.39.	Diagrama de flujo del proceso (PFD) de la planta piloto de ozonificación continua	90
Figura AIX.1.	Cromatograma del análisis por HPLC de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ antes de ser tratado en un sistema de ozonificación continua que trabajó a diferentes flujos y en varios reciclos	141
Figura AIX.2.	Cromatograma del análisis por HPLC de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO ₃ L ⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabajó a un flujo de 1 408,7 mL min ⁻¹ y 2 reciclos	142
Figura AXI.1.	Esquema del proceso de ozonificación continua para el balance de masa de la planta piloto	146
Figura AXII.1.	Cotización del venturi marca Mazzei. AGROSISTEMAS (2015). Fecha de emisión 2015-02-21. Ing. Alberto Padilla	149
Figura AXII.2.	Cotización del generador de ozono. OzonoSistm Ingeniería del ozono S. L. (2015). Fecha de emisión 2015-02-19. Lic. Sergio Sánchez	150
Figura AXII.3.	Cotización de la bomba peristáltica marca Iwaki. INDUCOM (2015). Fecha de emisión 2015-03-21. Ing. Jimmy Ordoñez	151

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Standard Method 2350 E. Demanda Ozono / Sistema Semi-Batch	110
ANEXO II Ejemplo de cálculo de la cantidad de ozono inyectada al sistema	112
ANEXO III Cálculos para la preparación de soluciones empleadas en la determinación de la cantidad de ozono y el buffer en el equipo HPLC	114
ANEXO IV Cálculos de alcalinidad	116
ANEXO V Determinación de la producción de ozono del generador PHILAQUA, modelo BMT 802M	118
ANEXO VI Cálculo del porcentaje de ozono producido en el generador que ingresa al Venturi	119
ANEXO VII Resultados del equipo HPLC para la construcción de la curva de calibración de los compuestos farmacéuticos	120
ANEXO VIII Resultados obtenidos en el equipo HPLC de la remoción de los compuestos farmacéuticos tratados en el sistema de ozonificación continua	122
ANEXO IX Cromatogramas obtenidos en el equipo HPLC de la mezcla de los productos farmacéuticos en estudio	141
ANEXO X Resultados de los análisis de varianza en el programa Statgraphics Centurion XVI	143
ANEXO XI Balance masa de la planta piloto de proceso de ozonificación continua	146
ANEXO XII Cotizaciones para los equipos empleados en la planta piloto de proceso de ozonificación continua	149

ABREVIATURAS

ANOVA: Análisis de varianza

COP: Contaminante orgánico persistente

DICLO: Diclofenaco de sodio

HPLC: High Performance Liquid Chromatography (cromatografía líquida de alta resolución)

IBU: Ibuprofeno

LSD: Least Significant Difference (diferencia mínima significativa)

mAU: Unidades de mili absorbancia para espectroscopia UV-visible

PFD: Process flow diagram (diagrama de flujo del proceso)

PM: Peso molecular g mol^{-1}

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

SMX: Sulfametoxazol

TRI: Trimetoprima

UV-Vis: Ultravioleta y Visible

VWD: Variable Wavelength Detector (detector de longitud de onda variable)

GLOSARIO

Alotropía: Existencia de un elemento en un estado físico dado, en dos o más formas, con estructuras y ordenamientos atómicos particulares. El oxígeno existe en estado gaseoso en dos formas alotrópicas: molécula de oxígeno O₂ y trióxígeno O₃ (ozono) (Angenault, 1998, p. 29).

Antiflogístico: Es un medicamento que sirve para calmar la inflamación (Cortés, 2000, p. 20).

Antipirético: Es un medicamento que sirve para bajar la fiebre (Cortés, 2000, p. 20).

Biocida: Es un producto empleado para destruir, neutralizar, impedir la acción o ejercer control sobre cualquier microorganismo dañino por medios químicos o biológicos. Los desinfectantes, conservantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas e insecticidas son los biocidas más comunes (GreenFacts, 2009, p. 1).

Cápsulas: Preparados en los cuales el producto farmacéutico dosificado se encuentra ya sea en forma sólida o líquida recubierto por una envoltura cilíndrica o esférica, dura o blanda. Se las administra por deglución para evitar el sabor y el olor de los medicamentos (Verges, 2013, p. 175).

Cefalea: Dolor de cabeza violento y tenaz, algunas veces intermitente y grave, que afecta ordinariamente a uno de los lados de la cabeza; como la jaqueca (Cortés, 2000, p. 34).

Ciclooxigenasa: Esta enzima es la clave en la síntesis de las prostaglandinas, mediante la oxidación del ácido araquidónico (Gómez-Reino y García, 2000, p. 27).

Coccidiosis: Enfermedad intestinal generada por un parásito que produce una destrucción del epitelio intestinal y tejido conectivo de la mucosa que provoca inflamación, secreción, diarrea y hemorragia (Cortés, 2000, p. 38).

Daphnia: También llamada pulga de agua, corresponde al género de crustáceos plantónicos de agua dulce, que tiene la forma de una lenteja pequeña (Cleuvers, 2004, p. 309).

Diagrama de Pareto: Es una gráfica de barras que lista en orden descendente de importancia las causas de fenómenos observados. Primero se mencionan las causas más frecuentes, después aquellas que son menos frecuentes. Este diagrama se basa en el principio de Pareto, el mismo que dictamina que el 20 % de las causas totales, originan el 80 % de los efectos (Spiegel y Stephens, 2005, p. 495).

Electrófilo: Se dice de una entidad, molécula o ion, que presenta un sitio con deficiencia de electrones (polaridad δ^+ , o presencia de una laguna electrónica) que genera una carga negativa (Angenault, 1998, p. 143).

Nucleófilo: Se trata de una entidad rica en electrones, con carga negativa o que tiene un par electrónico libre, que presenta una afinidad hacia todo centro empobrecido en electrones llamado electrófilo (Angenault, 1998, p. 308).

Número CAS: Es un código numérico único otorgado por la división CAS (Chemical Abstracts Service) de la Sociedad Americana de Química, que identifica a una sustancia química y la vincula con una gran cantidad de información específica (Chemical Abstracts Service, 2015, p. 1).

Nutracéuticos: Se define como un nutracéutico a cualquier sustancia que una vez ingerida produce efectos beneficiosos en la salud, incluidos la prevención y el tratamiento de enfermedades (Vyhmeister, 2009, p. 3).

Prostaglandinas: Son sustancias de carácter lipídico derivadas de los ácidos grasos, que efectúan tanto funciones relacionadas con la homeostasis de diversos órganos como con el dolor, la inflamación y el desarrollo de neoplasias (masas anormales de tejido) (Gómez-Reino y García, 2000, p. 27).

Sustancias húmicas: Se usa como nombre genérico para describir a una fracción de materia orgánica del suelo, que incluye a un grupo de sustancias difícilmente clasificables, de color oscuro, desde marrón a negro, muy resistentes al ataque microbiano, de alto peso molecular, de naturaleza coloidal, propiedades ácidas y formadas por reacciones secundarias de síntesis (Camargo y Cruz, 1999, p. 63).

Tabletas o comprimidos: Sólidos resultantes de la aglomeración de fármacos en fase sólida después de una compresión mecánica de un granulado, mezclados con sustancias determinadas que son denominadas excipientes. Generalmente se presentan en forma redonda y se los recubre con una o varias capas de film o laca, con la finalidad de enmascarar el sabor, color, olor u obtener una forma de liberación controlada. Esta es la forma farmacéutica más empleada (Pascuzzo, 2008, p. 36).

Varianza: La varianza de un conjunto de datos se define como el cuadrado de la desviación estándar (Spiegel y Stephens, 2005, p. 91).

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la ozonificación de un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno (antiinflamatorio), diclofenaco (analgésico) y sulfametoxazol (antibiótico), mediante la inyección continua de ozono a través de un venturi. Esta forma de tratar un efluente mediante ozono resulta nueva debido a que la manera convencional con la que se realizan los procesos de ozonificación es mediante el burbujeo en sistemas batch.

El sistema constó de un venturi acoplado a un generador de ozono y a una bomba peristáltica, la cual impulsó el efluente a través del venturi, donde se generó una caída de presión que permitió inyectar al ozono en el sistema. La determinación de la cantidad de ozono se realizó por medio del método yodométrico.

Se preparó un efluente sintético con concentraciones iniciales de: 7,15 ppm de sulfametoxazol; 13,42 ppm de diclofenaco y 10,18 ppm de ibuprofeno.

Este efluente fue tratado a cuatro velocidades de giro de la bomba peristáltica: 150, 175, 200 y 400 rpm, correspondientes a los flujos de 530,4; 595,7; 666,1 y 1 408,7 mL min⁻¹ y con tres valores de recirculación: 0, 1 y 2. Además, se analizó la influencia de dos valores de pH: 7,0 y 8,5; y tres alcalinidades: 0, 20 y 100 mg CaCO₃ L⁻¹. Los cambios en las concentraciones de los productos farmacéuticos se determinaron mediante análisis en un equipo HPLC, para lo cual se desarrolló un método que permitió separar, identificar y cuantificar estas sustancias.

Con la finalidad de evitar que exista el ingreso de una cantidad excesiva de ozono que no sea determinada por el flujo con que se mueve el agua, se colocó un acoplamiento en forma de T, con el cual se estableció una relación entre el flujo y la concentración de ozono inyectado. Se logró una inyección máxima de ozono de 7,32 ppm ($1,53 \times 10^{-4}$ mol O₃ L⁻¹) para un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹, para el sistema empleado.

Las condiciones a las cuales se logró una mayor remoción de los productos farmacéuticos en el sistema de ozonización continua fueron: un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹, correspondiente a una velocidad de giro de 400 rpm de la bomba peristáltica; pH de 8,5; alcalinidad de 0 mg CaCO₃ L⁻¹ y 2 reciclos en el sistema de ozonificación continua. Con estas condiciones se lograron porcentajes de remoción del 80,90 % para el sulfametoxazol, 84,38 % para el diclofenaco y 44,26 % en el caso del ibuprofeno.

Finalmente, se diseñó una planta piloto para tratar 3 m³ por día de un efluente contaminado con los productos farmacéuticos planteados en el presente estudio, donde se determinó un costo aproximado de tratamiento de 2,13 USD m⁻³ tratado.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha aumentado el interés sobre los compuestos farmacéuticos en el agua, debido a la detección de los mismos en cuerpos de agua, incluso después de la aplicación de los tratamientos convencionales. Esto ha llevado a considerar el potencial riesgo del uso de aguas tratadas en un ciclo cerrado del agua (Petrovic, Gonzalez y Barceló, 2003, p. 685).

La presencia de los productos farmacéuticos en el medio ambiente se debe, sobre todo, al consumo humano y a su aplicación en animales dedicados a la producción (Vieno, Tuhkanen y Kronberg, 2005, p. 183). Los compuestos farmacéuticos se excretan a través de la orina y las heces y son eliminados por medio de los sistemas de saneamiento, ya sea en sus formas originales o la de sus metabolitos, debido a que el cuerpo no necesariamente los emplea en su totalidad (Sanchis, 2012, p. 118). Además, estos compuestos pueden provenir de efluentes de empresas farmacéuticas. En general, las aguas residuales municipales son los principales receptores de productos farmacéuticos en el medio ambiente. En las plantas de tratamiento de aguas que utilizan sistemas convencionales, estos compuestos no son completamente eliminados y los efluentes de salida pueden contener concentraciones en partes por billón ($\mu\text{g L}^{-1}$). Mediciones realizadas por diversos autores evidencian la contaminación en aguas superficiales en el orden de partes por trillón (ng L^{-1}) a partes por millón ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Lindqvist, Tuhkanen y Kronberg, 2005, p. 2 219; Sacher, Lange, Brauch y Blankenhorn, 2001, p. 209)

Cleuvers (2004) determinó, mediante pruebas con daphnias y algas, que la ecotoxicidad de la mezcla de productos farmacéuticos es mayor que la de las sustancias de forma individual, incluso a concentraciones a las cuales estas últimas no mostraron efectos o estos fueron muy leves (p. 309). El gran número de fármacos y otros microcontaminantes presentes en las aguas residuales pueden generar efectos aditivos. Para el caso de los fármacos de naturaleza hormonal, se pueden ocasionar procesos de feminización en peces en los ecosistemas o la generación de peces hermafroditas (Von Gunten et al., 2005, p. 4 290); este efecto se debe a la reducción de las concentraciones de plasma de hormonas esteroides

sexuales, lo que retrasa su madurez (Sumpter, 2002, p. 275). La existencia de antibióticos dentro del medio ambiente podría promover la diseminación de la resistencia a los mismos, especialmente en patógenos humanos (Witte, 1998, p. 296). Algunos estudios han demostrado que los productos farmacéuticos presentes en aguas residuales pueden oxidarse de manera eficiente cuando se emplea ozono (O_3) (Von Gunten et al., 2005, p. 4 290).

Una problemática que se presenta en el tratamiento con ozono es la transferencia de masa del gas ozono al líquido a tratar. Debido a esta limitación han surgido algunas alternativas a los sistemas tradicionales de inyección de burbuja, como la inyección en difusores de microburbujas y la inyección de corriente lateral que es una alternativa de inyección de ozono en recipientes cerrados o en tubos. Estos últimos sistemas incluyen a los tubos venturi, que se utilizan para inyectar y mezclar el ozono con una corriente de alimentación de solución (Wang, Hung y Shammas, 2005, p. 346).

El ibuprofeno y el diclofenaco se encuentran dentro de los cuatro analgésicos y antiinflamatorios más comúnmente utilizados que son suministrados por prescripción médica y venta libre (Cortacans, Hernández Lehmann, Del Castillo, Montes y Hernández Muñoz, 2006, p. 5). El sulfametoxazol es un antibiótico sintético comúnmente utilizado para tratar bronquitis y enfermedades infecciosas del tracto urinario (Nasuhoglu, Yargeau y Berk, 2011, p. 67). Estos compuestos fueron seleccionados de acuerdo con los niveles de consumo comercial y los datos disponibles de su ocurrencia en medios acuáticos como aguas residuales, ríos y aguas subterráneas.

Estudios sobre la degradación de ibuprofeno, sulfametoxazol y diclofenaco, mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada, se han desarrollado exitosamente (Huber, Canonica, Park y Von Gunten, 2003, p. 1 016), pero las pruebas de ozonificación llevadas a cabo utilizan difusores de burbuja fina mediante procesos batch y no sistemas de inyección venturi, donde los procesos de transferencia de masa son más eficientes y se los puede realizar de manera continua (Wang et al., 2005, p. 346).

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 PRODUCTOS FARMACÉUTICOS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES

1.1.1 ASPECTOS GENERALES

Hasta principios del año 1990, los compuestos peligrosos no polares (contaminantes orgánicos persistentes (COP) y metales pesados) eran un foco de interés y conciencia como contaminantes prioritarios, por lo que eran parte de los programas de seguimiento intensivo (Petrovic et al., 2003, p. 685). Actualmente, estos compuestos son menos relevantes para los países industrializados, puesto que una reducción drástica de las emisiones se ha conseguido a través de la adopción de medidas apropiadas y la eliminación de las principales fuentes de contaminación. Sin embargo, la emisión de los llamados “emergentes” o “nuevos” contaminantes no regulados, se ha convertido en un problema ambiental y existe un consenso generalizado de que este tipo de contaminación puede requerir una intervención legislativa (Pérez, Niell, Colazzo, Besil, Cesio y Heinzen, 2012, p. 2).

Se consideran contaminantes emergentes a un diverso grupo de productos químicos que incluyen a los productos farmacéuticos e ingredientes activos en productos de cuidado personal, tanto de uso humano como veterinario, que incluyen no solo los medicamentos de prescripción y productos biológicos, sino también agentes de diagnóstico, nutracéuticos, fragancias, agentes de pantalla solar, etc. (Daughton y Ternes, 1999, p. 907). También se consideran como contaminantes emergentes a ciertos agentes tensioactivos, aditivos industriales, plastificantes, pesticidas, y otras sustancias químicas que alteran las funciones endócrinas (García, Gortáres y Drogui, 2011, p. 97). La presencia de estos compuestos en el medio ambiente no es precisamente nueva, pero existe una creciente preocupación por las consecuencias de los mismos, la determinación de los contaminantes emergentes se debe al desarrollo de nuevas técnicas analíticas más sensibles que han permitido determinar su presencia. Bajas concentraciones

de estos contaminantes se han detectado en el orden de ppm (partes por millón) o ppt (partes por trillón) y la mayoría continúa sin ser regulado o normalizado por casi todos los países (García et al., 2011, p. 96, 97).

De todos los contaminantes emergentes, los que posiblemente causan mayor inquietud son los compuestos farmacéuticos, es por ello que en los últimos años ha aumentado el interés acerca de la aparición de los mismos en el medio ambiente y su riesgo de contaminación en las aguas de consumo humano (Lindqvist et al., 2005, p. 2 219).

Estos compuestos y sus metabolitos bioactivos pueden introducirse continuamente como mezclas complejas al medio acuático a través de una serie de rutas, principalmente por los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), puesto que las mismas no remueven completamente los productos farmacéuticos luego del tratamiento, porque estas no están diseñadas con este propósito. Existe presencia de medicamentos en el orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Daughton y Ternes, 1999, p. 907; Vieno et al., 2005, p. 183).

La posibilidad de efectos continuos pero indetectables o inadvertidos en organismos acuáticos es particularmente preocupante porque los efectos podrían acumularse tan lentamente que grandes cambios no se detecten hasta que el nivel acumulativo de estos efectos finalmente acarree cambios irreversibles, que en otras circunstancias se atribuirían a la adaptación natural o sucesión ecológica (Daughton y Ternes, 1999, p. 907). La característica de estos contaminantes es que no necesitan ser persistentes en el medio ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación y eliminación pueden ser compensadas por su introducción continua en el medio ambiente (Petrovic et al., 2003, p. 685). Entre los efectos más representativos que generan los contaminantes emergentes predomina la interrupción del sistema endócrino, a través del boqueo o perturbación de las funciones hormonales, que afectan la salud de los seres humanos y de especies animales, a pesar que estos se encuentren en concentraciones bajas (García et al., 2011, p. 97).

En la Figura 1.1 se muestra el ciclo del agua, donde se presenta la concurrencia de distintas actividades humanas y los comportamientos ecológicos, y como las mismas generan contaminación del agua, donde las aguas residuales que son las principales rutas de acceso de contaminantes al medio ambiente acuático pueden ser de origen industrial, agrícola, ganadero y urbano. Estos contaminantes terminan diseminándose en los sistemas acuáticos naturales, que ingresan en las cadenas alimentarias de los distintos ecosistemas (Daughton y Ternes, 1999, p. 912). La finalización del ciclo del agua es una parte esencial de la gestión sostenible de los recursos hídricos. La creciente escasez de este recurso como fuente de agua potable y el progresivo consumo de la misma por la industria y la agricultura, debe ser contrarrestada por el uso eficiente y racional de los recursos hídricos (Petrovic et al., 2003, p. 685).

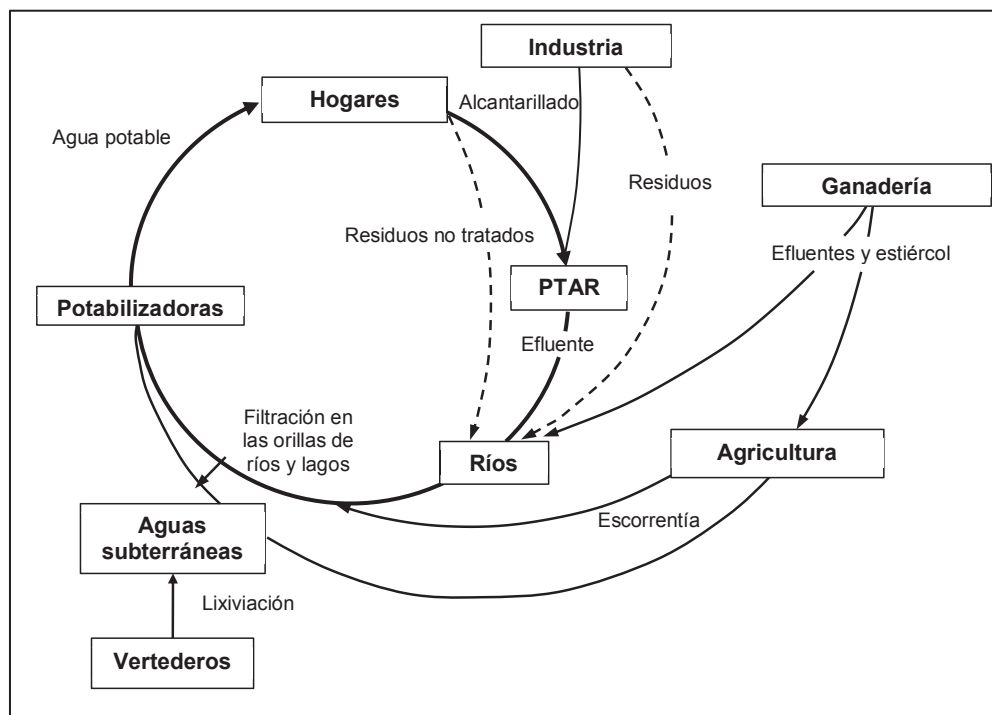


Figura 1.1. Componentes de un ciclo cerrado de agua con la reutilización indirecta de agua potable
(Petrovic et al., 2003, p. 686)

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de los productos farmacéuticos, sus metabolitos y productos de degradación y las características de los suelos, estos

compuestos pueden alcanzar aguas subterráneas y contaminar los acuíferos, o permanecer retenidos en el suelo y acumularse, lo que provocaría daños en el medio ambiente y a los seres humanos como resultado de la cadena trófica (Daughton y Ternes, 1999, p. 912).

1.1.2 FÁRMACOS EMPLEADOS EN ESTE ESTUDIO

En este estudio se seleccionaron para el trabajo los productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol para analizar su remoción mediante su tratamiento en un sistema de ozonificación continua. El ibuprofeno y el diclofenaco se encuentran dentro de los cuatro analgésicos y antiinflamatorios más comúnmente utilizados y suministrados por prescripción médica y bajo venta libre (Cortacans et al., 2006, p. 5). El sulfametoxazol destaca entre los antibióticos más prescritos en medicina humana. Estos fármacos se elaboran y consumen de forma masiva, lo que genera su continua introducción en el medio ambiente (Petrovic et al., 2003, p. 685). Estos tres compuestos han sido detectados en aguas residuales de plantas de tratamiento y en aguas superficiales (Vieno et al., 2005, p. 183).

Se han realizado estudios en varios países que han determinado la presencia de estos productos farmacéuticos. Las concentraciones detectadas se detallan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Concentraciones de ibuprofeno (IBU), diclofenaco (DICLO) y sulfametoxazol (SMX) encontrados en estudios en diferentes países

País - Lugar	IBU [$\mu\text{g L}^{-1}$]	DICLO [$\mu\text{g L}^{-1}$]	SMX [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Fuente
Alemania PTAR Frankfurt	3,4	2,1	-	(Ternes, 1998, p. 3 249)
Alemania Aguas subterráneas en Baden-Württemberg	-	0,590	0,410	(Sacher et al., 2001, p. 209)
Brasil PTAR Rio de Janeiro	-	0,06	-	(Stumpf, Ternes, Wilkena, Rodrigues y Baumann, 1999, p. 139)

Tabla 1.1. Concentraciones de ibuprofeno (IBU), diclofenaco (DICLO) y sulfametoxazol (SMX) encontrados en estudios en diferentes países (continuación...)

País - Lugar	IBU [µg L⁻¹]	DICLO [µg L⁻¹]	SMX [µg L⁻¹]	Fuente
España PTAR Galicia	2,75 – 5,70	-	0,25 – 0,58	(Carballa et al., 2004, p. 2 923)
Finlandia PTAR	13,1	0,35	-	(Lindqvist et al., 2005, p. 2 225)
Reino Unido Ríos Tyne, Tees, Mersey y Támesis y lago Belfast	0,928	0,195	-	(Thomas y Hilton, 2004, p. 439)
Suiza Lago Greifensee	1,3	0,99	-	(Tixier, Singer, Oellers y Müller, 2003, p. 1 061)

En Austria, Brasil, Alemania y Suiza se determinó que el ibuprofeno se encontraba en las aguas residuales y ríos, generalmente en concentraciones mucho más bajas que las determinadas para diclofenaco (Heberer, 2002, p. 8).

1.1.2.1 Ibuprofeno

En la Figura 1.2 se muestra la estructura del ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propiónico. Este compuesto es comercializado con el nombre de ibuprofeno. Por parte de algunas marcas comerciales como Dalsy®, Algiasdin®, Neobrufen® e Ibuprofeno®. Es un fármaco del grupo de los antiinflamatorios no esteroideo, ampliamente utilizado como antiflogístico, analgésico y antipirético, empleado para combatir cefaleas, dolores musculares y trastornos inflamatorios (Méndez-Arriaga et al., 2008, p. 4 243). Su actividad farmacológica se basa en la inhibición de la síntesis periférica de prostaglandinas (Cortacans et al., 2006, p. 7).

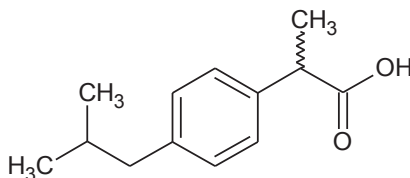


Figura 1.2. Estructura del ibuprofeno

(Daughton y Ternes, 1999, p. 916)

Algunos estudios han determinado que el ibuprofeno estimula el crecimiento de cianobacterias como la *Synechocystis sp.* PCC6803, con un incremento de un 72 % para una dosis de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e inhibe el crecimiento de plantas acuáticas como la *Lemna minor* en un 25 % a una dosis de 1 mg L^{-1} (Pomati, Netting, Calamari y Neilan, 2004, p. 394). El ibuprofeno ha demostrado que posee una acción significativa sobre el crecimiento de varias especies bacterianas y de hongos (Sanyal, Roy, Chowdhury y Banerjee, 1993, p. 110).

Los compuestos farmacéuticos como el ibuprofeno son sustancias contaminantes en cuanto mantienen su actividad farmacológica afuera de los medios y ambientes para los cuales fueron diseñados (Méndez-Arriaga et al., 2008, p. 4 244). Se ha demostrado que el ibuprofeno es relativamente persistente en el medio acuático ($t_{1/2} = 50$ d) (Yoon, Ryu, Oh, Choi y Snyder, 2010).

1.1.2.2 Diclofenaco

El 2-(2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil) acetato de sodio, más comúnmente conocido como diclofenaco de sodio y comercializado con las marcas comerciales como Arthotec®, Cambia®, Cataflam®, Voltaren XR®, Zipsor®, Zorvolex® es un fármaco del grupo de los antiinflamatorios no esteroideo (Hoeger, Köllner, Dietrich y Hitzfeld, 2005, p. 54; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 151). La estructura de este compuesto se presenta en la Figura 1.3. Ha sido usado para reducir la inflamación y como analgésico para reducir el dolor en condiciones como artritis y lesiones agudas. También se lo emplea para reducir el dolor menstrual o la dismenorrea (Dhaneshwar y Bhusari, 2010, p. 110).

El mecanismo de acción del diclofenaco en especies mamíferas se basa en la inhibición de las ciclooxigenasas (COX) y la posterior inhibición de la síntesis de prostaglandinas. Las prostaglandinas, sin embargo, no solo juegan un papel en la mediación del dolor, también están involucradas en la regulación de la circulación

de la sangre, la permeabilidad vascular y, especialmente, en la función renal, que incluye la retención de iones (Hoeger et al., 2005, p. 54).

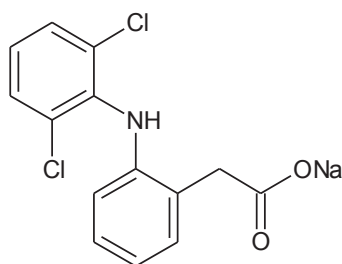


Figura 1.3. Estructura del diclofenaco de sodio
(Daughton y Ternes, 1999, p. 914)

El diclofenaco es un fármaco altamente tóxico para la vida acuática, como los peces, aunque también puede afectar a otros seres vivos, como las aves; esto se ha evidenciado, por ejemplo, en la dramática declinación en la población de buitres en India, que son atribuidas a envenenamientos con diclofenaco (Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 151). En algunas investigaciones se ha determinado que el diclofenaco afecta los riñones y la integridad de los tejidos de las branquias de la trucha marrón (*Salmo trutta*), una especie de salmónido nativa de los ríos de Alemania (Hoeger et al., 2005, p. 53).

Se ha demostrado que el diclofenaco no persiste en el medio ambiente acuático, posee una vida media muy corta, menos de un día y es vulnerable a la fotodegradación ($t_{1/2} = 4$ h) (Yoon et al., 2010, p. 640).

1.1.2.3 Sulfametoxazol

El 4-amino-N-(5-metilisoxazol-3-il)-benceno sulfonamida, cuya estructura se representa en la Figura 1.4, y más comúnmente conocido como sulfametoxazol y comercializado con las marcas comerciales como Austral®, Bacterol®, Bactrim®, Bactigel®, Cotrimoxazol®, Netocur®, Novidrine®, es un fármaco del grupo de los antibióticos de uso común y consumo global (Guo et al., 2015, p. 182). Este compuesto ha sido utilizado para tratar bronquitis, enfermedades infecciosas del

tracto urinario y enfermedades epidémicas como: la coccidiosis, la diarrea y la gastroenteritis (Nasuhoglu et al., 2011, p. 67).

Los antibióticos corresponden al tercer grupo de compuestos farmacéuticos más empleados en medicina humana y un 70 % en medicina veterinaria (Díaz-Cruz, López y Barceló, 2003, p. 341).

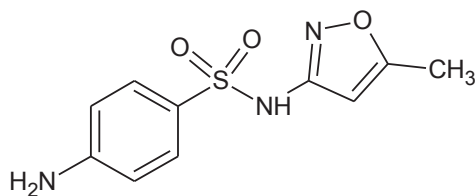


Figura 1.4. Estructura del sulfametoxazol
(Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 150)

Los antibióticos que se encuentren en el medio ambiente, como es el caso de las sulfonamidas, grupo al que pertenece el sulfametoxazol, originan resistencia en patógenos bacterianos (Witte, 1998, p. 296). A pesar de que no se observan efectos directos de este compuesto sobre la salud humana, existe una alarmante preocupación por el aumento de la resistencia bacteriana a los agentes antibióticos (Nasuhoglu et al., 2011, p. 67).

En el Ecuador, para el año 2008, se reportó que bacterias como la *Acinetobacter baumannii*, causante de provocar neumonía e infecciones del tracto urinario, presentaban resistencia a la acción combinada de sulfametoxazol con trimetoprima en un 68 % (Quizhpe, Encalada y Andrade, 2014, p. 27). El sulfametoxazol presenta una persistencia en el medio ambiente mayor a un año, por lo que se puede producir una acumulación con niveles biológicamente activos (Cortacans et al., 2006, p. 3).

El sulfametoxazol, por lo general, se prescribe en combinación con trimetoprima (Nasuhoglu et al., 2011, p. 67). En la Figura 1.5 se muestra la estructura de la trimetoprima.

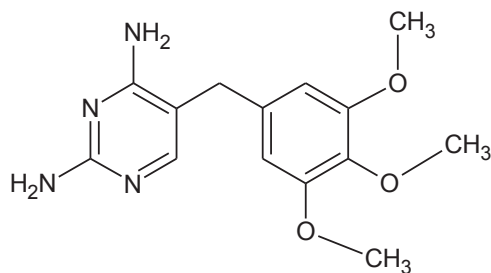


Figura 1.5. Estructura de la trimetoprima
(Homen y Santos, 2011, p. 2307)

El sulfametoxazol inhibe la síntesis bacteriana de ácido dihidrofólico que compite con el ácido para-aminobenzoico (PABA). La trimetoprima bloquea la producción del ácido tetrahidrofólico, mediante la inhibición de la enzima dihidrofolato reductasa. Esta combinación bloquea dos pasos sucesivos en la biosíntesis bacteriana de ácidos nucleicos y proteínas esenciales y por ello tiene un carácter bactericida (Martínez y Sánchez, 2007, p. 32).

1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

1.2.1 GENERALIDADES

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se definen como procesos en los cuales se generan radicales libres muy reactivos en soluciones acuosas, tales como los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, que tiene un significativo poder de oxidación (Lafi y Al-Qodah, 2006, p. 489). El radical hidroxilo presenta un alto potencial de oxidación comparado con otros oxidantes y solamente es superado por el flúor, como se muestra en la Tabla 1.2.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es un potente oxidante químico, no selectivo, que actúa muy rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos, como se muestra en la Tabla 1.3. El radical hidroxilo posee una mayor velocidad de reacción con compuestos orgánicos, en comparación con el ozono (Munter, 2001, p. 60). El radical hidroxilo se caracteriza por su baja selectividad de ataque, que resulta una propiedad útil para un oxidante utilizado en el tratamiento de aguas residuales, ya

que estas aguas pueden estar constituidas por una amplia variedad de compuestos (Lafi y Al-Qodah, 2006, p. 489).

Tabla 1.2. Potenciales estándar de reducción en medio acuoso de los principales oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos

Oxidante	Reacción de reducción	E°/V
Flúor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,050
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,870
Radical hidroxilo	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,800
Anión radical sulfato	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,600
Ión ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,200
Ozono	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	2,075
Ión peroxodisulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,010
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,763
Ión permanganato (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1,670
Radical hidroperoxilo (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow H_2O$	1,650
Ión permanganato (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,510
Radical hidroperoxilo (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,440
Ión dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,360
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,358
Dióxido de manganeso	$MnO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,230
Oxígeno	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
Bromo	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,065

(Atkins, 2006, p. 936; Kuhn, Försterling, y Waldeck, 2012, p. 707)

Tabla 1.3. Constante de la velocidad de reacción (k , $M^{-1} s^{-1}$) de ozono vs radical hidroxilo

Compuesto	O_3	$\cdot OH$
Alquenos clorados	$10^3 - 10^4$	$10^9 - 10^{11}$
Fenoles	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Compuestos orgánicos con N	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Aromáticos	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Cetonas	1	$10^9 - 10^{10}$
Alcoholes	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$

(Munter, 2001, p. 60)

Una particularidad de los POAs es que ningún compuesto más tóxico se produce durante la degradación (Wang et al., 2005, p. 317) y existe la posibilidad de lograr una mineralización completa de los contaminantes orgánicos (Munter, 2001, p. 61). Los POAs se emplean especialmente como pretratamientos previos a un tratamiento biológico para eliminar contaminantes que presentan poca biodegradabilidad, o como procesos de postratamiento para realizar una purificación de las aguas antes de ser vertidas en los cuerpos receptores (Klavarioti, Mantzavinos y Kassinos, 2009, p. 404).

El uso de los POAs para la remoción de compuestos farmacéuticos se ha incrementado de manera significativa en los últimos 10 años. Uno de los métodos más empleados es la fotocatalisis heterogénea que emplea semiconductores, la ozonificación y los procesos Fenton y foto-Fenton, como se muestra en la Figura 1.6 (Klavarioti et al., 2009, p. 404).

Huber et al. (2003) desarrollaron estudios exitosos sobre la degradación de ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada (p. 1 016).

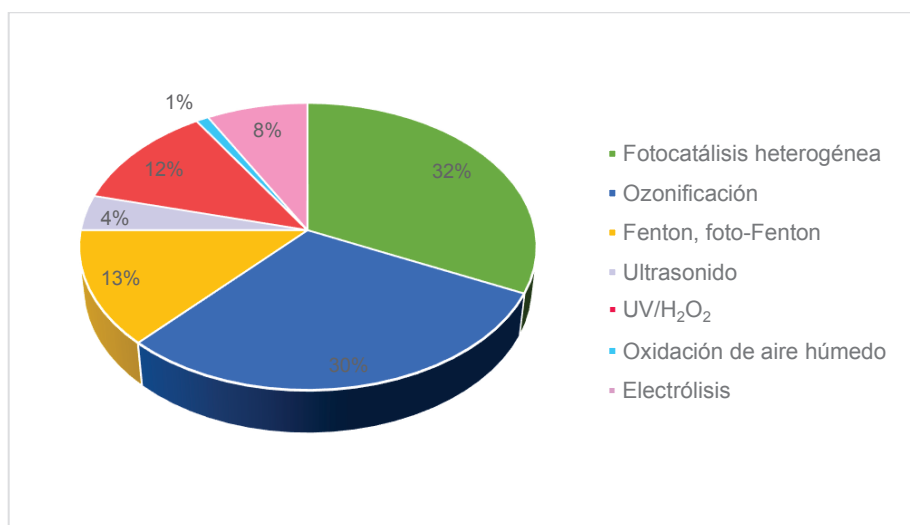


Figura 1.6. Distribución de los POAs empleados en la degradación de compuestos farmacéuticos (Klavarioti et al., 2009, p. 411)

1.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados en dos grandes grupos que se presentan en la Tabla 1.4:

- **Procesos no fotoquímicos:** son los procesos que generan radicales hidroxilo a través de la transformación de especies químicas sin emplear energía de la luz (Munter, 2001, p. 62).
- **Procesos fotoquímicos:** son los procesos que generan radicales hidroxilo a través del uso de la energía de la radiación ultravioleta (UV) y, en comparación con los procesos no fotoquímicos, presentan las ventajas de una reducción de costos de operación debido a un menor consumo de energía para generar radicales hidroxilo. Estos procesos evitan cambios drásticos de pH, impiden el uso de tanques de gran tamaño lo que permite tener sistemas de tratamiento de fácil movilidad y determinan un aumento en la velocidad de la reacción cuando se comparan con los mismos procesos, que no emplean energía luminosa (Domènech, Jardim y Litter, 2010, p. 15).

Tabla 1.4. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonificación en medio alcalino	Fotólisis del agua en el ultravioleta
Ozono/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂
Proceso Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/O ₃
Oxidación electroquímica	Foto – Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea (TiO ₂ /UV)
Uso de radiaciones ionizantes	
Oxidación con aire húmedo (WAO)	
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	

(Domènech et al., 2010, p. 4)

1.2.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Entre las ventajas más importantes de los procesos de oxidación avanzada, sobre los métodos tradicionales, se pueden indicar las siguientes (Domènech et al., 2010, p. 4; Klavarioti et al., 2009, p. 404):

- Por lo general se consigue la destrucción del contaminante y, por su carácter no selectivo, estos procesos permiten tratar la mayoría de compuestos orgánicos.
- La mayoría no generan lodos como subproductos del tratamiento, los mismos que necesitarían de un proceso de tratamiento posterior para su remoción.
- Consumen mucho menos energía que otros métodos como la incineración.
- Son muy útiles para la remoción de contaminantes refractarios que no pueden ser tratados por otros métodos de tratamiento, principalmente biológicos.
- No se generan subproductos de reacción, o se producen en bajas concentraciones.
- Evitan los efectos sobre la salud que generan el uso de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Por lo general mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Sirven para tratar contaminantes que se encuentran en bajas concentraciones del orden de ppb.

Entre las desventajas más significativas de los procesos de oxidación avanzada, se pueden mencionar las siguientes (Domènech et al., 2010, p. 4):

- Presentan elevados costos de operación y requerimiento de materiales caros, especialmente en procesos como la ozonificación.
- Requieren una constante adición de reactivos.

1.3 OZONO: CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES, GENERACIÓN Y PRINCIPALES USOS

1.3.1 GENERALIDADES

El ozono es una molécula metaestable, forma alotrópica del oxígeno, que tiene tres átomos y cuya fórmula química es O_3 , es un fuerte agente oxidante y desinfectante muy eficaz (Langlais, Reckhow y Brink, 1991, p. 133). En la Tabla 1.1 se muestra el potencial estándar de reducción del ozono en medio acuoso (2,075 V), en comparación con otros oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos. El ozono fue reconocido en 1840 por el químico alemán C. F. Schobein, quien determinó que el olor producido durante una descarga eléctrica era causado por un componente desconocido al que llamó ozono; este nombre se deriva de la palabra griega *ozein* que significa “oler” (Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 7).

El ozono es un gas incoloro y extremadamente inestable, debido a ello debe ser generado y utilizado “in situ” (Rodríguez, 2003, p. 13). A una temperatura de $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$, el ozono se condensa y se convierte en un líquido con un color azul pálido (Perry y Green, 1999, p. 2-20).

El ozono es una molécula que puede coexistir con el aire o con oxígeno de alta pureza. Esta molécula es poco soluble en agua, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la solubilidad de ozono es de 570 mg L^{-1} , mientras que el oxígeno es alrededor de 10 veces más soluble en agua que el oxígeno, el cloro es 12 veces más soluble que el ozono (EPA, 1999, p. 3-1; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 9).

La solubilidad del ozono en agua depende de la temperatura y de la concentración de este compuesto en la fase gaseosa. La concentración del ozono en el agua es directamente proporcional a la presión parcial del mismo en el aire y su estabilidad es inversamente proporcional al pH (Langlais et al., 1991, p. 112; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 10). En la Tabla 1.5 se presentan las características físico-químicas más relevantes del ozono.

Tabla 1.5. Características físico-químicas del ozono

Propiedad	Valor
Peso molecular [g mol ⁻¹]	48
Temperatura de fusión [°C]	-251
Temperatura de condensación [°C]	-112
Densidad (líquido a -182°C) [g mL ⁻¹]	1,572
Densidad (gas) [kg m ⁻³]	2,14
Presión crítica [atm]	54,6
Solubilidad en agua a 0,5 °C [mg L ⁻¹]	0,54
Solubilidad en agua a 12 °C [mg L ⁻¹]	0,34
Solubilidad en agua a 21 °C [mg L ⁻¹]	0,24
Solubilidad en agua a 31°C [mg L ⁻¹]	0,17
Solubilidad en agua a 60 °C [mg L ⁻¹]	0,0
Energía interior [KJ mol ⁻¹]	142,3
Ángulo de enlace [°]	116,5
Número CAS	10028-15-6

(Dositecno, 2007, p. 4; Langlais et al., 1991, p. 113; Perry y Green, 1999, p. 2-20)

1.3.1.1 Exposición al ozono y posibles daños a la salud

De acuerdo con las regulaciones de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA) se establecieron algunas pautas máximas de inhalación de ozono para un lugar de trabajo. Ningún trabajador debe estar expuesto a concentraciones de ozono superiores a 0,1 ppmv (0,2 mg m⁻³) durante una jornada de trabajo de 8 h, además ningún trabajador debe ser expuesto a una concentración máxima de ozono superior a 0,3 ppmv (0,6 mg m⁻³) durante más de 10 min, debido a que el ozono en concentraciones superiores a estos límites causa efectos irritantes en el sistema respiratorio y en los ojos. Estos límites son mayores que los correspondientes a las concentraciones de ozono que normalmente se pueden detectar mediante el olfato. Generalmente, las personas pueden detectar el ozono en concentraciones comprendidas entre 0,01 y 0,05 ppmv (0,02 a 0,10 mg m⁻³) (EPA, 1999, p. 3-40; Wang et al., 2005, p. 354).

1.3.1.2 Ventajas y desventajas del uso de ozono

Es importante considerar que el uso de ozono, al igual que otras tecnologías, tiene su propio conjunto de ventajas y desventajas, algunas de las cuales se presentan a continuación:

a) Ventajas

Las ventajas que presentan los procesos que usan ozono, basados en los documentos de la EPA y otros investigadores (EPA, 1999, p. 3-41; Gottchalk, Libra y Saupe, 2002, p. 28; Martínez, Pérez-Parra y Suay, 2011, p. 2 111; Wang et al., 2005, p. 319) se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Los procesos que se realizan con ozono poseen un fuerte poder oxidante, por lo que requieren tiempos de reacción cortos. Además, se pueden eliminar los agentes patógenos dentro de unos pocos segundos y su actividad biocida no está influenciada por el pH.
- El ozono es fácil de producir a partir del aire u oxígeno mediante descargas eléctricas.
- Generalmente, el uso de ozono no produce compuestos más tóxicos que los removidos.
- No altera el sabor ni el color del efluente tratado.
- El tratamiento proporciona oxígeno al agua, puesto que las reacciones en las cuales actúa el ozono, suponen su desaparición con la formación de oxígeno molecular.
- No requiere, en general, la adición de otros productos químicos.
- Oxida algunos metales como el hierro y el manganeso.
- Destruye y elimina algas.
- Reacciona eficazmente con componentes orgánicos e inorgánicos debido a su alto potencial de oxidación.
- Decae rápidamente en el agua, así evita cualquier efecto residual indeseable.

- Elimina el color, el sabor y los compuestos que generan mal olor, reduce la DQO y la turbidez de aguas tratadas.
- A pH alto y temperaturas elevadas, el ozono revierte su equilibrio y disminuye su solubilidad; esto permite obtener una mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$.

b) Desventajas

Sobre la base de información de la EPA y algunos investigadores, las desventajas que presentan los procesos que usan ozono (EPA, 1999, p. 3-41; Gottchalk et al., 2002, p. 28; Martínez et al., 2011, p. 2111; Rodríguez, 2003, p. 19; Wang et al., 2005, p. 319) son las siguientes:

- El ozono es tóxico.
- El costo de los procesos de ozonización es alto, si se comparan con los correspondientes a los procesos de la cloración.
- El rendimiento de los generadores de ozono es bajo (8,0 – 9,0 % en peso con oxígeno puro y 1,0 – 3,5 % con aire).
- Se necesita de dispositivos para destruir el ozono en el escape de los reactores de ozono para prevenir la exposición de diferentes usuarios a concentraciones no controladas de ozono ambiental.
- Se pueden producir aldehídos y cetonas indeseables, que pueden ser tóxicos, en una reacción con ciertos compuestos orgánicos.
- Ningún efecto residual está presente en el sistema de distribución, por lo que, para largas distancias, se requerirán procesos de postcloración.
- A diferencia del cloro, el ozono es poco soluble en agua, por lo que es necesario el uso de dispositivos para generar su inyección a un efluente, como es el caso de los difusores de burbuja fina y los tubos venturi.
- Generalmente el paso controlante en la oxidación con ozono es la transferencia de masa del gas en el agua.

1.3.2 REACCIONES ESPECÍFICAS CON OZONO

En una solución acuosa, el ozono puede reaccionar con varios compuestos (M) de las siguientes dos maneras (Langlais et al., 1991, p. 12):

- Directa con el ozono molecular, de forma lenta pero selectiva, favorecida por un pH ácido.
- Indirecta con especies radicalarias que son formadas cuando el ozono se descompone en el agua, de forma rápida pero no selectiva.

Estas reacciones se muestran en la Figura 1.7.

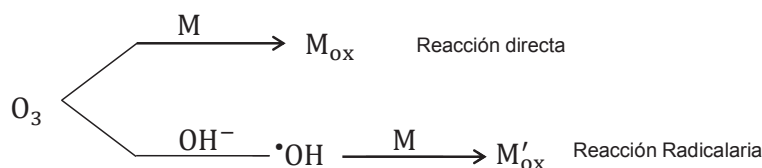


Figura 1.7. Reactividad de ozono en medio acuoso
(Rodríguez, 2003, p. 18)

1.3.2.1 Reactividad del ozono molecular

El ozono molecular presenta ciertas estructuras de resonancia que se muestran en la Figura 1.8 y que le permiten actuar como dipolo, agente electrofílico o agente nucleofílico (Langlais et al., 1991, p. 11).

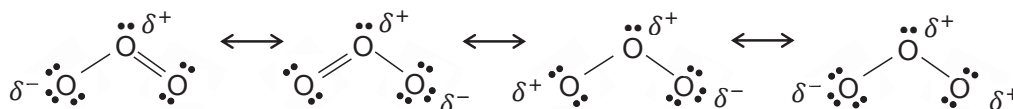


Figura 1.8. Estructuras de resonancia de las moléculas de ozono
(Muñoz, 1999, p. 5)

A continuación se representan los principales mecanismos de reacción del ozono:

- a) **Ciclo-adición (Mecanismo de Criegee):** Como resultado de la estructura dipolar del ozono, este puede conducir a ciclo adiciones dipolares 1-3, sobre enlaces insaturados, como por ejemplo los correspondientes a las olefinas, tal como se muestra en la Figura 1.9. Se observa la formación de ozónidos primarios, que terminan con la formación de compuestos carbonílicos y peróxido de hidrógeno (Langlais et al., 1991, p. 12).

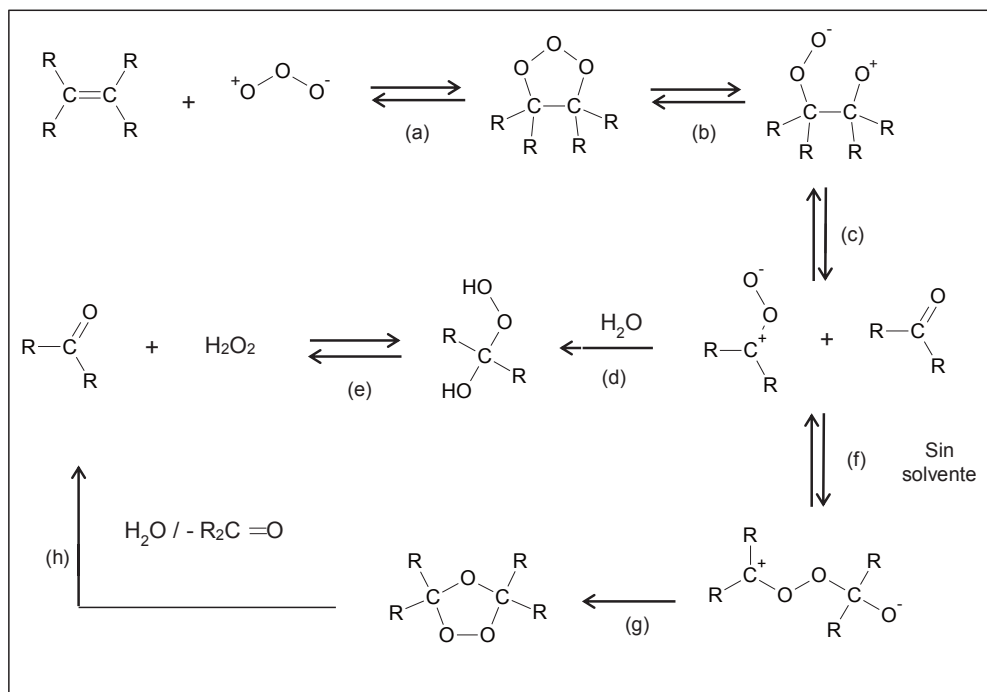


Figura 1.9. Reacción de ozono con las olefinas: Mecanismo de Criegee
(Muñoz, 1999, p. 7)

- b) **Reacción electrofílica:** Es una reacción de adición, la cual está restringida a sitios moleculares con una fuerte densidad electrónica es especial con ciertos compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos sustituidos con grupos donantes electrónicos ($-OH$, $-NH_2$ y compuestos similares) tienen una alta densidad electrónica en los carbonos localizados en las posiciones *orto* y *para*, por lo tanto son altamente reactivos con el ozono en esas posiciones como se muestra en la Figura 1.10 (Langlais et al., 1991, p. 13).

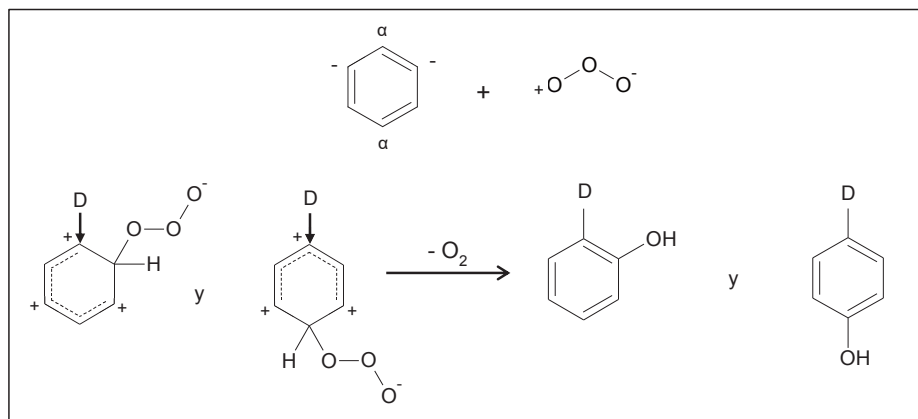


Figura 1.10. Representación esquemática de una reacción electrofílica con ozono
(Langlais et al., 1991, p. 13)

- c) **Reacción nucleofílica:** Esta reacción se produce sobre sitios moleculares con déficit electrónico, frecuentemente, en los carbonos que llevan grupo aceptor de electrones, en compuestos como alcoholes, éteres y aldehídos, que se caracterizan por la presencia de un grupo nucleofílico (-O-), el cual expone el carbono α al ataque inicial del ozono (Langlais et al., 1991, p. 13).

1.3.2.2 Descomposición de ozono

La estabilidad del ozono disuelto es afectada por factores como el pH, la luz ultravioleta, la concentración de ozono y la concentración de radicales “scavengers” (Langlais et al., 1991, p. 13). El rol de los iones hidroxilos es muy importante, debido a que el proceso de degradación de ozono puede iniciarse con estos iones (Wang et al., 2005, p. 322).



En la reacción de la Ecuación 1.1 se forma el anión peróxido de hidrogeno (OH_2^-), el cual es rápidamente protonado con el agua, como lo muestra la Ecuación 1.2. Sin embargo, una fracción podría quedar disociada para reaccionar con el ozono y producir (O_3^-) como se muestra en la Ecuación 1.3 (Dositecno, 2007, p. 6; Langlais

et al., 1991, p. 16), el cual ingresa en un mecanismo de descomposición que se presenta en la Figura 1.11.

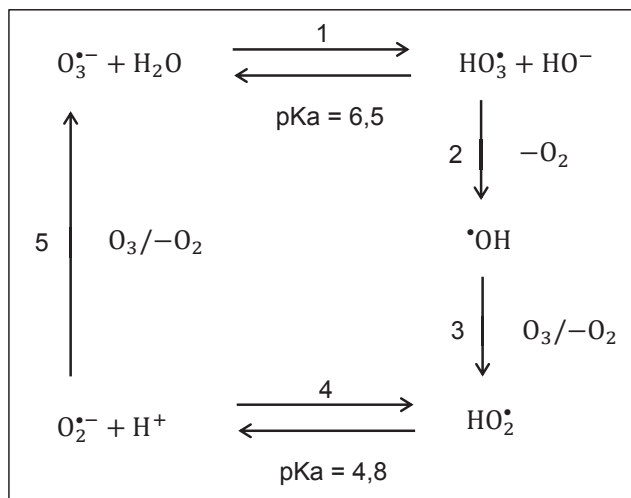


Figura 1.11. Mecanismo de descomposición del ozono
(Muñoz, 1999, p. 19)

La descomposición del ozono consiste en un proceso que incluye los pasos de iniciación, propagación y terminación de la reacción en cadena (Langlais et al., 1991, p. 17), como se presenta en la Figura 1.11 y se explica a continuación.

- Los iniciadores de la reacción de radicales libres son compuestos inorgánicos, orgánicos y radiación ultravioleta, capaces de formar el ion radical superóxido ($\text{O}_3^{\bullet-}$), a partir de la molécula de ozono, así como también capaces de definir la velocidad de los procesos de oxidación en función de su concentración.
- Los promotores de la reacción de radicales libres a partir de ozono son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas que regeneran el ion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o su forma protónica el radical hidroperóxido (HO_2^{\bullet}), a partir del radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$, como es el caso del O_3 y HS.

- Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales $\cdot\text{OH}$ sin regenerar el ion radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Entre ellos se encuentran iones bicarbonatos, carbonatos, grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas.

1.3.3 GENERACIÓN DE OZONO

Dado que el ozono es una molécula inestable y presenta un tiempo de vida media (pH = 7,0 y T = 20 °C) entre 20 y 30 min, debe ser generado en el punto de aplicación "in situ" para ser utilizado en el tratamiento del agua. La reacción de formación del ozono está descrita como una reacción endotérmica a partir del oxígeno elemental e involucra una elevada entropía de formación, como se muestra en las Ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6 (Langlais et al., 1991, p. 101; Rodríguez, 2003, p. 14).



$$\Delta S_f^\circ = -69,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad [1.5]$$

$$\Delta G_f^\circ = 161,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [1.6]$$

Algunas moléculas de oxígeno se rompen en átomos, los cuales al no poder existir por sí solos, se reagrupan y forman moléculas de oxígeno diatómicas y algunas triatómicas. Estas últimas presentan un débil vínculo entre sus átomos y forman el denominado ozono molecular (Langlais et al., 1991, p. 100).

La energía requerida para la reacción de formación de ozono, puede provenir de fotones o electrones. En el caso de usar fotones, estos deben corresponder a luz UV, con longitudes de onda menores a 200 nm. Si se utilizan electrones, estos deben provenir de fuentes de alto voltaje, ionizantes y procesos electrolíticos (electrólisis de ácido sulfúrico) (EPA, 1999, p. 3-4; Rodríguez, 2003, p. 15).

Así, el ozono se puede generar en forma natural durante las tormentas eléctricas o por acción de la radiación UV del sol. También se puede generar ozono mediante métodos de producción industrial, promovidos por la aplicación de un campo eléctrico, o con el uso de lámparas UV (Wang et al., 2005, p. 344).

La descarga corona, también conocida como descarga eléctrica silenciosa, consiste en hacer pasar un flujo de gas que contiene oxígeno a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y un espacio de descarga. De esta manera, a escala industrial las descargas eléctricas de alto voltaje con el método de descarga corona es la principal fuente de energía para la generación de ozono, debido a su seguridad y economía (Langlais et al., 1991, p. 101; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 8).

El voltaje se aplica a los electrodos, que causan un flujo de electrones a través del espacio de descarga. Estos electrones proporcionan la energía para disociar las moléculas de oxígeno, que dan lugar a la formación de ozono como se muestra en la Figura 1.12 (EPA, 1999, p. 3-4).

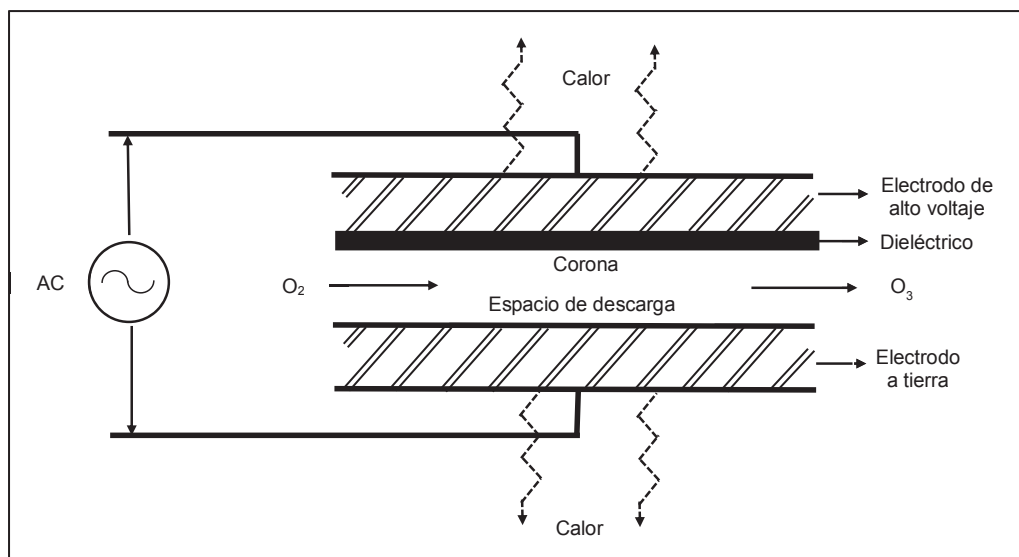


Figura 1.12. Vista de la sección transversal de los elementos principales de un generador de ozono de tipo descarga corona (Wang et al., 2005, p. 345)

Las condiciones operativas de los generadores de ozono se pueden subdividir en varios grupos, según la frecuencia y el voltaje aplicados, detallados a continuación:

- Baja frecuencia (60 Hz) y alto voltaje (> 20 000 V),
- Frecuencia media (600 Hz) y media tensión (< 20 000 V),
- Alta frecuencia (> 1 000 Hz) y baja tensión (< 10 000 V) (Wang et al., 2005, p. 345).

Un sistema de generación y transferencia de ozono clásico está compuesto por las siguientes unidades: fuente de gas (compresores o gas licuado), filtros de polvo, secadores de gas, generadores de ozono, unidades de contacto (difusores porosos de burbuja fina, inyectoros de ozono o tubos venturi o turbinas mezcladoras) y destructores de gas (EPA, 1999, p. 3-5).

1.3.4 PRINCIPALES APLICACIONES DE OZONO

Las principales aplicaciones que se realizan mediante el tratamiento con ozono se presentan a continuación:

1.3.4.1 Desinfección contra patógenos

La desinfección con ozono se refiere a la eliminación o inactivación de bacterias, partículas virales y parásitos de los suministros de agua potable (Langlais et al., 1991, p. 218; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 55). El ozono es un compuesto capaz de lograr la desinfección con menos tiempo de contacto y concentración que otros desinfectantes, tales como cloro, dióxido de cloro y monoclóramina. La desventaja que posee el ozono es que no genera un efecto residual en el sistema tratado, por lo que se requiere la presencia de uno de los desinfectantes mencionados anteriormente, para que genere un efecto residual en los sistemas tratados (EPA, 1999, p. 107).

1.3.4.2 Control de olor y sabor en el agua

Se ha demostrado que el ozono puede ser eficaz en el tratamiento de agua para mejorar los problemas de sabor y olor, especialmente cuando el agua está relativamente libre de “scavengers” o barredores de radicales. Una dosis de ozono de 2,5 a 2,7 mg L⁻¹ con un tiempo de contacto de 10 min reduce significativamente el olor y sabor de las aguas tratadas, puesto que reacciona con los compuestos responsable de producir estos parámetros, en el caso del olor compuestos que contienen azufre y nitrógeno (EPA, 1999, p. 3-16; Wang et al., 2005, p. 321). La combinación de ozono con otros procesos, especialmente carbón activado granular, aumenta considerablemente la eficiencia en la eliminación de olor y de sabor (Wang et al., 2005, p. 321).

1.3.4.3 Remoción de color

En la mayor parte de compuestos orgánicos cromóforos, el ozono destruye el grupo cromóforo, ya sean los dobles o triples enlaces, grupos carbonilo, imino (C=N) o diazo (N=N). La principal causa de color en las aguas naturales corresponde a la presencia de sustancias húmicas, las cuales a una dosis de ozono de 3,1 mg O₃ por cada mg de carbono total permite una remoción completa de color. La velocidad de oxidación de los colorantes se encuentra en función de la concentración de los mismos, la concentración de ozono, la velocidad de flujo de ozono-aire y el pH. Los productos generados por la descomposición del colorante no son tóxicos y pueden ser eliminados mediante tratamientos biológicos (Langlais et al., 1991, p. 154; Wang et al., 2005, p. 320).

1.3.4.4 Eliminación de compuestos orgánicos sintéticos

Los procesos de ozonificación pueden eliminar muchos productos químicos orgánicos sintéticos, los cuales incluyen a compuestos biocidas, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, colorantes, aminas y solventes (Langlais et al., 1991, p. 177).

Esta eliminación conduce a la transformación química de estas moléculas en subproductos no tóxicos. Esta transformación puede teóricamente producir una oxidación completa o mineralización que termina en la formación final de dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O), sin embargo, esto rara vez sucede en tratamientos de agua ya que no se cuenta con las condiciones necesarias (Wang et al., 2005, p. 321). Cualquier disminución en la cantidad de carbono orgánico total (TOC), puede ser debido a la formación de CO₂ en concentraciones bajas (por ejemplo, la descarboxilación de aminoácidos) o la formación y la pérdida de compuestos volátiles (Langlais et al., 1991, p. 177).

1.3.4.5 Incremento de la biodegradabilidad orgánica

El ozono puede ser eficaz para producir una oxidación parcial de compuestos orgánicos en el agua a compuestos biodegradables, que posteriormente pueden ser eliminados por tratamientos biológicos. Esta oxidación parcial permite obtener compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que son más fácilmente biodegradables (EPA, 1999, p. 3-17; Rodríguez, 2003, p. 34).

1.3.4.6 Control de algas

El ozono, al igual que otros oxidantes como el cloro y el dióxido de cloro, tiene un efecto letal sobre algunas algas o limita su crecimiento. El ozono también es capaz de actuar sobre ciertos zooplancton como es el caso de *Notholca caudate*, que es un importante alimento de muchas especies de invertebrados que se pueden encontrar en los sistemas de distribución de aguas. Algunos organismos primero deben ser inactivados mediante el uso de ozono antes de ser removidos por floculación y filtración (Wang et al., 2005, p. 321). Las principales razones para la eliminación de estos organismos son su potencial para desarrollar una floración de algas en lagos y reservorios; y por el tamaño que poseen no son retenidos en los procesos de filtración en las plantas de tratamiento de aguas, afectando la calidad del agua, en especial en su olor y sabor (Langlais et al., 1991, p. 207).

1.3.5 SISTEMAS DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

1.3.5.1 Efecto venturi y tubo venturi inyector

El efecto venturi, nombrado en honor al físico italiano Giovanni Battista Venturi (1746–1822), se basa en el teorema de Bernoulli, donde un fluido, sea gas o un líquido, circula a través de un venturi, y la presión dinámica alcanza su máximo valor en el sistema, mientras que la presión estática es la más baja en la garganta del tubo (Liptak, 2003, p. 375).

El tubo venturi se compone de una sección de entrada cilíndrica igual al diámetro de la tubería; una sección cónica convergente en la que el área transversal disminuye, que hace que la velocidad del fluido se incremente y la presión disminuya y un cono divergente de recuperación donde la velocidad disminuye y casi toda la carga de presión original se recupera (Liptak, 2003, p. 375; Streeter, Wylie y Bedford, 2000, p. 474). Todos estos componentes se muestran en la Figura 1.13.

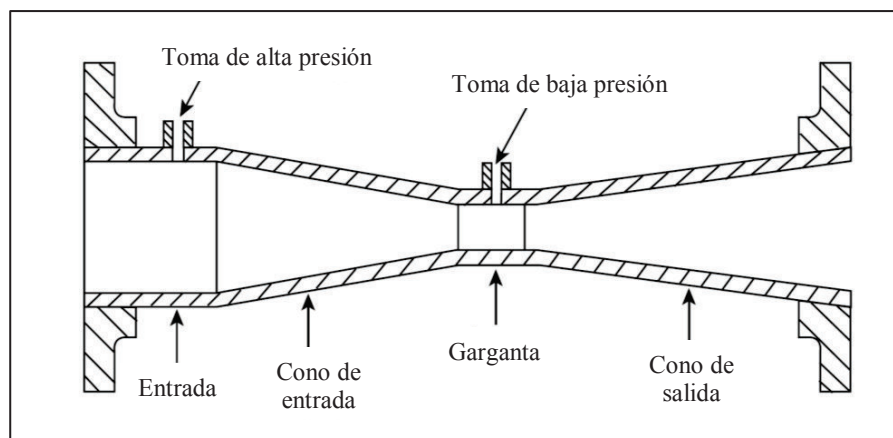


Figura 1.13. Componentes un tubo venturi
(Liptak, 2003, p. 376)

Por lo tanto, se genera una diferencia de presión en la garganta, la misma que puede ser empleada para medir un flujo o provocar una fuerza de succión, como se muestra en la Figura 1.14 (Ji et al., 2015, p. 25; Streeter et al., 2000, p. 474).

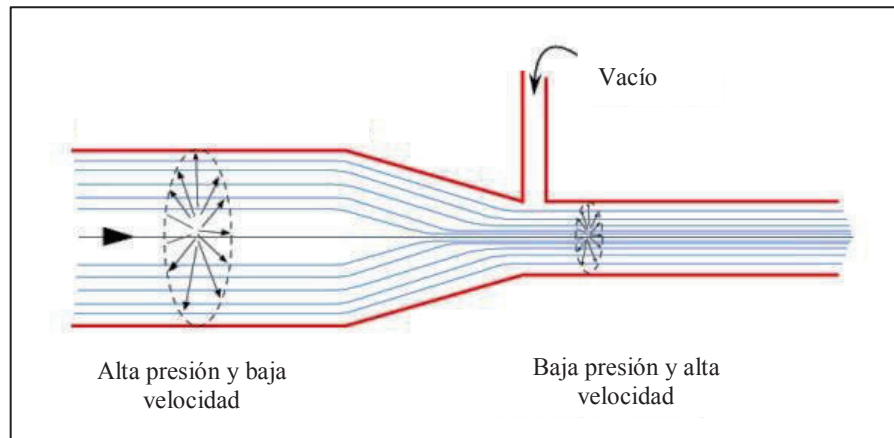


Figura 1.14. Succión generada por el vacío que provoca la caída de presión en un venturi (Ji et al., 2015, p. 25)

El venturi es ampliamente utilizado en la producción de equipos tales como aspiradoras, de transporte de polvo, enfriadores, medidores de flujo, secadores, etc. (Ji, Zhang, Xu, Wang, Li y Ju, 2015, p. 25).

Se ha observado que en los procesos que involucran una transferencia de masa, el uso de venturis presenta una mayor eficiencia que aquellos que emplean sistemas de inyección de burbuja e inyección en difusores de microburbujas (Wang et al., 2005, p. 346). En el presente estudio se empleó un venturi inyector en la construcción del sistema de ozonificación continua, el mismo que se muestra en la Figura 1.15.

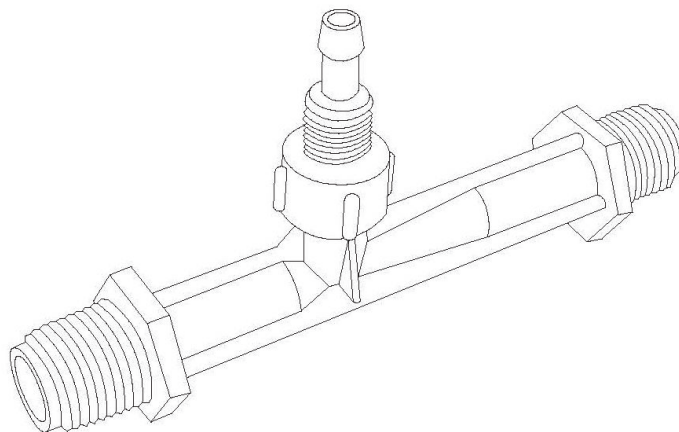


Figura 1.15. Esquema de un tubo venturi inyector de media pulgada empleado en el sistema de ozonificación continua

1.3.5.2 Consideraciones para un óptimo tratamiento en proceso de ozonificación continua

Se detallan ciertas variables que se deben considerar en los procesos de ozonificación continua.

- **El pH**

La eficiencia del proceso de ozonización está influenciada significativamente por el pH, lográndose una máxima eficiencia en la región alcalina, para el cual un mecanismo de reacción radicalaria de ozono es característica (Huber et al., 2003, p. 1 019; Sumegová, Derco y Melicher, 2013, p. 172; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 20). Es importante señalar que si el pH de operación es superior al valor del pKa del contaminante, y no se encuentra en estado molecular, tendría una mejora en las tasas de degradación (Gogate y Pandit, 2003, p. 533).

- **Temperatura**

El efecto que presenta la temperatura en los procesos de ozonificación es la resultante de los dos efectos simultáneos, el aumento de la constante de velocidad de la reacción (Sumegová et al., 2013, p. 172) y el efecto indirecto a través de la variación de la solubilidad del ozono con la temperatura. Debido a un aumento en la temperatura, la solubilidad del ozono disminuye, así se reduce la cantidad de ozono disponible para la reacción, lo que puede resultar en la disminución de los procesos de degradación (Gogate y Pandit, 2003, p. 534).

- **Materiales que soportan ozono**

Dado que el ozono posee un elevado potencial redox como agente oxidante (+ 2,075 E°/V), como se muestra en la Tabla 1.2, los materiales con los cuales va

a estar en contacto deben resistir este potencial. En la Tabla 1.6 se muestran los materiales que presentan una compatibilidad química con este compuesto.

Tabla 1.6. Compatibilidad de ozono con distintos tipos de materiales

Resistencia	Material
Excelente (Sin efecto)	Acero galvanizado en aire, Acero inoxidable - 316, butilo, Caucho etileno-propileno, Chemraz®, CPVC, Durachlor-51, Durlon 9000, EPDM, EPR, fluorosilicona, Hastelloy-C®, Hypalon®, Inconel, Kalrez, Kel-F® (PCTFE), PEEK, plástico ABS, policarbonato, poliuretano, PTFE (Teflon®), PVDF (Kynar®), Santoprene TM, silicona, titanio, Vamac, vidrio, Viton®
Bueno (Efecto Menor, ligera corrosión o decoloración.)	Acero inoxidable - 304, aluminio, bronce, cobre, latón, LDPE, poliacrilato, polisulfuro, PVC, Tygon®
Regular (Efecto moderado no se recomienda para uso continuo)	Acero galvanizado en agua, acetal (Delrin®), hierro fundido, Hytrel®, Monel, neopreno, polipropileno
Daño severo (No recomendado para cualquier uso)	Acero (suave, HSLA), Buna-N (nitrilo), caucho natural, magnesio, nylon, zinc

(PacificOzoneTM, 2014, p. 1)

Los materiales más adecuados para trabajar con ozono en función de la aplicación y estado de agregación se presentan en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Materiales más recomendados para el uso de ozono en función de su aplicación y estado de agregación

Sistemas que emplean ozono	Material
Ozono gas	Vidrio, PTFE (Teflon®), acero inoxidable (serie 300)
Ozono en solución	Acero inoxidable (serie 300), PVC, concreto, Plexiglás, PTFE (Teflon®), vidrio
Juntas, accesorios y materiales de sellado	Acero inoxidable (serie 300), Kalrez®, Kynar®, PTFE (Teflon®), Viton®, Tygon®
Generadores de ozono	Acero inoxidable AISI serie 316 y 321, aluminio 6061
Sistema con ozono gaseoso seco	Acero inoxidable AISI serie 304 y 316, Viton®, TFE, UPVC
Sistema con ozono gaseoso húmedo y sistemas de destrucción de ozono	Acero inoxidable AISI 316 y 316L
Tanques de contacto	Concreto con cemento Portland tipo 2 o 5, Hypalon, acero inoxidable serie 316L, PTFE (Teflon®),
Protección de los cables de energía eléctrica	PVC y recubrimientos de acero inoxidable

(Langlais et al., 1991, p. 438)

- **La alcalinidad**

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un agua para neutralizar un ácido fuerte (Snoeyink y Jenkins, 1990, p. 199), también está definida como la cantidad de ácido que puede añadirse a un líquido sin modificar el pH drásticamente. En la práctica, la alcalinidad se determina como la cantidad de ácido fuerte necesaria para titular una muestra de agua a un pH de 4,7. La alcalinidad total, normalmente expresada como mg CaCO₃ L⁻¹ equivalente, es la suma de HCO₃⁻, CO₃²⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, H₃SiO₄⁻, H₂BO₂⁻, CH₃COO⁻, OH⁻. Los constituyentes de la alcalinidad comúnmente encontrados en aplicaciones de agua potable son: HCO₃⁻, CO₃²⁻ y OH⁻ (Snoeyink y Jenkins, 1990, p. 199). En las aguas superficiales a pH neutro, el ion bicarbonato (HCO₃⁻) comprende el 95 % de la alcalinidad total (Jurenka, 2009, p. 77).

La mayoría de las aguas naturales tienen una alcalinidad en el intervalo de 10 a 500 mg CaCO₃ L⁻¹. Las aguas residuales son normalmente alcalinas, reciben la alcalinidad del suministro de agua, el agua subterránea y materiales añadidos durante el uso doméstico que incluyen detergentes y productos con base en jabón (Jurenka, 2009, p. 77; Snoeyink y Jenkins, 1990, p. 199). La alcalinidad debida a la presencia de carbonatos y bicarbonatos es importante para los peces y la vida acuática, puesto que protege a los sistemas de cambios de pH bruscos y hace que el agua sea menos vulnerable a la lluvia ácida, dado que actúa con un efecto tampón (Jurenka, 2009, p. 77).

El carbonato y el bicarbonato juegan un papel importante como “scavengers” o barredores de radicales [•]OH en los sistemas naturales (Munter, 2001, p. 63). Los productos de la reacción entre iones CO₃²⁻ o HCO₃⁻ con radicales [•]OH son radicales carbonato y bicarbonato pasivos como se muestran en las Ecuaciones 1.7 y 1.8 (Tarr, 2003, p. 325), que no interactúan más con ozono o compuestos orgánicos.



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO SOBRE LA CONCENTRACIÓN ABSORBIDA DE OZONO PARA UN TUBO VENTURI INYECTOR A TRAVÉS DE UN EQUIPO CONSTRUIDO A ESCALA DE LABORATORIO

2.1.1 MATERIALES Y CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA

Para evaluar el efecto de la variación del flujo sobre la concentración de ozono absorbida en el venturi, primero se construyó el sistema de ozonificación continuo, el cual estuvo compuesto por un tubo venturi de ½ pulgada de diámetro, que estaba conectado al equipo de ozonificación PHILAQUA, modelo BMT 802M, el mismo que fue la fuente de ozono. Este equipo genera ozono a partir de oxígeno industrial, proveniente de un tanque presurizado.

Al tubo venturi se le conectaron ciertos acoples para evitar que existiera el ingreso de una cantidad excesiva de ozono, la misma que no fue determinada por el flujo con que se mueve el agua producto de la caída de presión; se emplearon dos tipos de acoples un tubo de vidrio en forma de T y otro en forma de Y. El ozono generado que no ingresó al venturi, se burbujeó en agua con carbón activado para su destrucción y luego se envió a una sorbona.

El agua que circuló a través del sistema fue conducida por medio de una manguera de silicona de 8 mm de diámetro, que se acopló a una bomba peristáltica marca Thermo Scientific, modelo FH100X, la cual trabajó con un flujo máximo de 1 408 mL min⁻¹, determinado por una velocidad de giro de 400 rpm.

Se necesitaron dos recipientes de 12 L, en uno se encontraba el efluente inicial y en el otro recipiente se recolectó al efluente ya tratado. Se colocaron válvulas check a la salida del recipiente que almacenaba al efluente inicial y al acople de vidrio conectado al tubo venturi. Se colocó un manómetro de conexión vertical al final de

la manguera de silicona, que salía de la bomba peristáltica, con la finalidad de controlar la presión generada por la bomba y evitar el punto de ruptura de la manguera que era de 15 psi.

Todos los materiales y las cantidades empleados en la construcción del sistema de ozonificación continua se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Materiales empleados en la construcción del sistema de ozonificación continua

Cantidad	Descripción
1	Tubo venturi de ½"
2	Uniones universales de ½"
1	Válvula check de ½"
3	Codo cachimba de 90° de ½"
2	Adaptadores de tanque de ½"
2	Recipientes de 12 L
3	Neplos de ½"
3	Unión de ½"
4	Neplos flex de ½"
1	Tubo T de ½"
1	Reducción de ½" a 1/8"
1	Neplo de 10 cm de ½"
3	Cinta de teflón de ½" x 400" (10 m)
1	Manguera para ozono de 3/16"
2	Válvulas check para ozono de ¼"
1	Tubo en T de vidrio
1	Manguera de silicona
1	Manómetro de 100 psi
1	Manguera de gas
1	Tanque de oxígeno con flujómetro
1	Ozonificador PHILAQUA modelo BMT 802M
1	Bomba peristáltica Thermo Scientific FH100X

2.1.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE OZONO QUE INGRESA AL SISTEMA

Una vez ensamblado el equipo, se evaluó la variación de dosis de ozono que ingresó al sistema, en un rango de flujos controlados con una velocidad de giro de la bomba peristáltica entre 100 y 400 rpm. Para el cálculo de la demanda de ozono en un sistema semi – batch, se modificó el método estándar 2 350 E y se determinó el yodo liberado mediante titulación. Este método se describe en el Anexo I (APHA®, AWWA® y WEF®, 2009, p. 2-43), el mismo que consiste en la medición indirecta de la cantidad de ozono que ingresó a un sistema, en el cual el ozono reaccionó con una solución de yoduro de potasio (KI) al 2,0 %. En esta reacción, el yoduro (I⁻) es oxidado por el ozono para generar yodo (I₂), el cual es titulado con tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) 0,1 N en medio ácido, con la adición de una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2N y con almidón al 0,5 % como indicador (Gottchalk et al., 2002, p. 68; Rakness et al., 1996, p. 212).

Las reacciones de este método se presentan en las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 (Langlais et al., 1991, p. 95):



Este método fue modificado, ya que en el presente estudio se trabajó en un sistema continuo. Se hizo circular una solución de KI al 2,0 %, a través del sistema de ozonificación continua. Se abrió la válvula del tanque de oxígeno y con un flujo del gas a un caudal de 0,4 L min⁻¹ y una presión de 0,4 bar, se encendieron la bomba peristáltica y el generador de ozono PHILAQUA al mismo tiempo, se tomaron alícuotas de 100 mL para las velocidades de giro de la bomba peristáltica de: 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350 y 400 rpm. A cada una de estas alícuotas, se añadieron 10 mL de una solución de H₂SO₄ 2N. Esta mezcla se tituló con una

solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N hasta que el color se hiciera más claro; en este punto se añadieron 2 mL de una solución fresca de almidón soluble al 0,5 % y se tituló hasta que la solución se volvió transparente. Con la cantidad de gasto de tiosulfato de sodio se calculó la cantidad de ozono que ingresó al sistema, producto de la caída de presión generada en el tubo venturi, mediante cálculos estequiométricos con el uso de las Ecuaciones 2.1 y 2.3. Un ejemplo de este cálculo se presenta en el Anexo II.

Las especificaciones de los reactivos empleados en la determinación de la cantidad de ozono que ingresó al sistema que fueron empleados en el método iodométrico se presentan en la Tabla 2.2 y el cálculo de la preparación de las soluciones de los mismos se presenta en el Anexo III.

Tabla 2.2. Especificaciones de los reactivos empleados en la determinación de ozono en el sistema de ozonificación continua

Reactivo	Fórmula	PM [g mol ⁻¹]	Pureza [%]	Nº CAS	Marca
Almidón soluble	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	99	9005-84-9	BDH
Yoduro de potasio	KI	166,01	99	7681-11-0	PANREAC
Tiosulfato de sodio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,20	99	10102-17-7	M&B
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,01	95	7664-93-9	MERCK

2.2 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS EN HPLC QUE PERMITAN SEPARAR LAS TRES SUSTANCIAS FARMACÉUTICAS EN ESTUDIO

Se han realizado estudios en los cuales se ha determinado la presencia de los productos farmacéuticos, objeto de la investigación de este trabajo y la herramienta empleada para la identificación y cuantificación de los mismos ha sido un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia o High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Vieno et al., 2005, p. 183). Por esta razón, en este trabajo se desarrolló un método que permitió separar, identificar y cuantificar los fármacos:

ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol, con el uso de un equipo HPLC acoplado a un detector UV.

2.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR

Se utilizaron estándares de los reactivos: ibuprofeno, diclofenaco de sodio y sulfametoxazol de marca Fluka, cuyas especificaciones se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Especificaciones de los reactivos estándares empleados en el equipo HPLC

Reactivo	Fórmula	PM [g mol ⁻¹]	Pureza [%]	N° CAS	Marca
Diclofenaco de sodio sal, estándar farmacéutico secundario, trazable a la USP, PhEu y BP	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	318,13	99,9	15307-79-6	FLUKA
Ibuprofeno, estándar farmacéutico secundario, trazable a la USP, PhEu y BP	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	99,9	15687-27-1	FLUKA
Sulfametoxazol, estándar farmacéutico secundario, trazable a la USP, PhEu y BP	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28	99,6	723-46-6	FLUKA

Para preparar las soluciones que serían utilizadas en la construcción de las curvas de calibración, se pesaron 0,0313 g de cada estándar y se diluyeron con agua HPLC en un matraz de 250 mL para generar soluciones estándar de una concentración de 125 ppm.

Las soluciones fueron preparadas con agua HPLC y se varió el valor de su pH con la adición de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,01 N, para facilitar la disolución de los compuestos farmacéuticos, cuya solubilidad depende del grado de ionización en que estos se encuentran. Los compuestos farmacéuticos, seleccionados para este trabajo, son moléculas que poseen diferentes grupos ionizables. El grado de ionización que alcanzan depende del pH de la solución (Cortacans et al., 2006, p. 3; Guisado, Gil, Camacho y Torres, 2003, p. 161).

Se empleó hidróxido de sodio marca Merck de 99 % de pureza. Para la medición del pH se utilizó un pHmetro de marca HANNA modelo HI-3220. Los valores de pH fueron ajustados a un valor de 8,0.

2.2.2 DESARROLLO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS EN EL EQUIPO HPLC

Para la identificación y cuantificación de los productos farmacéuticos en estudio: diclofenaco (DICLO), ibuprofeno (IBU) y sulfametoxazol (SMX), se empleó un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de marca Agilent Technologies, modelo 1 120 Compact LC, que se encuentra en el Departamento de Ciencias Nucleares (DCN). Mediante ensayos preliminares con las soluciones estándar de los fármacos en estudio, se realizaron pruebas con diferentes fases móviles, a distintas composiciones. Primero se trabajó con mezclas de metanol HPLC y acetonitrilo HPLC, en los porcentajes que se detallan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Composición porcentual volumétrica de las mezclas de metanol HPLC y acetonitrilo HPLC para las pruebas preliminares en la separación de los compuestos farmacéuticos en estudio

% Metanol HPLC	% Acetonitrilo HPLC
0	100
10	90
20	80
30	70
100	0

Posteriormente, se probaron mezclas de acetonitrilo HPLC y agua HPLC, con la finalidad de variar la polaridad de la fase móvil. Sobre la base de análisis bibliográficos, se optó por añadir un buffer de fosfato monobásico de potasio (KH₂PO₄) en una concentración de 5 mM en el agua HPLC (pH = 5,66) (Agilent Technologies, 2013, p. 34) y se probaron las relaciones volumétricas indicadas en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Composición porcentual volumétrica de agua HPLC con buffer KH_2PO_4 5 mM y acetonitrilo HPLC para las pruebas preliminares en la separación de los compuestos farmacéuticos en estudio

% Agua HPLC KH_2PO_4 5 mM	% Acetonitrilo HPLC
10	90
20	80
30	70
40	60
45	55
50	50
55	45
60	40

Se empleó un flujo de la fase móvil de 1 mL min^{-1} (Agilent Technologies, 2013, p. 34). Las especificaciones de los componentes de las fases móviles se presentan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Especificaciones de los compuestos empleados en la preparación de las fases móviles probadas en el HPLC

Reactivo	Fórmula	PM [g mol^{-1}]	Pureza [%]	N° CAS	Marca
Acetonitrilo	CH_3CN	41,05	Grado HPLC	75-05-8	PANREAC
Agua	H_2O	18,02	Grado HPLC	7732-18-5	-
Fosfato de potasio monobásico	KH_2PO_4	136,09	99%	7778-77-0	SIGMA
Metanol	CH_3OH	32,04	Grado HPLC	67-56-1	FISHER SCIENTIFIC

Para el análisis de las soluciones estándar de los fármacos en el equipo HPLC, se colocaron dichas soluciones en viales ámbar con capacidad de 2 mL con la ayuda de jeringuillas estériles de 1 mL. Todas las muestras inyectadas fueron filtradas mediante filtros preparativos de la marca Milipore Millex - HV con membrana de PVDF, con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$. El volumen de inyección fue de $10 \mu\text{L}$ (Sigma Aldrich RTC, 2012, p. 2). Para la identificación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos en estudio, se utilizó una columna de la marca Agilent Technologies tipo Zorbax Eclipse Plus Phenyl-Hexyl C18, con un diámetro interno de $4,6 \text{ mm}$ y una longitud de 150 mm y un tamaño de poro de $5 \mu\text{m}$; el horno de la

columna se mantuvo a una temperatura constante de 40 °C (Gratzfeld-Huesgen, Hoerth y Thielsch, 2010, p. 2). La longitud de onda a emplearse en el detector se determinó mediante barridos espectrofotométricos, en un rango de 210 a 300 nm. Este procedimiento permitió encontrar las longitudes de onda a las que se obtenía una mayor absorbancia para cada tipo de medicamento. La determinación espectrofotométrica se realizó con el empleo de soluciones de una concentración de 5 ppm de cada estándar en un espectrofotómetro UV-Visible, marca Termo Scientific modelo Evolution 60S.

Los valores de gradiente y flujo de las fases móviles, la temperatura de la columna, el volumen de inyección y la longitud de onda del detector se controlaron de manera automática en el equipo HPLC, con la ayuda del software Agilent Technologies EZChrom Elite™ Compact (Versión 3.3.2).

Se inyectaron las soluciones estándar de 125 ppm de cada fármaco, por separado, para estimar el orden de elución de cada uno de los compuestos en el equipo HPLC, en función de sus tiempos de retención. Posteriormente, se inyectó una mezcla de los mismos y se determinaron las mejores condiciones de operación para la separación de los mismos.

2.2.3 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Una vez establecidas las mejores condiciones de operación en el equipo HPLC para separar, identificar y cuantificar a las tres sustancias farmacéuticas en estudio, se procedió a elaborar las curvas de calibración de cada una de estas. El rango de concentraciones utilizado estuvo comprendido entre un valor de 0,05 ppm a 41,66 ppm, rango en el cual se analizó el grado de degradación de los compuestos farmacéuticos al ser tratados con el sistema de ozonificación continua. Se prepararon disoluciones de 20 mL de la mezcla de las soluciones estándar. Las concentraciones de cada punto de la curva de calibración y los volúmenes de la mezcla de las soluciones estándar y agua HPLC empleados en su elaboración se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Volúmenes y concentraciones empleados en la elaboración de los puntos de la curva de calibración de cada producto farmacéutico

Concentración deseada [ppm]	Volumen de agua HPLC [mL]	Volumen de mezcla de estándares [mL]	Concentración de solución de mezcla los estándares [rpm]
35,00	5,6	14,40	41,66
25,00	8,0	12,00	41,66
15,00	12,8	7,20	41,66
10,00	15,2	4,80	41,66
5,00	17,6	2,40	41,66
1,00	18,0	2,00	10,00
0,50	18,0	2,00	5,00
0,10	18,0	2,00	1,00
0,05	19,0	1,00	1,00

Con las diferentes disoluciones obtenidas se prepararon viales para su inyección en el equipo HPLC, como se indicó en el acápite 2.2.2. Las inyecciones de la disoluciones se realizaron de menor a mayor concentración.

2.3 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH, LA DOSIS DE OZONO Y LA ALCALINIDAD EN UN PROCESO DE OZONIFICACIÓN CONTINUA PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE LOS PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN ESTUDIO

2.3.1 PREPARACIÓN DEL EFLUENTE CONTAMINADO CON PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN ESTUDIO

Para tratar un efluente contaminado con los productos farmacéuticos en estudio, se empleó un sistema de ozonificación continua. Para ello, se prepararon 50 L de un efluente sintético compuesto por ibuprofeno, diclofenaco de sodio y sulfametoxazol, a partir de pastillas de venta libre de estos medicamentos. Para la preparación, fue necesario retirar la cubierta de las pastillas, pulverizarlas y disolverlas en agua.

Para conseguir una mejor disolución de los compuestos farmacéuticos, la mezcla fue sometida a un baño ultrasónico por 30 min, luego se colocó en un embudo de separación para recuperar lo que no logró disolverse (Dhaneshwar y Bhusari, 2010, p. 114). Las especificaciones de los medicamentos comerciales empleados en este estudio se presentan en la Tabla 2.8 y su registro sanitario en la Tabla 2.9.

Tabla 2.8. Especificaciones de los fármacos comerciales empleados en este estudio

Reactivo	Fórmula	PM [g mol ⁻¹]	Marca	Nombre comercial	Concentración/ comprimido [mg]
Diclofenaco de sodio	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	318,13	LA SANTÉ	Diclofenaco sódico medicamento genérico	100
Ibuprofeno	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	SIEGFRIED	IBUFEN®	600
Sulfametoxazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28	RECALCINE	BACTEROL®	800

Tabla 2.9. Número de registro sanitario de los fármacos empleados en este estudio

Reactivo	Registro sanitario N°
Diclofenaco de sodio	04510-MAE-11-06
Ibuprofeno	5857-MAN-09-10
Sulfametoxazol	29388-09-10

2.3.2 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE PREPARADO EN EL SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Una vez preparado el efluente de 50 L con los productos farmacéuticos en estudio, se analizó el efecto que se produce en el tratamiento de este, en el sistema de ozonificación continua al variar el valor de pH y de alcalinidad, con la finalidad de simular un efluente real.

Se trabajó con dos valores de pH: 7,0 y 8,5, los mismos que se encuentran en los límites de descarga a los cuerpos de agua dulce y están comprendidos entre un valor de pH de 6,0 a 9,0. Estos límites se encuentran establecidos en el Texto

Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Anexo 1 del Libro IV, Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua (Ministerio del Ambiente, 2015, p. 26).

El pH del efluente fue regulado mediante la adición de una solución de NaOH 1 N (para un volumen de 8 L del efluente), hasta alcanzar los valores anteriormente mencionados (Guisado et al., 2003, p. 161). También se trabajó con tres niveles de alcalinidad: 0; 20 y 100 mg L⁻¹ CaCO₃, la misma que fue regulada mediante la adición de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), como se indica en el Anexo IV.

Se realizaron así 6 experimentos, cada uno a los valores de pH y alcalinidad indicados anteriormente, por lo que se tomaron alícuotas del efluente inicial de 8 L cada una. En cada experimento, se hizo circular el efluente por el sistema de ozonificación continua a diferentes velocidades de giro de la bomba peristáltica de 150, 175, 200 y 400 rpm. También se analizó la recirculación del efluente en el sistema con uno y dos reciclos, con la finalidad de evaluar la degradación del efluente al pasar nuevamente por el sistema. Para cada prueba desarrollada con cada velocidad y reciclo se tomaron tres alícuotas del efluente ya tratado, para determinar la remoción de los compuestos farmacéuticos en el equipo HPLC, de acuerdo con el método descrito en el acápite 2.2.2.

Las alícuotas fueron tomadas de la siguiente manera: se colocaron los 8 L del efluente en el recipiente de 12 L, se fijó un caudal de 0,4 L min⁻¹ y la presión del oxígeno en el equipo fue de 0,4 bar en el generador de ozono PHILAQUA, modelo BMT 802M; posteriormente se fijó el valor de la velocidad de la bomba peristáltica.

Al mismo tiempo se encendieron el generador de ozono y la bomba peristáltica, se esperó que el proceso se lleve a cabo y después de 30 s se tomó la alícuota al final del sistema, para que al sistema haya ingresado ozono y no oxígeno, de esta manera se aseguró que no ingresó oxígeno al sistema. Adicionalmente se tomaron otras dos alícuotas. Este procedimiento se repitió con dos reciclos en el sistema.

Luego, sin apagar los equipos se aumentó la velocidad de la bomba peristáltica gradualmente hasta alcanzar los 400 rpm. Se esperó que el sistema se estabilizara y se volvió a tomar las alícuotas. Se realizó este procedimiento para cada velocidad en cada experimento, a temperatura ambiente.

Para todos los datos obtenidos en los 6 experimentos, se realizó un análisis estadístico para cada producto farmacéutico, mediante la ayuda del software STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.18, para determinar si existieron diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos. Se creó un diseño experimental multinivel para cada fármaco en estudio, con una variable de respuesta correspondiente a las concentraciones de los medicamentos, luego de ser tratados en el sistema de ozonificación continua y 4 factores experimentales o variables de entrada: dos valores de pH (7,0 y 8,5), tres niveles de alcalinidad (0, 20 y 100 mg CaCO₃ L⁻¹), cinco valores de velocidad de la bomba peristáltica (0, 150, 175, 200 y 400 rpm) y tres niveles de reciclos (0, 1 y 2). Todos los análisis se realizaron por triplicado.

2.4 ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE TRATAMIENTO DEL EFLUENTE EN UNA PLANTA PILOTO

La estimación de los costos de tratamiento de un efluente contaminado se realizó mediante el diseño de una planta piloto de un sistema de ozonificación continua, para tratar 3 m³/día de un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol. Sobre la base de los correspondientes balances de masa y energía, se determinó la cantidad de ozono que se requería y los costos de consumo de energía que generaría la planta; así se elaboró el diagrama PFD (Process Flow Diagram) que corresponde al diagrama de flujo del proceso con sus correspondientes símbolos y nomenclatura (Páez, 2013, p. 24). Con los datos de las mejores condiciones de operación del proceso obtenidas, bajo el desarrollo de los procedimientos descritos en el acápite 2.3, se seleccionaron los equipos que permitirían efectuar el proceso de manera apropiada.

Se consultaron en el mercado los precios de los equipos, los servicios e insumos necesarios para el correcto funcionamiento de la planta piloto y con estos datos se estimaron los costos de tratamiento de un efluente contaminado con productos farmacéuticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO SOBRE LA CONCENTRACIÓN ABSORBIDA DE OZONO PARA UN TUBO VENTURI INYECTOR A TRAVÉS DE UN EQUIPO CONSTRUIDO A ESCALA DE LABORATORIO

3.1.1 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Se construyó el sistema de ozonificación continua con todos los materiales que se encuentran descritos en la Tabla 2.1. El sistema constó de dos recipientes de 12 L, uno para contener el efluente inicial y otro para recolectar el efluente tratado. En el recipiente que contenía el efluente inicial se colocó un codo cachimba de 90° de ½ pulgada de diámetro con la boca de entrada dirigida hacia la base del contenedor, para que la bomba peristáltica pueda impulsar la mayor cantidad posible de efluente. Unido al codo cachimba se ensambló un adaptador del tanque, que fue ajustado fuertemente para evitar fugas. También se colocó una válvula check a la salida del contenedor del efluente inicial para evitar que exista un retorno del mismo cuando la bomba peristáltica se apagara; con esto se logró que la bomba esté cebada y no se contamine el efluente inicial con efluente tratado, el cual podría regresar por efecto de la gravedad. Posteriormente, se instalaron uniones universales, con la finalidad de tener un fácil proceso de desmontaje del sistema para su lavado y transporte.

El efluente circuló a través de la bomba peristáltica por una manguera de silicona de la marca Thermo Scientific – Nalgene 180 PVC – FDA/USPVI (8 mm de diámetro interno, 11 mm de diámetro externo x 1,5 mm de espesor) y se colocó un manómetro de conexión vertical a la salida del efluente de la bomba peristáltica para evitar llegar al punto de ruptura de la misma (15 psig o 1,03 bar) y así evitar el derrame del efluente. La bomba peristáltica utilizada en el presente estudio tenía un control de velocidad mediante revoluciones, por lo que para determinar el flujo

que podía impulsar, se construyó una curva de operación, de acuerdo a los datos que se encuentran en la Tabla 3.1 y que se presenta en la Figura 3.1.

Tabla 3.1. Flujos obtenidos a diferentes velocidades de la bomba peristáltica

Velocidad de la bomba [rpm]	Flujo ^a [mL min ⁻¹]
50	319,1 ± 20,0
100	414,7 ± 1,6
150	530,4 ± 5,5
200	666,1 ± 3,1
250	821,7 ± 2,9
300	997,4 ± 10,7
350	1 193,0 ± 6,7
400	1 408,7 ± 8,2

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 2)

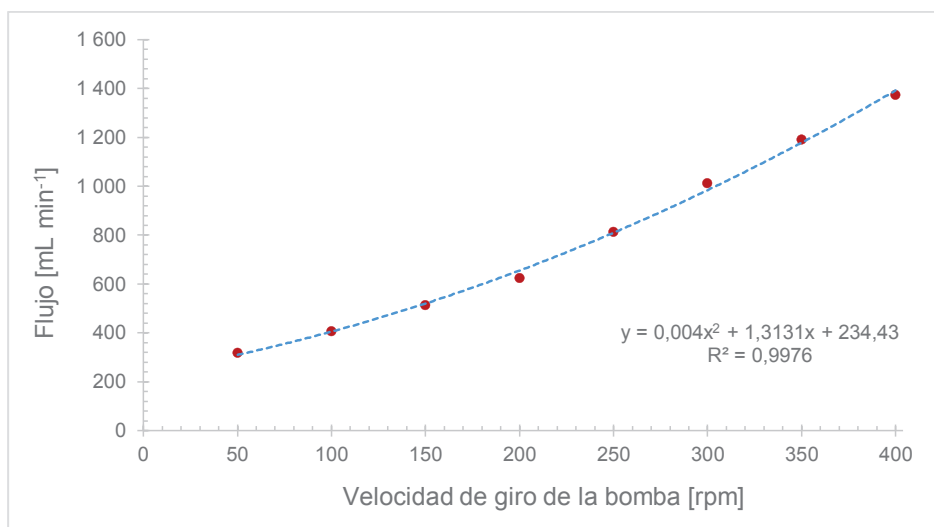


Figura 3.1. Curva de operación de la bomba peristáltica empleada en el sistema de ozonificación continua

Al construir la curva de operación de la bomba peristáltica, se ajustó la misma a una línea de tendencia polinómica de segundo orden, se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) igual a 0,9976. Con esta curva se pudo determinar el flujo que circula en función de la velocidad de giro de la bomba y se encontró que a una velocidad máxima de giro de 400 rpm se logró suministrar un caudal de 1 408,7 ± 8,2 mL min⁻¹.

Para ozonificar el efluente contaminado con los productos farmacéuticos, se empleó un venturi de $\frac{1}{2}$ " de diámetro, como se muestra en la Figura 1.15. Para evaluar la succión del mismo, se colocó un acople para asegurar que solo ingrese la cantidad de ozono, producto de la succión generada por la caída de presión, la cual fue determinada por el flujo con el que circuló el efluente a través del venturi. De esta manera, se evitó que la concentración de ozono absorbida no fuera influenciada por la presión del ozono que se tiene en el generador, afectada por el ajuste de flujo definida en el sistema. Se probaron dos formas de acoples, una en forma de T y otra en forma de Y, como se muestra en la Figura 3.2, con el fin de determinar si la geometría del acople generaba alguna influencia en la succión en el venturi. De esta manera, una cantidad de ozono generada ingresó al venturi, producto de la caída de presión, y el resto se dejó que fluya a un matraz kitasato, que contenía carbón activado suspendido en agua, para producir la destrucción del ozono no empleado. Este matraz se encontraba conectado a una sorbona mediante una manguera de gas común.

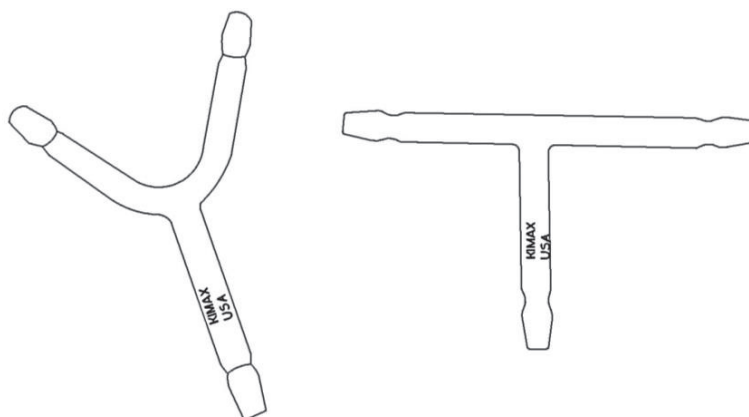


Figura 3.2. Esquema de los acoples en forma de Y y T empleados en el sistema de ozonificación continua

En el acople se colocaron dos válvulas de retención o válvulas check para ozono de $\frac{1}{4}$ " de diámetro, que tenían como objetivo asegurar la circulación en un solo sentido del gas y evitar el contraflujo. Las válvulas check y el acople se unieron tanto al generador como al venturi por medio de una manguera para ozono de $\frac{3}{16}$ " de diámetro de PTFE (Teflon®). El venturi se instaló con un ángulo de elevación de

15°, con la finalidad de que no se generara una acumulación de ozono en la parte superior del tubo al ingresar en el mismo, cuando se opera el sistema a bajas velocidades de la bomba peristáltica, como se muestra en la Figura 3.3.

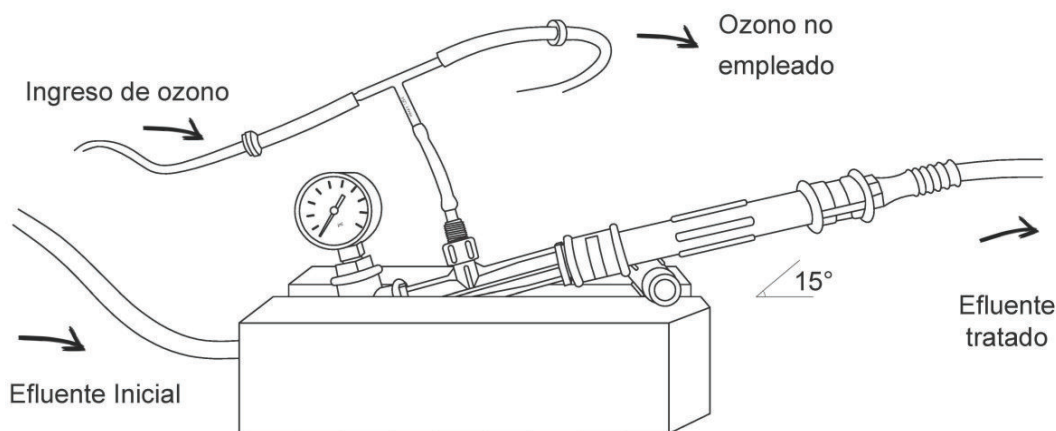


Figura 3.3. Esquema del venturi conectado al acople en forma de T

Una vez tratado el efluente, este fue transportado al recipiente de recolección de 12 L, donde se tomaron las muestras para los correspondientes análisis. Todos los accesorios empleados en la construcción del sistema fueron de PVC y estuvieron acoplados y ajustados entre sí mediante el uso de neopros y de cinta de teflón, los mismos que permitieron un sellado hermético en el sistema. En la Figura 3.4 se muestra un esquema del sistema de ozonificación continua con un acople en forma de T, con todos los equipos y accesorios mencionados anteriormente.

3.1.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE OZONO QUE INGRESA AL SISTEMA

Una vez ensamblado el equipo y de acuerdo al método modificado que se presenta en el Anexo I, se determinó la cantidad de yodo liberado y se encontró la cantidad de ozono que ingresó a la fase líquida del sistema por el venturi, producto de la caída de presión y se estableció una relación entre el flujo y la dosis de ozono suministrada. Un ejemplo de este cálculo se presenta en el Anexo II. Para los análisis se tomaron alícuotas de 100 mL.

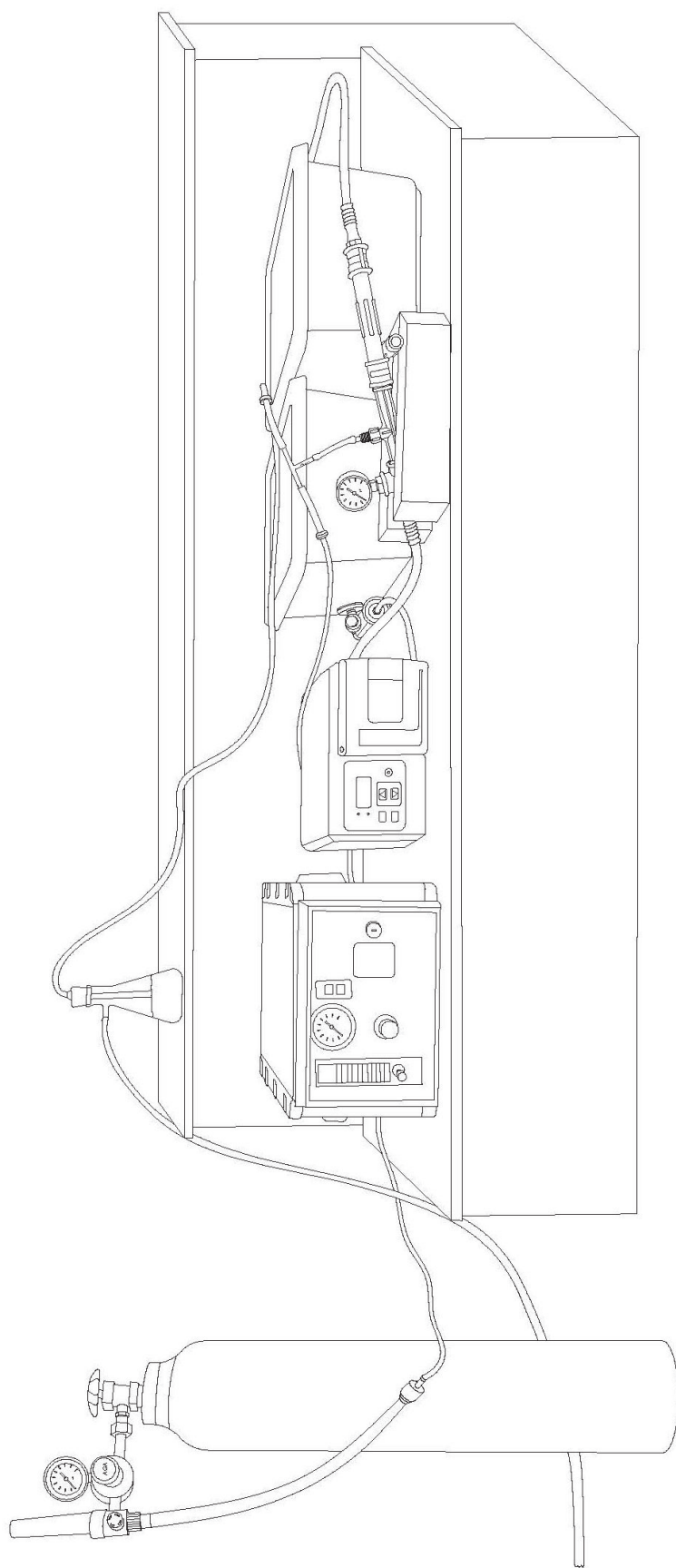


Figura 3.4. Esquema del sistema de ozonificación continua empleado en el tratamiento de un efluente contaminado con productos farmacéuticos ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol

Los resultados obtenidos de la dosis de ozono que ingresó al sistema de ozonificación continua en función de la velocidad de la bomba peristáltica para los acoples en forma de T y Y se presentan en la Tabla 3.2 y están graficados en la Figura 3.5.

Tabla 3.2. Dosis de ozono que ingresa al sistema en función de la velocidad de la bomba peristáltica para los acoples en forma de T y Y

Velocidad de la bomba [rpm]	Flujo [mL min ⁻¹]	Tubo en T [ppm]	Tubo en Y [ppm]
100	414,7	0,45	1,20
125	470,1	3,12	3,60
150	530,4	3,84	5,04
175	595,7	4,56	5,76
200	666,1	5,97	6,72
250	821,7	6,03	6,96
300	997,4	5,55	4,32
350	1 193,0	5,82	5,52
400	1 408,7	7,32	7,44

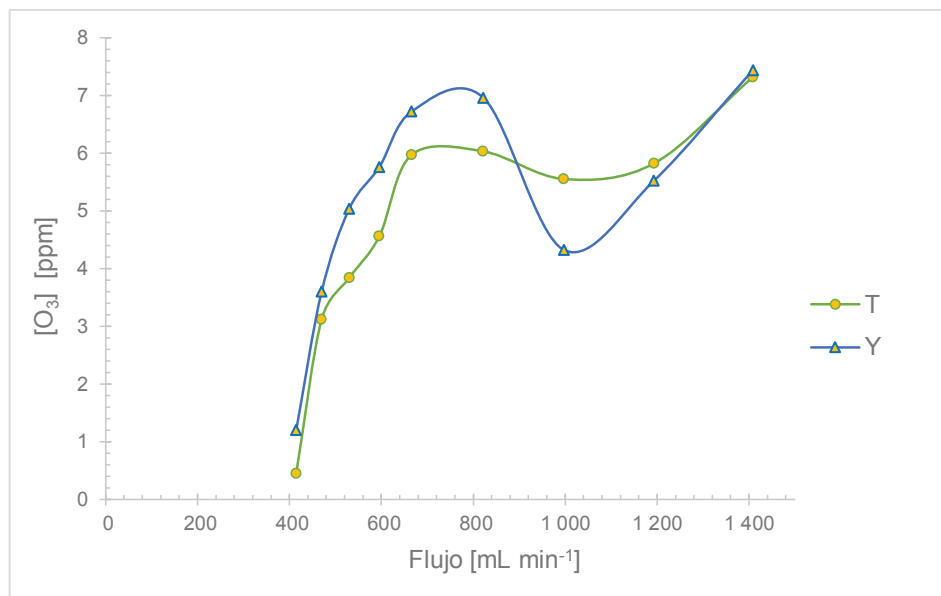


Figura 3.5. Dosis de ozono que ingresa al sistema en función de la velocidad de la bomba peristáltica para los acoples en forma de T y Y

En la Figura 3.5 se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de la bomba peristáltica, aumenta la dosis de ozono. Este efecto se debe a la relación directamente proporcional, entre la velocidad de la bomba y el flujo del efluente, lo que genera una mayor caída de presión en el venturi y produce una mayor succión, y esto provoca un ingreso mayor de la cantidad de ozono al sistema.

Como se mencionó en el acápite 3.1.1, se probaron dos tipos de geometría del acople. En la Figura 3.5 se puede apreciar que existen diferencias en la cantidad de ozono que ingresa al sistema de ozonificación continua cuando se usan los acoples en forma de T y Y.

Esto se puede explicar porque en el momento en el que se empleó un acople en forma de Y a una velocidad de giro de 300 rpm de la bomba peristáltica correspondiente a un flujo de $997,4 \text{ mL min}^{-1}$, el ozono requirió de un mayor ángulo de giro para ingresar al sistema, lo cual provocó una pérdida y una caída drástica en la succión de ozono, que se recuperó al incrementar la velocidad; al utilizar el acople en forma de T no sucedió este inconveniente debido a que su ángulo de giro es menor. De esta manera se determinó que la diferencia entre el uso de los acoples se debe a un factor geométrico supeditado a la velocidad de giro de la bomba.

Los factores geométricos de los accesorios de las tuberías afectan considerablemente las tasas de transferencia y las caídas de presión en los mismos (Streeter et al., 2000, p. 298). Además, se observó que a esta velocidad existe una transición de intermitente a continuo del flujo que produce la bomba peristáltica, esta transición puede ocasionar que se generen pérdidas, las cuales afectan la cantidad de ozono que ingresa en el sistema. En el caso del acople en Y, al aumentar la velocidad hasta alcanzar un flujo máximo de $1\,408,7 \text{ mL min}^{-1}$ se genera una turbulencia completa, la cual restaura la succión en el venturi. La intermitencia de flujo es característica de todas las bombas peristálticas (Perry y Green, 1999, p. 10-33).

De esta manera, si se va a trabajar a diversas velocidades es mejor emplear el acople en forma de T para evitar la caída brusca de la presión en el punto de la succión y, con ello, de la dosis de ozono. Como se puede observar en la Tabla 3.2 a la máxima velocidad de giro de la bomba de 400 rpm, correspondiente a un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹, la cantidad de ozono suministrada al sistema tanto en el acople en forma de T como en el de forma de Y, presentan valores muy cercanos. Sobre la base de estos resultados, se optó por elegir el acople en forma de T, para evitar que se produzca una caída abrupta en la dosis de ozono, al momento de aumentar la velocidad de la bomba peristáltica.

Una vez establecido que el acople en forma de T presentó los mejores resultados, se lo conectó en el sistema, como se muestra en las Figuras 3.3 y 3.4, y se realizaron más mediciones con este sistema para determinar el rango de la dosis de ozono que debía inyectarse a diferentes velocidades de la bomba peristáltica, con lo cual se determinó la desviación estándar de los datos que se presentan en la Tabla 3.3, cuya relación con el flujo se muestra en la Figura 3.6.

Tabla 3.3. Dosis de ozono que ingresa al sistema mediante un acople en T

Velocidad de la bomba [rpm]	Flujo [mL min ⁻¹]	Dosis de O ₃ ^a [ppm]
100	414,7	0,45 ± 0,08
125	470,1	3,12 ± 0,62
150	530,4	3,84 ± 0,76
175	595,7	4,56 ± 0,83
200	666,1	5,97 ± 0,86
250	821,7	6,03 ± 0,80
300	997,4	5,55 ± 0,72
350	1 193,0	5,82 ± 0,68
400	1 408,7	7,32 ± 0,92

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 6)

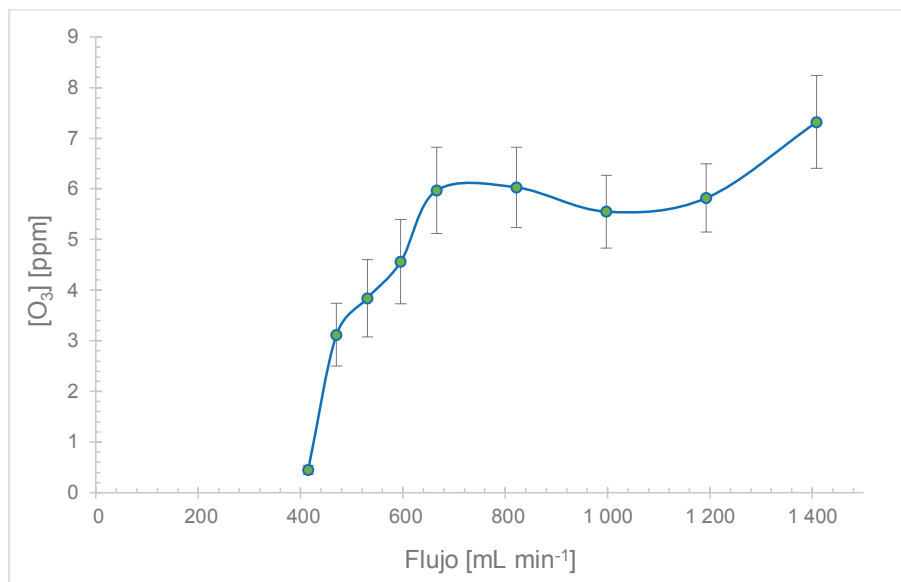


Figura 3.6. Variación de la dosis de ozono que ingresó al sistema con un acople en forma de T en función del flujo (incluyen las desviaciones estándar en las mediciones)

Los resultados presentados en la Figura 3.6 permitieron seleccionar las velocidades de giro de la bomba peristáltica de 150, 175, 200 y 400 rpm, correspondientes a los flujos de 530,4; 595,7; 666,1 y 1 408,7 mL min⁻¹ para realizar las pruebas con los fármacos, puesto que con estos valores se presentaron diferentes dosis de ozono absorbidas.

Con el acople en forma de T se logró una dosis máxima de ozono de 7,32 ppm ($1,53 \times 10^{-4}$ mol O₃ L⁻¹) para un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹, correspondiente a una velocidad de bombeo de 400 rpm, para este sistema empleado, a una temperatura de 18 °C.

Se realizaron mediciones de la dosis de ozono que se produce en el generador de ozono, y se determinó un valor de 1,944 g O₃ h⁻¹, como se muestra en el Anexo V. Con este dato y la dosis obtenida en el acople en forma de T, se calculó el porcentaje de ozono que ingresa al venturi y que corresponde a un 31,83 % del ozono que se produce en el generador a la máxima velocidad de giro de la bomba peristáltica de 400 rpm, correspondiente a un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹. Este cálculo se presenta en el Anexo VI.

3.2 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS EN HPLC QUE PERMITAN SEPARAR LAS TRES SUSTANCIAS FARMACÉUTICAS EN ESTUDIO

3.2.1 DESARROLLO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS EN EL EQUIPO HPLC

Una vez preparadas las soluciones estándar de los productos farmacéuticos, de acuerdo con la metodología indicada en el acápite 2.2.1, se determinaron las mejores condiciones que permitieron separar, identificar y cuantificar estos productos mediante el uso de un equipo HPLC.

Primero se determinó la longitud de onda a la cual se realizaría la detección en el HPLC, para ello se realizaron barridos espectrofotométricos de soluciones de concentración 5 ppm de cada uno de los estándares y una mezcla de los mismos. Los resultados de este proceso se presentan en la Figura 3.7.

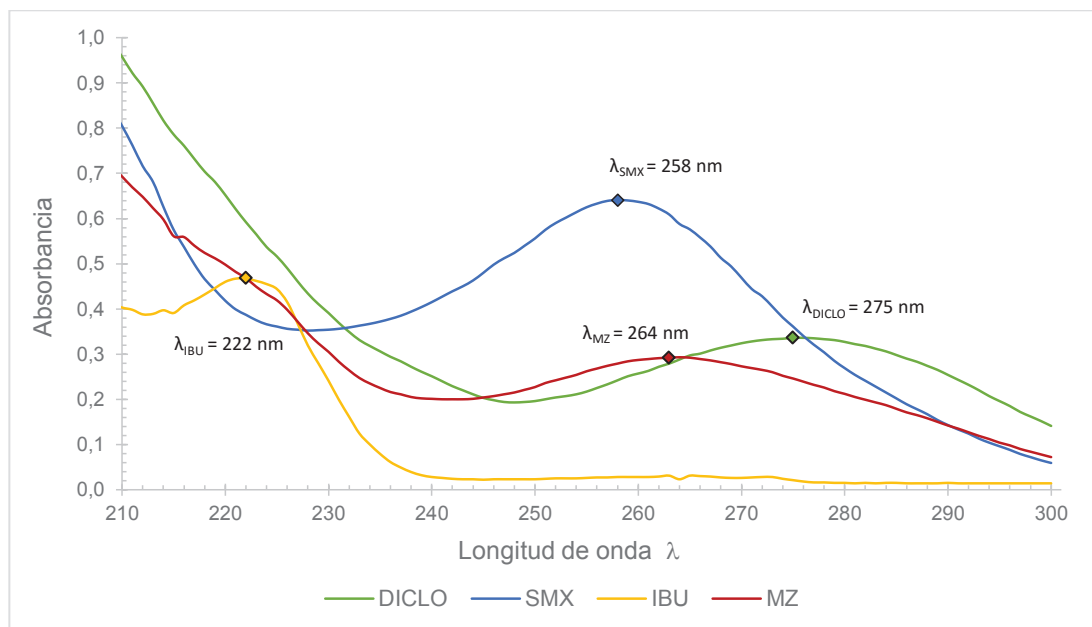


Figura 3.7. Barrido en el espectrofotómetro UV-visible de las soluciones de 5 ppm de los fármacos en estudio (ibuprofeno, diclofenaco, sulfametoxazol y mezcla de los tres)

El análisis de los espectros espectrofotométricos permitió determinar las longitudes de onda de máxima absorbancia para los compuestos de interés. Se estableció que para el ibuprofeno la longitud de máxima absorbancia fue 222 nm, para el sulfametoxazol 258 nm, para el diclofenaco 275 nm y para la mezcla de estos tres compuestos 275 nm.

Del análisis de los espectros y las absorbancias a diferentes longitudes de onda, se determinó que la longitud de onda de trabajo para la detección en el HPLC sería 222 nm, puesto que a longitudes de onda superiores la absorbancia del ibuprofeno decae significativamente y a esta longitud de onda, la absorbancia del diclofenaco y del sulfametoxazol es adecuada para tener una buena sensibilidad, como se puede observar en la Figura 3.7.

Como se explicó en el acápite 2.2.2, se realizaron pruebas preliminares para determinar el tipo y gradiente de fase móvil. Estos resultados se presentan en la Tablas 3.4 y 3.5. Se probó con la inyección de una mezcla de las soluciones estándar.

Tabla 3.4. Resultado de la variación de gradientes entre metanol HPLC y acetonitrilo HPLC probadas para la separación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos en estudio a 222 nm y 40 °C

Metanol HPLC [%]	Acetonitrilo HPLC [%]	Resultado
0	100	Picos sobrepuestos, baja resolución de los mismos
10	90	Picos sobrepuestos, baja resolución de los mismos
20	80	Picos sobrepuestos, baja resolución de los mismos
30	70	Picos sobrepuestos, baja resolución de los mismos
100	0	No existe separación de picos

Los resultados presentados en la Tabla 3.4 muestran que la combinación de fase móvil metanol HPLC y acetonitrilo HPLC no permitió alcanzar una buena separación ni resolución de los picos de los compuestos farmacéuticos.

Tabla 3.5. Resultado de la variación de gradientes entre agua HPLC con 5 mM de KH_2PO_4 y acetonitrilo HPLC probadas para la separación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos en estudio a 222 nm y 40 °C

Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 [%]	Acetonitrilo HPLC [%]	Resultado
10	90	Formación de colas y mucho tiempo de análisis
20	80	No se separan los picos de diclofenaco e ibuprofeno
30	70	No se separan los picos de diclofenaco e ibuprofeno y se formaron colas
40	60	Buena separación, mala resolución del pico de diclofenaco
45	55	Buena separación, pero se presentan dos picos para el diclofenaco
50	50	Buena separación y buena resolución de los picos
55	45	Buena separación, pero se presentan dos picos para el diclofenaco
60	40	Picos separados, mala resolución del pico de diclofenaco

Al probar la otra mezcla de fases entre acetonitrilo HPLC y agua HPLC con un buffer 5 mM de KH_2PO_4 , el cual fue colocado con la finalidad de mejorar la polaridad de la fase móvil a un pH de 5,66 en el sistema, se determinó que al emplear un gradiente 50:50, se producía una buena separación y definición de los picos de los productos farmacéuticos de la mezcla de las soluciones estándar.

Tabla 3.6. Mejores condiciones de operación determinadas para el análisis de las sustancias farmacéuticas en estudio mediante el equipo HPLC

Parámetro	Valor
Longitud de onda del detector [nm]	222
Flujo de la fase móvil [mL min^{-1}]	1
Gradiente de las fases móviles [%]	50:50
Volumen de inyección de la muestra [μL]	10
Temperatura del horno de la columna [°C]	40
Columna empleada	Marca Agilent Technologies Tipo Zorbax Eclipse Plus Phenyl-Hexyl C18 4,6 x 150 mm, 5 μm
Tiempo de análisis [min]	9
Tiempo de espera entre corridas [min]	1

Las mejores condiciones de operación que se obtuvo en el equipo HPLC que permitieron la separación de los tres compuestos farmacéuticos del presente estudio se presentan en la Tabla 3.6. Estas condiciones fueron controladas de manera automática mediante el software Agilent Technologies EZChrom Elite TM Compact (Versión 3.3.2). Al operar bajo estas condiciones, se obtuvo un cromatograma, como el que se muestra en la Figura 3.8

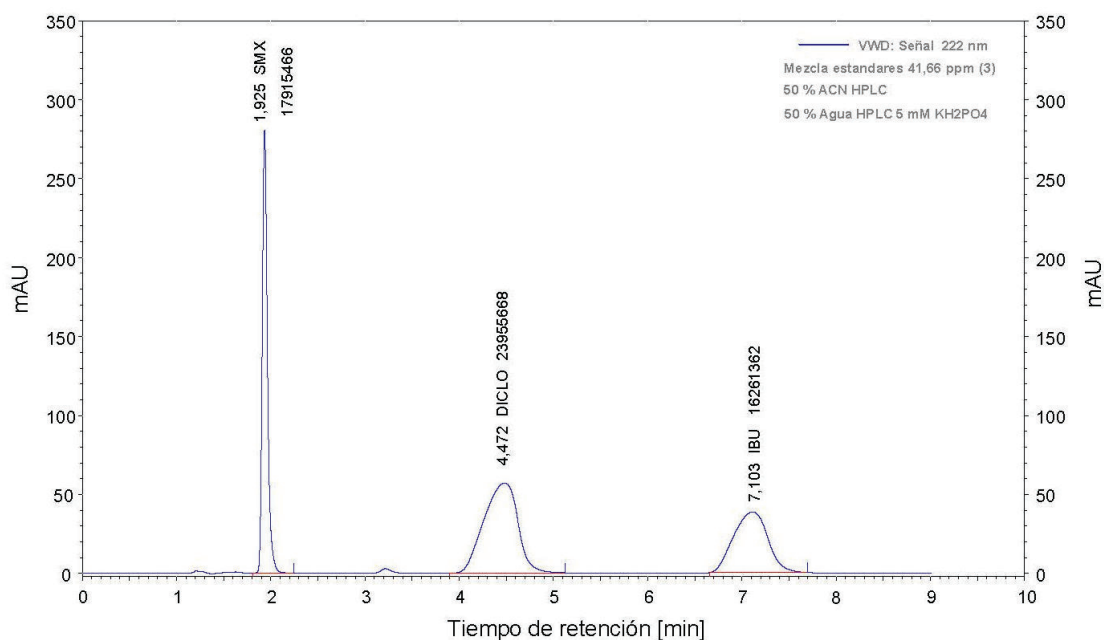


Figura 3.8. Cromatograma del análisis por HPLC de la mezcla de soluciones estándar de sulfametoxazol, diclofenaco y de ibuprofeno a 41,66 ppm con el empleo de una composición de fase móvil de ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 50:50

3.2.2 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Con las mejores condiciones de operación en el equipo HPLC, que permitieron separar, identificar y cuantificar las tres sustancias farmacéuticas en estudio y que fueron definidas en el apartado 3.2.1, se elaboraron las curvas de calibración de cada medicamento. Los datos para obtener la curva de calibración para la solución estándar de sulfametoxazol se encuentran en la Tabla AVII.1 del Anexo VII y están graficados en la Figura 3.9.

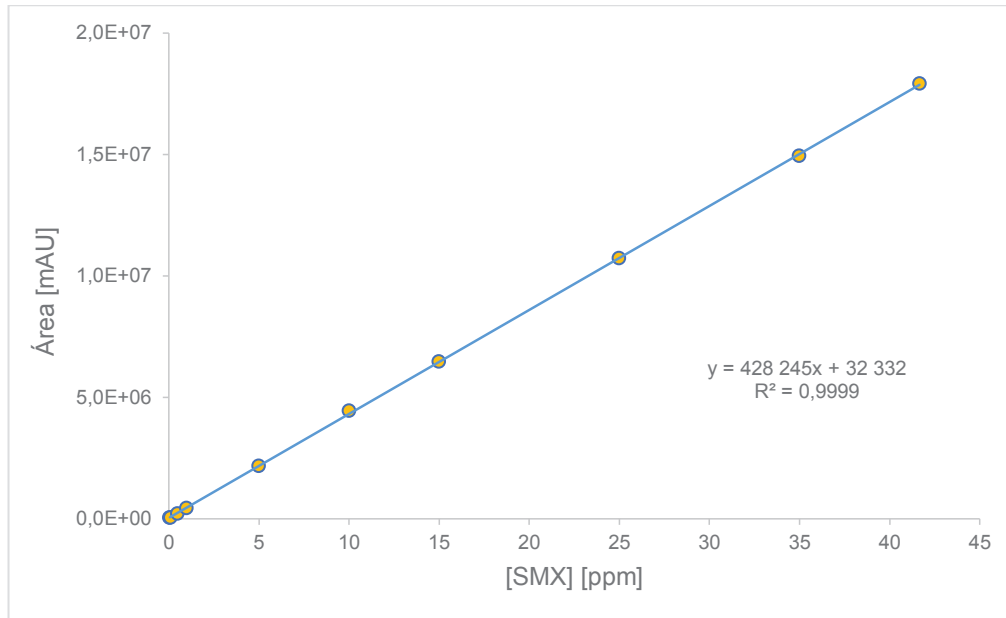


Figura 3.9. Curva de calibración del equipo HPLC de una solución estándar de sulfametoxazol ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 (50:50))

Los datos para obtener la curva de calibración para la solución estándar de diclofenaco se encuentran en la Tabla AVII.2 del Anexo VII y están graficados en la Figura 3.10.

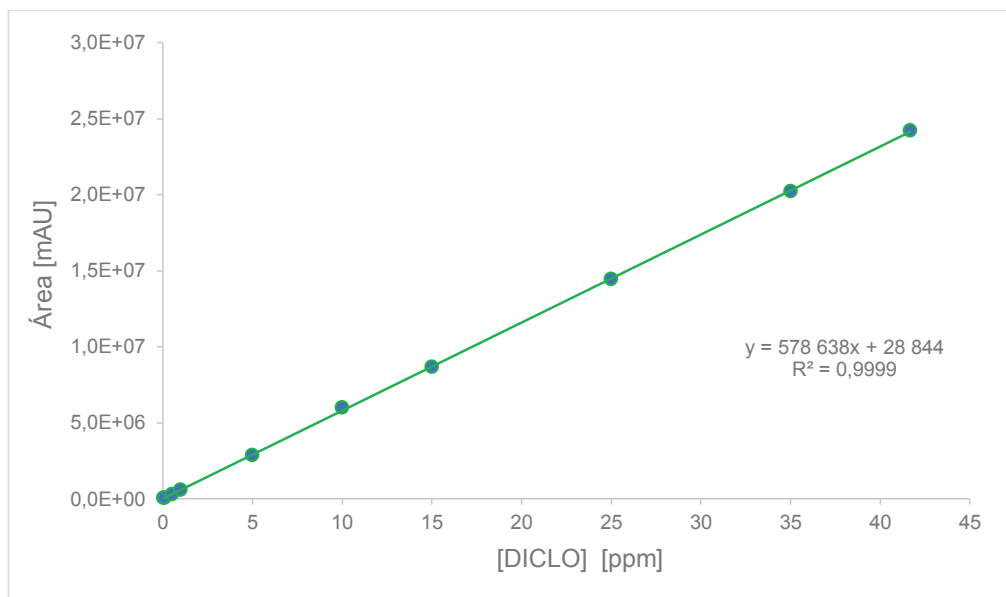


Figura 3.10. Curva de calibración del equipo HPLC para la solución estándar de diclofenaco ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 (50:50))

Los datos para obtener la curva de calibración para la solución estándar de ibuprofeno se encuentran en la Tabla AVII.3 del Anexo VII y están graficados en la Figura 3.11.

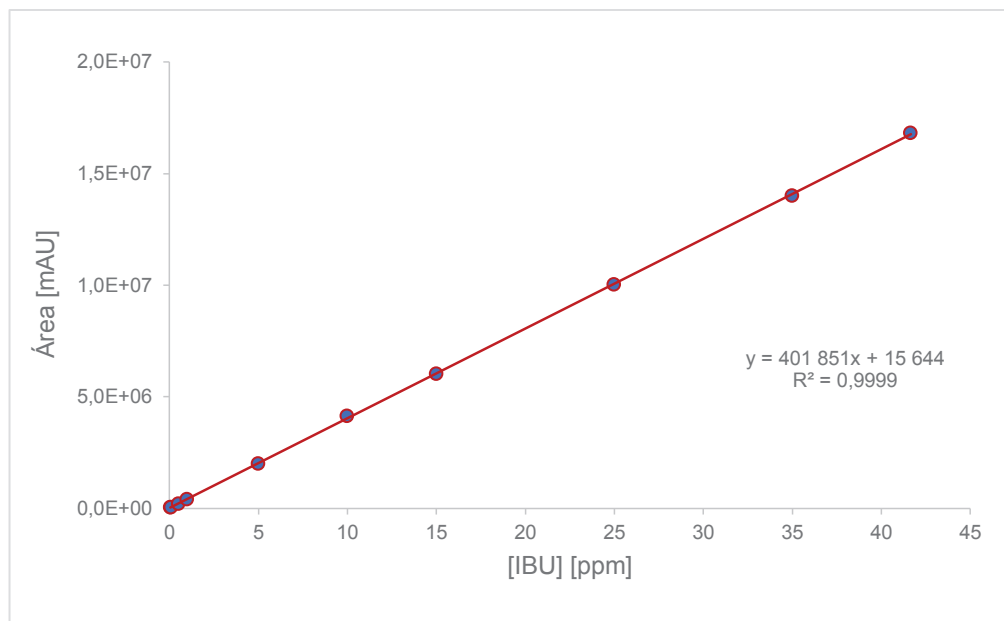


Figura 3.11. Curva de calibración del equipo HPLC para la solución estándar de ibuprofeno ($\lambda = 222$ nm y ACN HPLC:Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 (50:50))

Como se puede observar en las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11, al linealizar las curvas de calibración de las soluciones estándar de sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno, se obtuvo en cada una de ellas un coeficiente de correlación (R^2) igual a 0,9999.

Con todos los datos obtenidos de las diferentes concentraciones de las curvas de calibración de cada compuesto farmacéutico, se determinó el tiempo promedio de elución en el equipo de HPLC, los mismos que se reportan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Tiempos de retención de las soluciones estándar de los productos farmacéuticos analizados en el equipo HPLC

Fármaco	Tiempo retención ^a [min]	Error [%]
Sulfametoxazol	1,925 ± 0,002	0,090
Diclofenaco	4,596 ± 0,069	1,492
Ibuprofeno	7,208 ± 0,059	0,825

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 30)

3.3 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH, LA DOSIS DE OZONO Y LA ALCALINIDAD EN UN PROCESO DE OZONIFICACIÓN CONTINUA PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE LOS PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN ESTUDIO

Una vez preparado el efluente sintético contaminado con los productos farmacéuticos de estudio: sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno, como se indicó en el acápite 2.3.1, se analizó su remoción con la aplicación de ozono, en función de los valores pH y las alcalinidades fijadas, como se detalla a continuación.

3.3.1 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 7,0 Y ALCALINIDAD 0 mg CaCO₃ L⁻¹

En la Tabla 3.8 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de la remoción de los compuestos farmacéuticos de un efluente tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos, bajo las siguientes condiciones: pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹. Estos resultados se encuentran graficados en las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14; y corresponden a los promedios de todos los análisis realizados, los cuales se presentan en las Tablas AVIII.1, AVIII.2 y AVIII.3 del Anexo VIII.

Tabla 3.8. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	7,41	7,41	7,41	13,02	13,02	13,02	10,80	10,80	10,80
	530,4	6,40	5,88	5,35	10,61	9,33	8,53	9,93	9,37	8,97
	595,7	6,32	5,68	4,98	10,11	8,60	7,32	9,80	9,19	8,58
	666,1	6,04	5,38	4,59	9,68	8,19	6,54	9,51	8,95	8,22
	1 408,7	5,02	2,88	1,67	7,31	4,21	3,24	8,61	7,21	6,60

^{a, b, c} \bar{X} (n = 3)

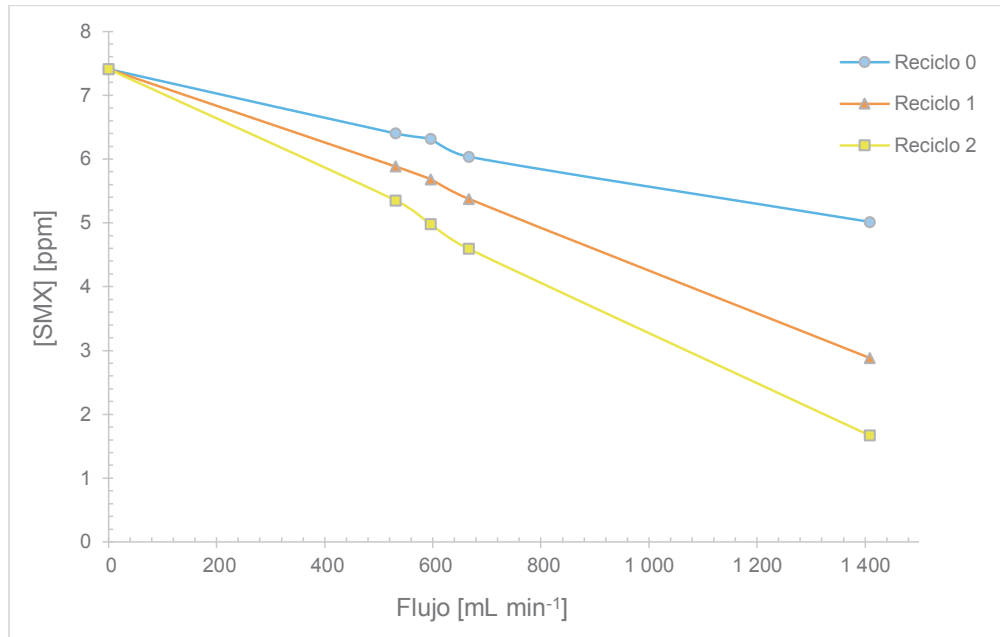


Figura 3.12. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios recilos

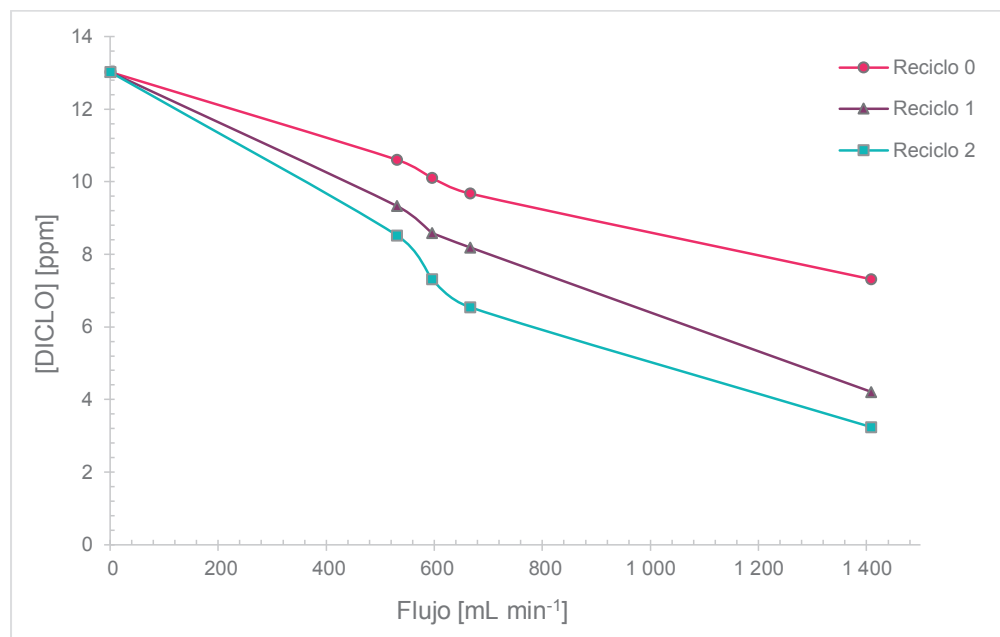


Figura 3.13. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios recilos

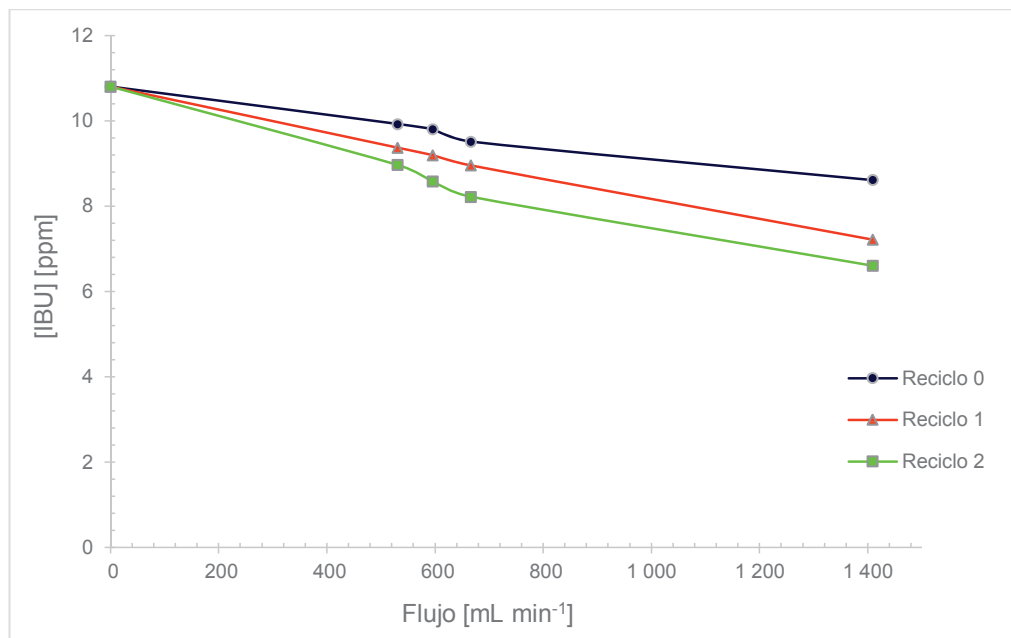


Figura 3.14. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Como se presenta en las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se puede apreciar que luego de ser tratados los compuestos farmacéuticos de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ en el sistema de ozonificación continua al flujo máximo de $1408,7 \text{ mL min}^{-1}$ y dos reciclos, se alcanzó una remoción de 77,49 % para el sulfametoxazol, 75,13 % para el diclofenaco y 38,87 % para el ibuprofeno.

3.3.2 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 7,0 Y ALCALINIDAD $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

Los resultados de la remoción de los compuestos farmacéuticos en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua a diferentes flujos y en varios reciclos se presentan en la Tabla 3.9. Estos resultados se encuentran representados en la Figuras 3.15, 3.16 y 3.17. Mismos que corresponden a los promedios de todos los análisis realizados, los cuales se presentan en las Tablas AVIII.4, AVIII.5 y AVIII.6 que constan en el Anexo VIII.

Tabla 3.9. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	7,85	7,85	7,85	13,51	13,51	13,51	11,25	11,25	11,25
	530,4	7,15	6,89	6,53	12,40	11,81	10,95	10,47	10,26	10,08
	595,7	6,85	6,58	6,14	12,14	11,28	10,40	10,28	10,07	9,56
	666,1	6,65	6,07	5,47	11,72	10,85	10,06	10,12	9,60	9,07
	1 408,7	5,00	2,90	2,18	9,45	5,68	4,43	8,47	7,73	7,36

a, b, c \bar{X} (n = 3)

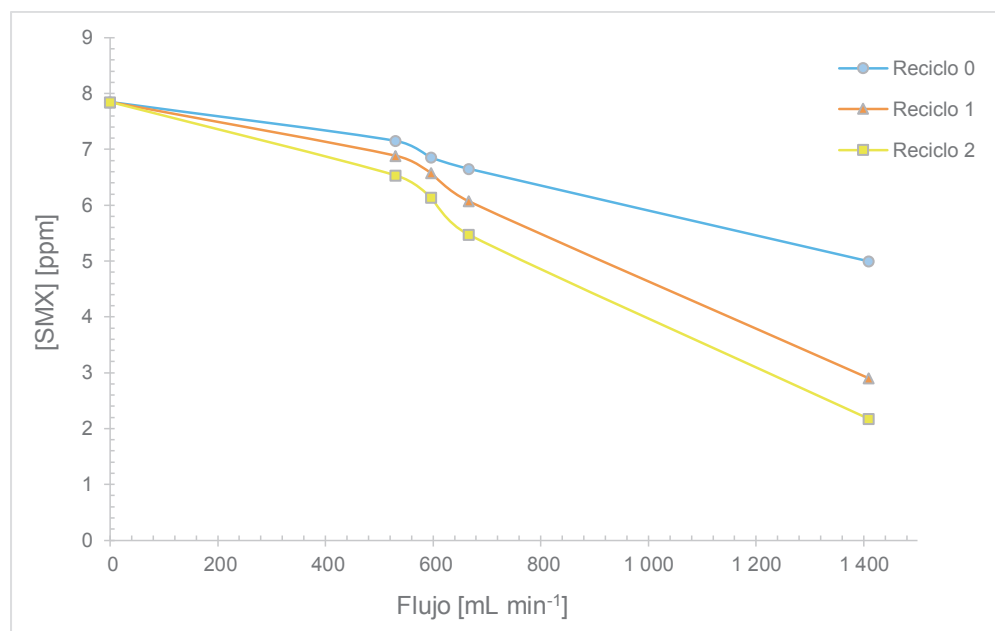


Figura 3.15. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

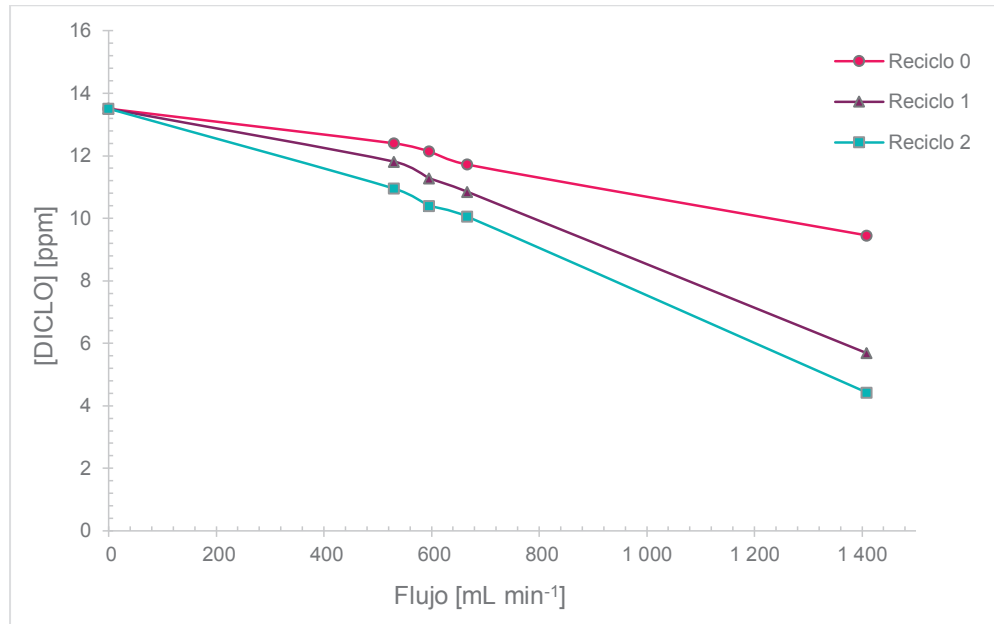


Figura 3.16. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

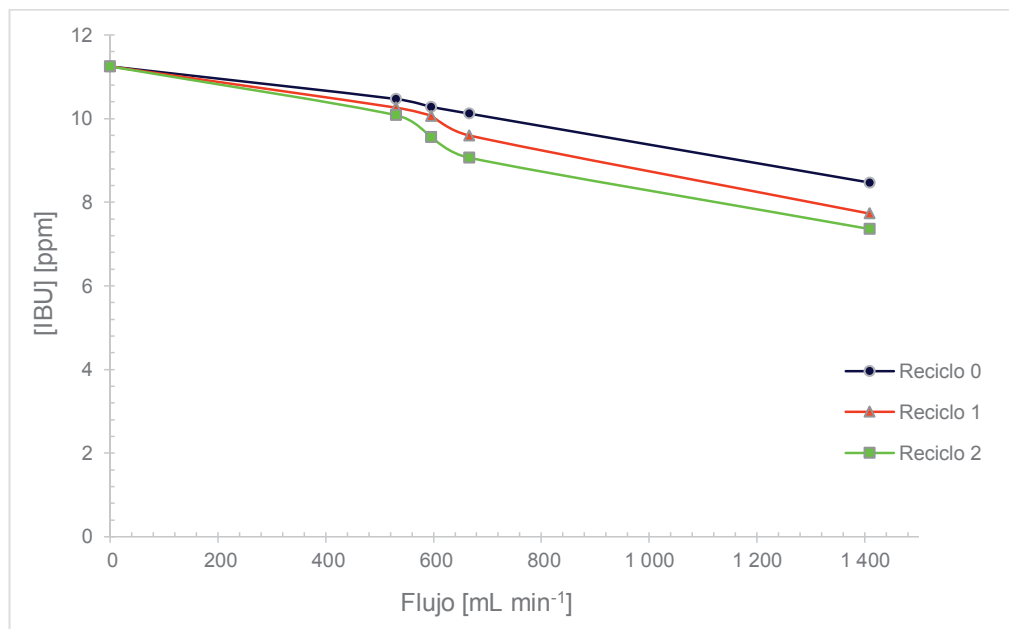


Figura 3.17. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

El tratamiento de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹ en el sistema de ozonificación continua, permitió alcanzar una remoción de 72,26 %, 67,24 % y 34,57 % para el sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente.

3.3.3 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 7,0 Y ALCALINIDAD 100 mg CaCO₃ L⁻¹

En el caso de un efluente que contiene los compuestos farmacéuticos en estudio tratado en el sistema de ozonificación continua a diferentes flujos y en varios reciclos, bajo las siguientes condiciones: pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 3.10. La variación de la concentración se puede observar en las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20. Estos resultados proceden de los promedios de todos los análisis realizados, que se encuentran en las Tablas AVIII.7, AVIII.8 y AVIII.9 del Anexo VIII.

Tabla 3.10. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	8,11	8,11	8,11	13,81	13,81	13,81	11,49	11,49	11,49
	530,4	8,02	7,14	6,49	12,85	11,31	10,33	10,72	10,12	9,69
	595,7	7,66	6,81	6,09	12,24	10,41	8,87	10,59	9,66	9,00
	666,1	7,30	6,52	5,57	11,72	9,92	7,93	10,28	9,67	8,88
	1 408,7	6,08	4,39	3,46	8,86	6,95	5,42	9,30	8,38	8,13

a, b, c \bar{X} (n = 3)

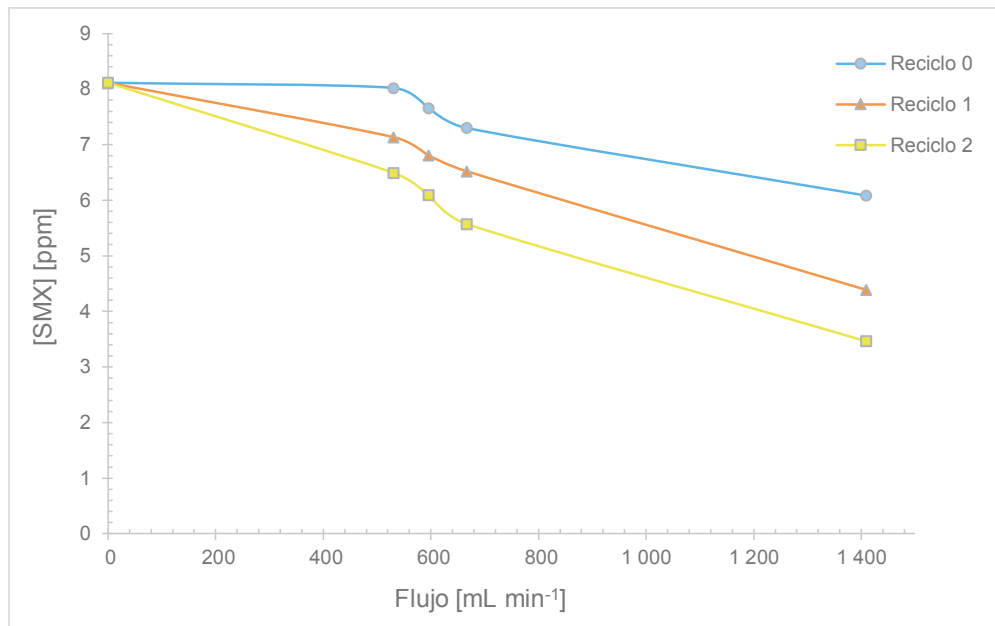


Figura 3.18. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

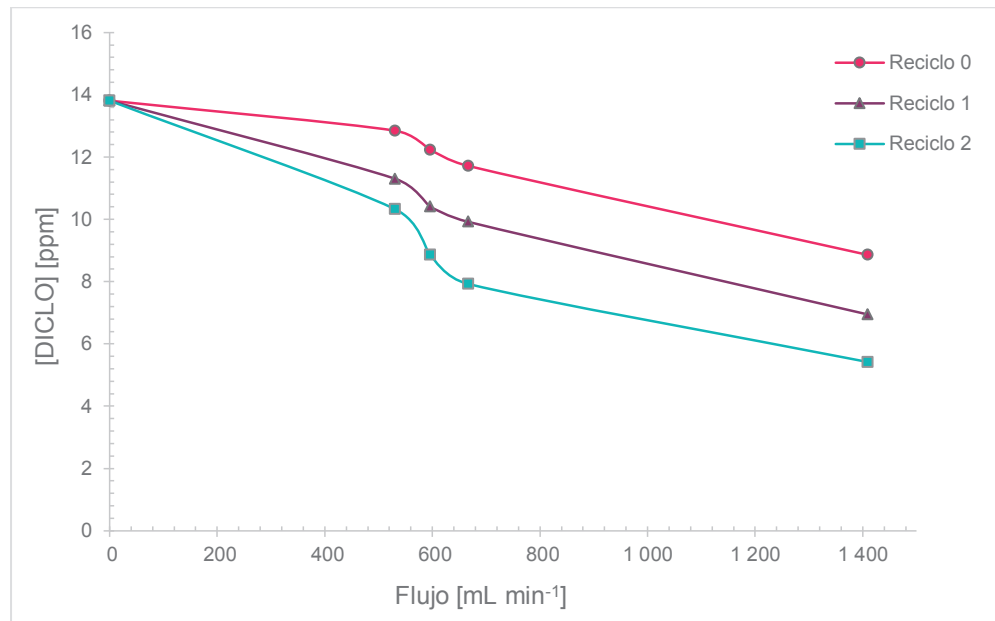


Figura 3.19. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

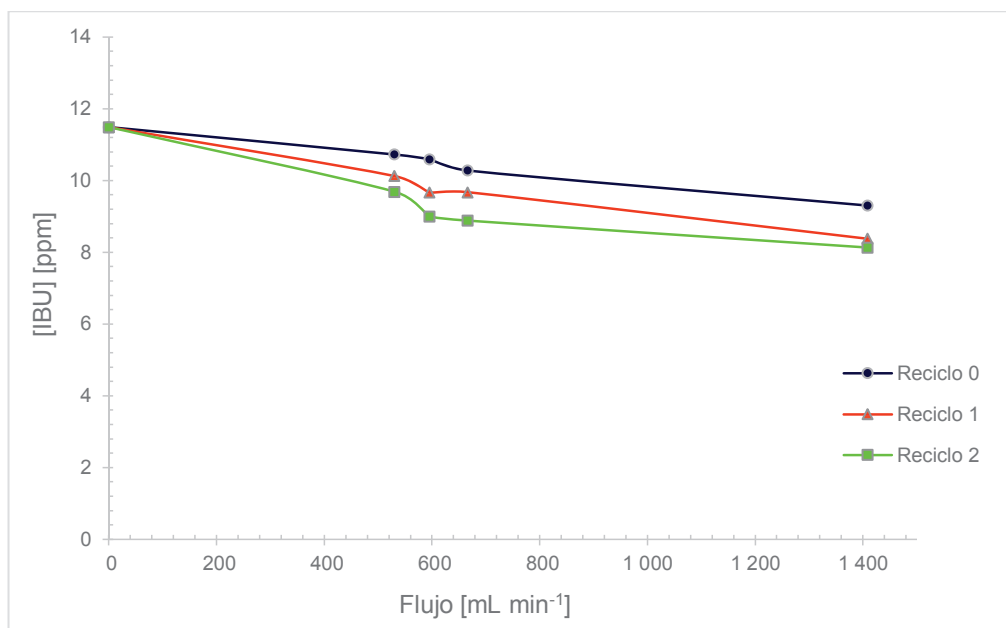


Figura 3.20. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Las remociones alcanzadas para el sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ luego del tratamiento en un sistema de ozonificación continua al flujo máximo de 1 408,7 mL min⁻¹ y dos reciclos, fueron de 57,30 %, 60,75 % y 29,22 %, respectivamente.

3.3.4 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 8,5 Y ALCALINIDAD 0 mg CaCO₃ L⁻¹

El resumen de los resultados de la remoción de los compuestos farmacéuticos en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua se presentan en la Tabla 3.11. Estos resultados se representan en las Figuras 3.21, 3.22 y 3.23; y corresponden a los promedios de todos los análisis realizados, los cuales se presentan en las Tablas AVIII.10, AVIII.11 y AVIII.12 del Anexo VIII.

Tabla 3.11. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	7,15	7,15	7,15	13,42	13,42	13,42	10,18	10,18	10,18
	530,4	7,12	7,05	6,90	13,41	13,31	13,17	10,16	10,02	9,99
	595,7	6,48	6,20	6,01	12,39	11,99	11,61	10,14	9,97	9,79
	666,1	5,81	5,16	4,53	11,57	10,43	9,29	10,05	9,71	9,32
	1 408,7	4,35	2,79	1,37	9,29	5,53	2,10	9,63	7,59	5,67

a, b, c \bar{X} (n = 3)

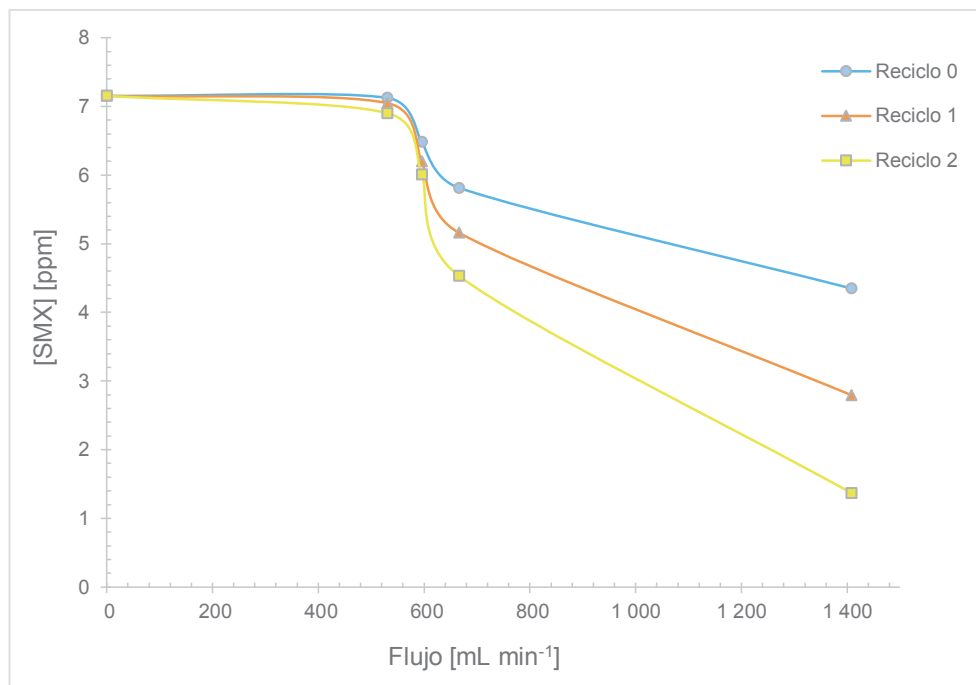


Figura 3.21. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

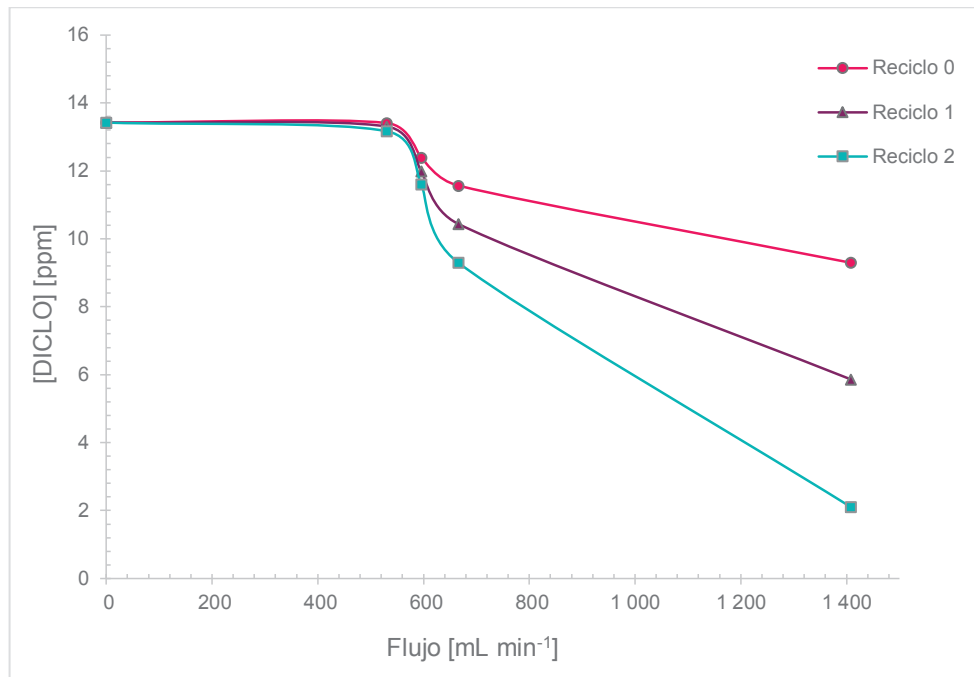


Figura 3.22. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

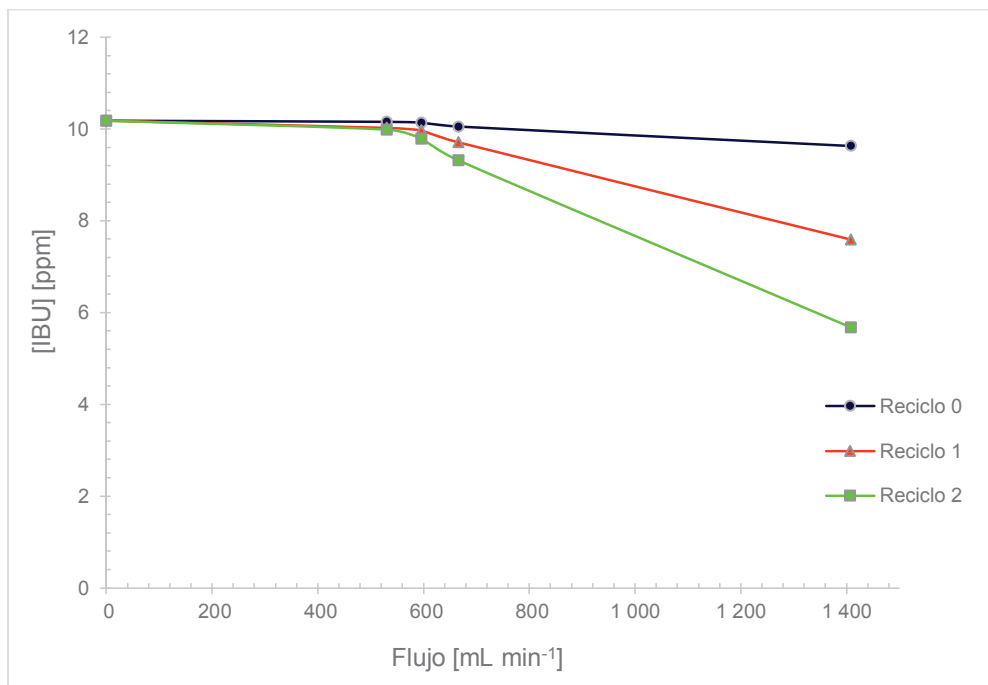


Figura 3.23. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Como se presenta en las Figuras 3.21, 3.22 y 3.23 se puede apreciar que luego de ser tratados los compuestos farmacéuticos de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹ en el sistema de ozonificación continua al flujo máximo de 1 408,7 mL min⁻¹ y dos reciclos, se alcanzó una remoción de 80,90 % para el sulfametoxazol, 84,38 % para el diclofenaco y 44,26 % para el ibuprofeno.

3.3.5 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 8,5 Y ALCALINIDAD 20 mg CaCO₃ L⁻¹

En la Tabla 3.12, se presentan los resultados obtenidos de la remoción de los compuestos farmacéuticos de un efluente tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos, bajo las siguientes condiciones: pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹. Estos resultados se encuentran graficados en las Figuras 3.24, 3.25 y 3.26; y corresponden a los promedios de todos los análisis realizados, los cuales se presentan en las Tablas AVIII.13, AVIII.14 y AVIII.15 del Anexo VIII.

Tabla 3.12. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	8,41	8,41	8,41	15,44	15,44	15,44	11,75	11,75	11,75
	530,4	7,12	6,49	6,23	13,93	13,58	13,23	11,04	10,90	10,86
	595,7	6,61	5,91	5,21	13,62	12,89	12,13	10,80	10,64	10,37
	666,1	5,91	5,17	4,58	13,12	12,10	11,20	10,73	10,24	9,83
	1 408,7	4,14	2,59	2,10	10,59	5,94	3,12	9,70	8,15	7,05

a, b, c \bar{X} (n = 3)

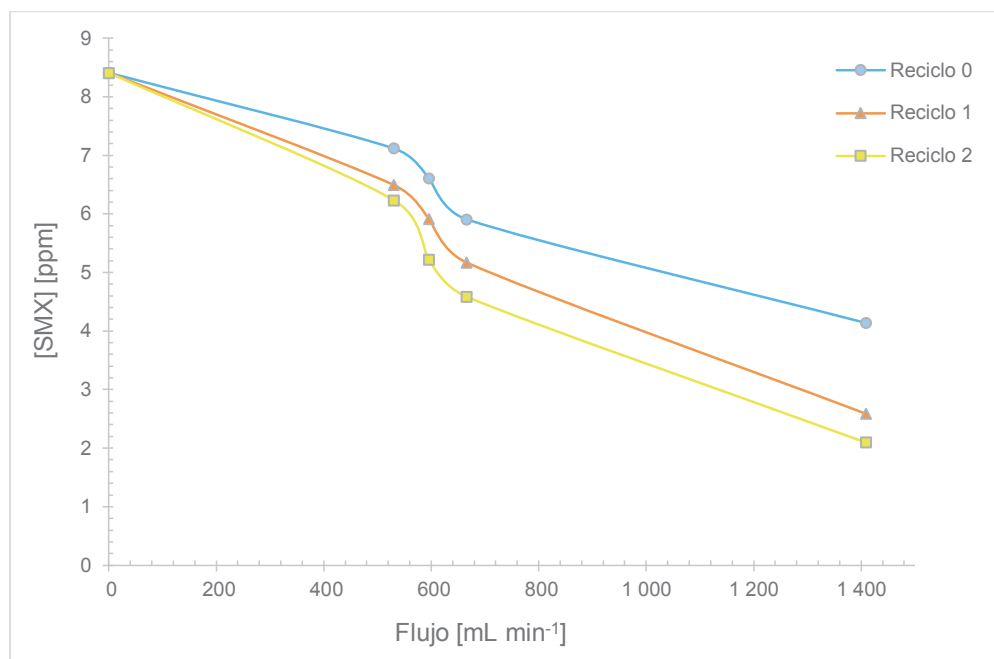


Figura 3.24. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

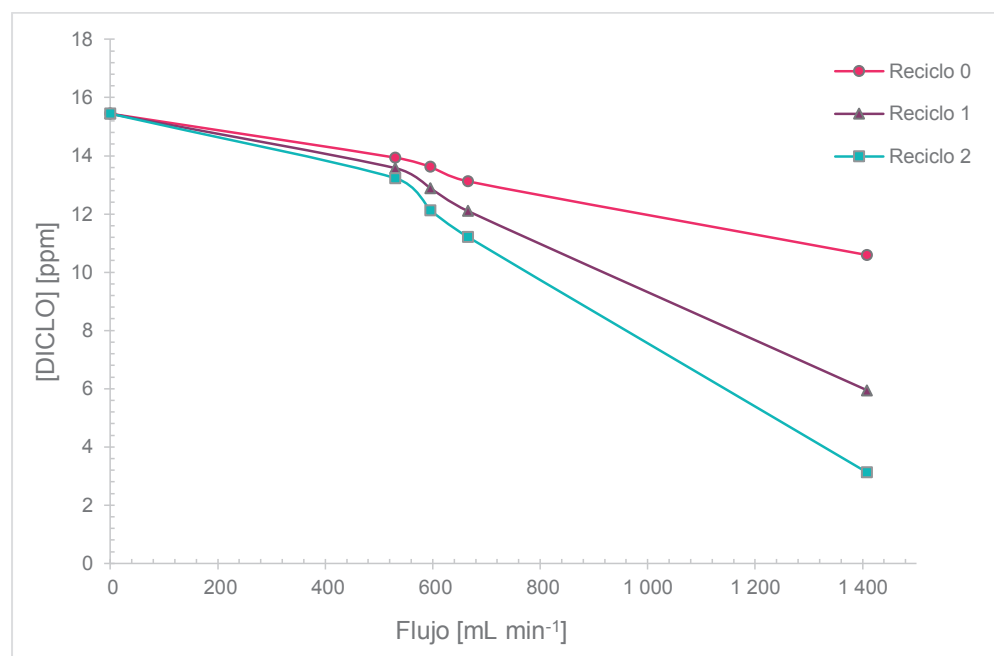


Figura 3.25. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

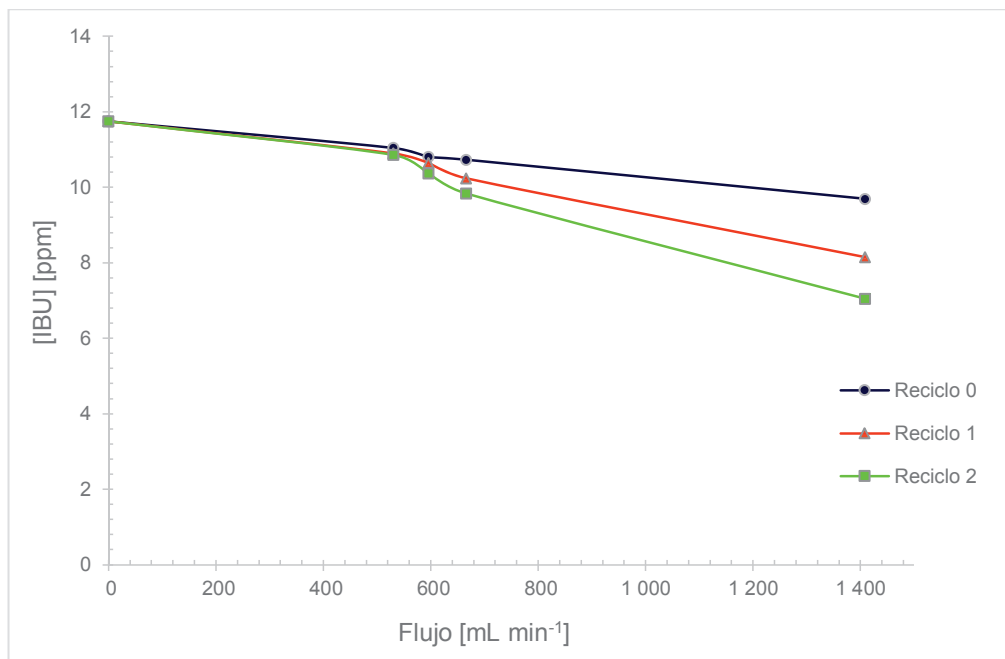


Figura 3.26. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

El tratamiento de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ en el sistema de ozonificación continua, permitió alcanzar una remoción de 75,08 %, 79,80 % y 40,00 % para el sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente.

3.3.6 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS A pH 8,5 Y ALCALINIDAD $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

En el estudio de la remoción de compuestos farmacéuticos de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ mediante el uso de ozono con un sistema venturi, se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 3.13. En las Figuras 3.27, 3.28 y 3.29 se puede observar la variación de la concentración. Estos resultados proceden de los promedios de todos los análisis realizados, que se encuentran en las Tablas AVIII.16, AVIII.17 y AVIII.18 del Anexo VIII.

Tabla 3.13. Concentración de los productos farmacéuticos [ppm] en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos		[SMX] ^a			[DICLO] ^b			[IBU] ^c		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
Flujo [mL min ⁻¹]	0	9,14	9,14	9,14	16,58	16,58	16,58	12,57	12,57	12,57
	530,4	8,74	7,85	7,25	15,25	13,63	12,39	12,47	11,87	11,58
	595,7	8,49	7,63	6,93	14,79	13,19	11,89	12,44	11,60	11,16
	666,1	8,28	7,25	6,75	14,16	12,52	11,25	12,27	11,28	11,03
	1 408,7	7,12	5,18	3,69	11,99	7,20	4,17	11,57	9,59	8,22

a, b, c \bar{X} (n = 3)

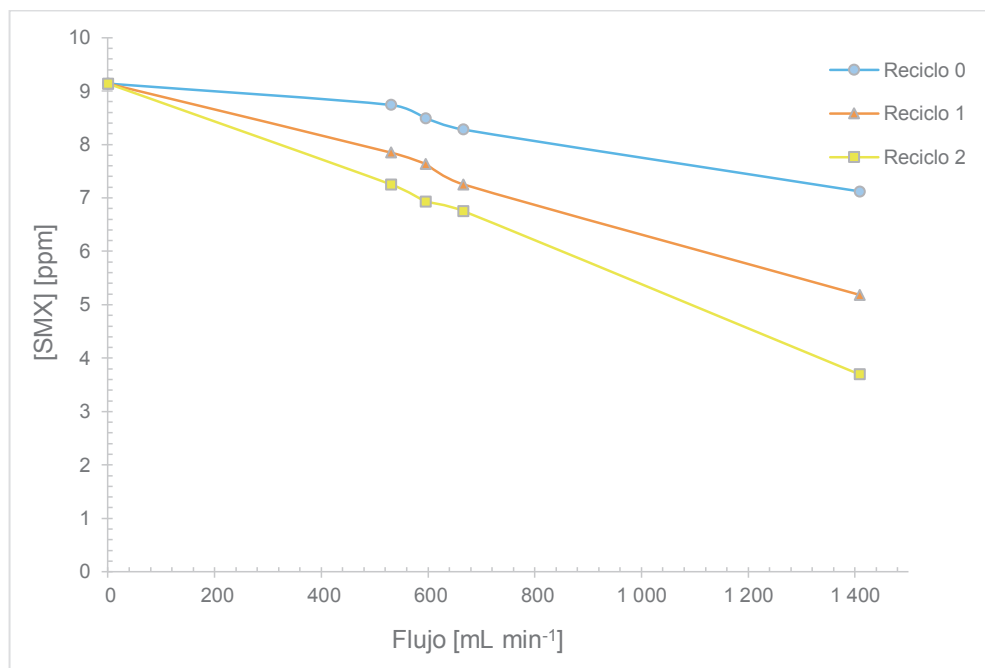


Figura 3.27. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

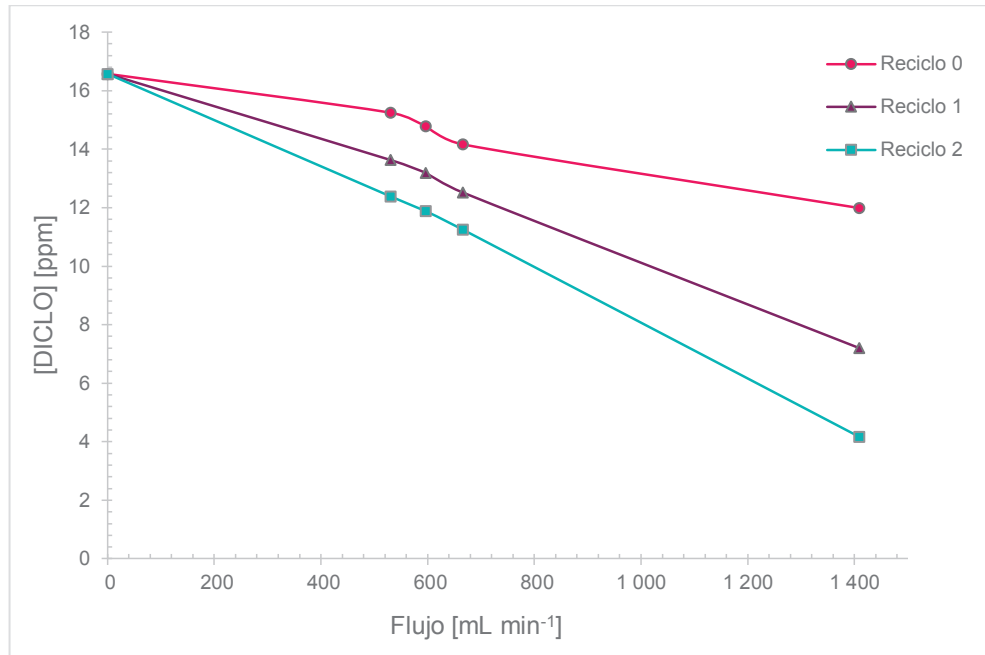


Figura 3.28. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

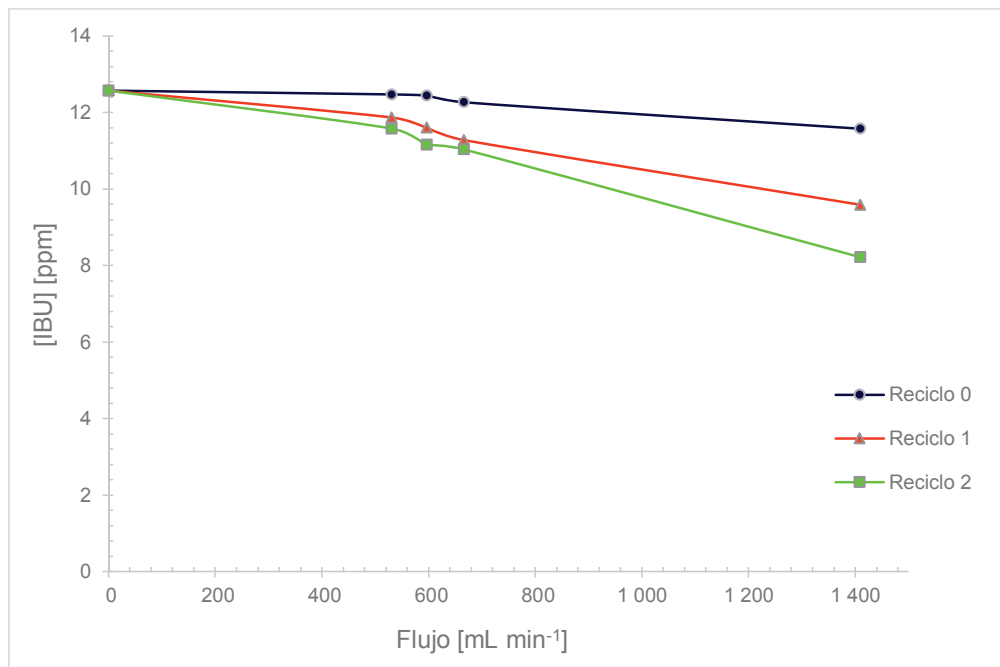


Figura 3.29. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Las remociones alcanzadas para el sulfametoxazol, diclofenaco e ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹ luego del tratamiento en un sistema de ozonificación continua al flujo máximo de 1 408,7 mL min⁻¹ y dos reciclos, fueron de 59,57 %, 74,84 % y 34,62 %, respectivamente.

3.3.7 DISCUSIÓN Y SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE pH Y ALCALINIDAD

Del análisis de todos los resultados obtenidos en los experimentos mostrados en los acápite comprendidos entre el 3.3.1 y el 3.3.6 se pudieron determinar los porcentajes de remoción de los compuestos farmacéuticos en estudio. Los porcentajes de máxima remoción de los fármacos de trabajo, alcanzados a un flujo máximo de 1 408,7 mL min⁻¹ correspondiente a una velocidad de giro de la bomba peristáltica de 400 rpm y 2 reciclos en el sistema de ozonificación continua se presentan en la Tabla 3.14. Un ejemplo de cálculo del porcentaje de remoción se encuentra en el Anexo VIII.

Tabla 3.14. Porcentajes de remoción de cada fármaco de estudio a diferentes valores de pH y alcalinidades de un efluente tratado con ozono

pH		7,0			8,5		
Alcalinidad mg CaCO ₃ L ⁻¹		0	20	100	0	20	100
% Remoción	Trimetoprima	82,76	81,00	59,85	85,73	83,21	65,22
	Sulfametoxazol	77,49	72,26	57,30	80,90	75,08	59,57
	Diclofenaco	75,13	67,24	60,75	84,38	79,80	74,84
	Ibuprofeno	38,87	34,57	29,22	44,26	40,00	34,62

En la Tabla 3.14 se puede observar que el mayor porcentaje de remoción en la concentración de los productos farmacéuticos se logró a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹. En la Figura AIX.1 del Anexo IX se presenta el cromatograma del análisis realizado en el equipo HPLC del efluente a las condiciones anteriormente mencionadas.

En la Figura AIX.2 del Anexo IX, se puede apreciar la reducción en la concentración de los productos farmacéuticos estudiados a un flujo de $1\,408,7\text{ mL min}^{-1}$ y dos recirculaciones en el sistema, lográndose una remoción del 80,90 % para el sulfametoxazol, 84,38 % para el diclofenaco y 44,26 % para el ibuprofeno en un efluente sintético con concentraciones iniciales de 7,15; 13,42 y 10,18 ppm, respectivamente.

Se observó, mediante la variación de las condiciones de pH y de alcalinidad del efluente sintético, que las concentraciones iniciales de estos fármacos se incrementaron, en el caso del sulfametoxazol varió de 7 a 9 ppm, para el diclofenaco fue de 13 a 17 ppm y finalmente para el ibuprofeno pasó de 10 a 13 ppm, esto se debe a que la solubilidad de los productos farmacéuticos depende del pH al cual se encuentran (Guisado et al., 2003, p. 161).

El ibuprofeno fue el producto farmacéutico que presentó menor remoción, porque el ozono reacciona selectivamente con los otros productos farmacéuticos, esto se puede comparar con las constantes de velocidad de la reacción de estos productos farmacéuticos con ozono, las cuales se presentan en la Tabla 3.15. En esta Tabla se puede observar que la magnitud de la constante de velocidad correspondiente al ibuprofeno es inferior a la de los demás fármacos.

Tabla 3.15. Constantes de velocidad para la reacción de los compuestos farmacéuticos con ozono

Compuesto	pK _a	ko ₃ Aparente [M ⁻¹ s ⁻¹]
Sulfametoxazol	5,7	$2,5 \times 10^6$
Diclofenaco	4,2	$1,0 \times 10^6$
Ibuprofeno	4,9	$9,1 \pm 1$
Trimetoprima	3,2	$2,7 \times 10^5$

(Von Gunten et al., 2005, p. 4293; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 137)

Los resultados correspondientes a las mejores condiciones de tratamiento de los productos farmacéuticos se presentan en la Tabla 3.11, y en esta se puede apreciar que para el caso del sulfametoxazol, al pasar el efluente por primera vez por el sistema la concentración, disminuye en 39,16 %, al realizar el primer reciclo en

21,81 % y para el segundo reciclo en 19,86 %, lográndose una remoción total del 80,84 %. Para el caso del diclofenaco, al ser tratado por primera vez se obtuvo una remoción del 30,77 %, con el primer reciclo fue de 28,02 % y para el segundo reciclo fue del 25,59 %, lográndose una remoción total del 84,38 %. Esta disminución en los porcentajes de remoción que sufren el sulfametoxazol y el diclofenaco al recircular por más de una ocasión por el sistema se puede deber a que los radicales $\cdot\text{OH}$ no solo van a reaccionar con las sustancias farmacéuticas, sino también con compuestos que se forman como producto de la degradación en las anteriores circulaciones a través del sistema de ozonificación continua.

Mientras que para el ibuprofeno en la Tabla 3.11 se observa que al circular por primera vez por el sistema la remoción fue de 5,40 % al recircular por primera ocasión aumenta a un 20,04 % y en la segunda recirculación fue del 18,82 %, obteniéndose una remoción total del 44,26 %. Este aumento en las remociones al recircular el efluente se puede explicar a que el ibuprofeno presenta menor velocidad de reacción que los otros dos compuestos en estudio como se muestra en la Tabla 3.15, es decir, que la primera vez que se pasa el efluente a través del sistema de ozonificación continua, el ozono reacciona con mayor velocidad con el sulfametoxazol y el diclofenaco; y para el primer reciclo las concentraciones de diclofenaco y sulfametoxazol disminuyen lo que provoca que los radicales $\cdot\text{OH}$ puedan reaccionar también con el ibuprofeno. Esta tendencia en la reducción del valor de los decrementos para el sulfametoxazol y diclofenaco y del aumento para el ibuprofeno se mantiene en todos los experimentos presentados en los acápites 3.3.1 a 3.3.6.

Huber et al. (2003) realizaron estudios sobre la degradación de ibuprofeno, sulfametoxazol y diclofenaco mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada, pero las pruebas de ozonificación llevadas a cabo, utilizaron difusores en los cuales los procesos de transferencia de masa no son tan eficientes, como en los sistemas venturi (p. 1 016). En el estudio de Huber, se ozonificó un efluente sintético que contenía los productos farmacéuticos mezclados en concentraciones de 0,13 ppm de sulfametoxazol, 0,16 ppm de diclofenaco y 0,10 ppm de ibuprofeno con una alcalinidad de 35 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ y con un valor de pH de 8,0; a este efluente

se inyectó una dosis de ozono de $2 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$. Después de un tiempo de tratamiento de 4 min se logró la remoción completa de esos compuestos, mientras que al trabajar con las mismas concentraciones iniciales y dosis de ozono, pero una alcalinidad de $205 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, el tratamiento tomó 75 min para poder remover los compuestos completamente (p. 1 016). En el presente estudio se confirmó la influencia de la alcalinidad en la remoción de los compuestos farmacéuticos como señalan Huber et al. (2003); sin embargo, no se puede establecer una comparación entre ambos estudios debido a que el estudio de Huber et al. (2003) es en batch y presenta mayor tiempo de residencia, además en ese estudio se trabajó con concentraciones iniciales inferiores y su dosis de ozono fue de 4 veces menor que la que se alcanzó con el venturi.

En estudio realizados por Zwiener y Frimmel (2000) sobre la ozonificación de tres compuestos farmacéuticos, entre ellos diclofenaco e ibuprofeno con concentraciones iniciales de $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, es decir 0,02 ppm, a un pH de 7,0 con una dosis de ozono de $1 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ y luego de un tiempo de tratamiento de 10 min se alcanzaron porcentajes de remoción de 96 % para el diclofenaco, pero solo del 12 % para el ibuprofeno (p. 1 881). Al comparar los resultados antes mencionados con los alcanzados en el presente estudio, se puede apreciar que la degradación para el ibuprofeno es baja en comparación con la obtenida para el diclofenaco, esto se debe a la velocidad de reacción y la misma tendencia se pudo apreciar en el sistema de ozonificación continua.

Todos los estudios que se han realizado para degradar compuestos farmacéuticos mediante el uso de ozono, se han desarrollado en sistemas "batch", es decir con tiempos de residencia fijos. En estos estudios se determinó la cinética de reacción, parámetro que en el presente estudio no se logró determinar debido a que el proceso era continuo y presentó un tiempo instantáneo de contacto del ozono con las sustancias farmacéuticas en el venturi empleado. Además, la presencia del cuarto compuesto farmacéutico, trimetoprima, que siempre está presente de manera intrínseca en los productos comerciales de sulfametoxazol, también reduce la eficiencia en la degradación de los otros tres compuestos farmacéuticos, debido

a que este es el que logra el mayor valor de degradación, es decir, reacciona con mayor velocidad con los radicales $\cdot\text{OH}$, como se indica en la Tabla 3.15.

3.3.7.1 Influencia del pH en la remoción de los compuestos farmacéuticos

Una vez que se obtuvo la mayor remoción de los compuestos farmacéuticos a dos reciclos y se fijó una alcalinidad de $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, se analizó la influencia del pH para los tres compuestos farmacéuticos, como se muestra en las Figuras 3.30, 3.31 y 3.32.

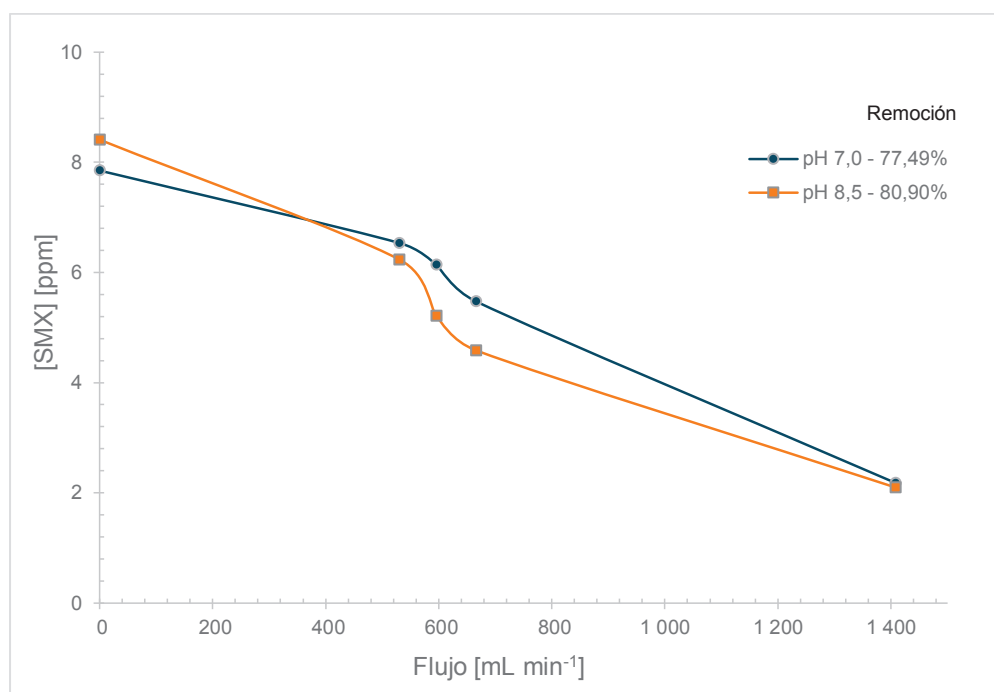


Figura 3.30. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente con una alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5

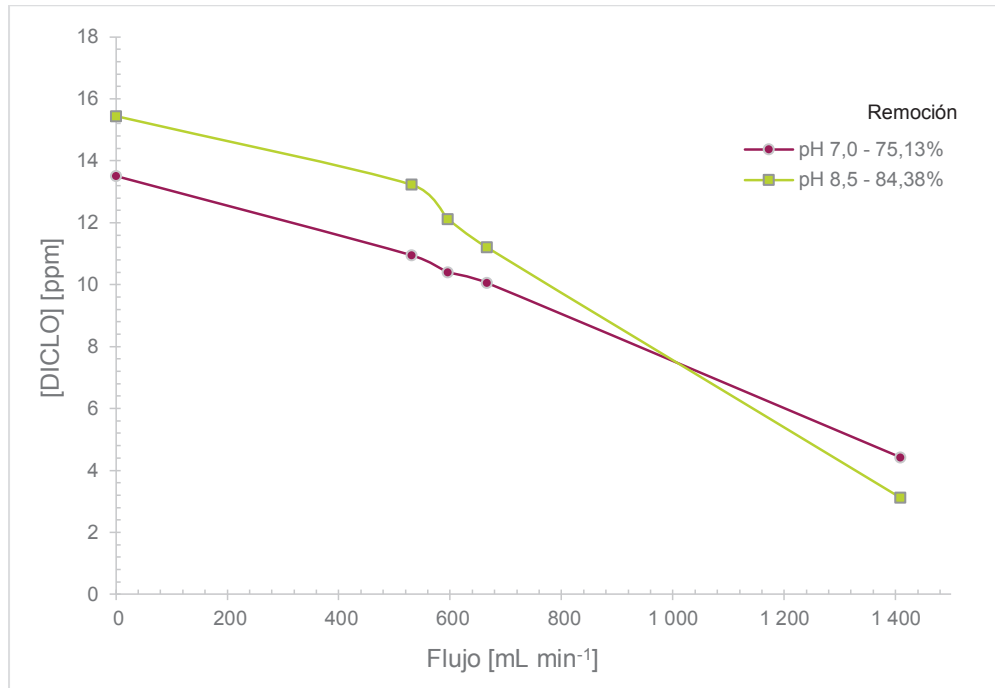


Figura 3.31. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente con una alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5

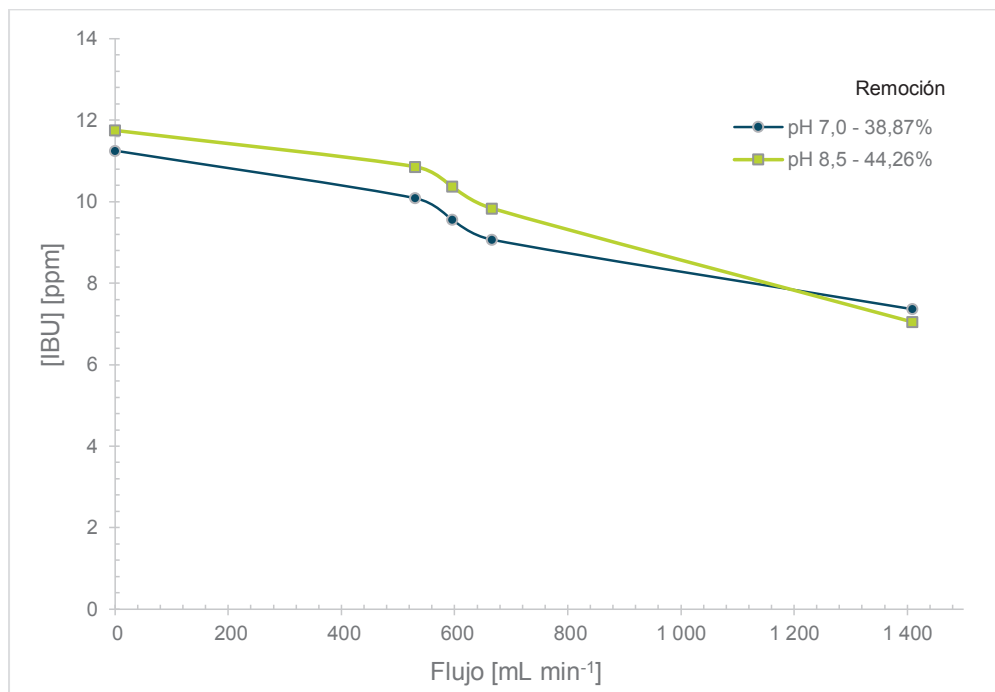


Figura 3.32. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente con una alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a pH 7,0 y 8,5

En la Figura 3.30 se puede evidenciar que el pH presentó influencia en la variación de la concentración del sulfametoxazol, donde se encontró que a un pH de 7,0 se alcanzó una remoción del 77,49 % mientras que a un pH de 8,5 fue del 80,90 %. Similar tendencia se observó para el diclofenaco, donde a un pH de 7,0 se consiguió una remoción del 75,13 % y al tratar un efluente a pH 8,5 se alcanzó una remoción del 84,38 %, como se muestra en la Figura 3.31. Finalmente, para el ibuprofeno a un pH 7,0 se logró una remoción del 38,87 % y al trabajar a pH 8,5 se obtuvo una remoción del 44,26 %. Estos resultados se exhiben en la Figura 3.32.

Este aumento en la degradación se puede explicar debido a que la eficiencia del proceso de ozonización está influenciada por el pH; esto se demuestra en estudios en los cuales se logró la máxima eficiencia de los procesos de ozonificación en la región alcalina (Huber et al., 2003, p. 1 019; Sumegová et al., 2013, p.172; Von Sonntag y Von Gunten, 2012, p. 20).

Dantas, Contreras, Sans y Esplugas (2008) realizaron estudios en los cuales encontraron que al ozonificar un efluente con una concentración inicial de sulfametoxazol de 200 ppm con una dosis de ozono de $1,5 \text{ g O}_3 \text{ L}^{-1}$, en un rango de pH de 5,0 a 7,0, se logró una remoción total de este compuesto luego de 60 min de realizarse este proceso, el cual fue realizado en un sistema "batch", además se encontró que la eficiencia en la remoción de sulfametoxazol aumentó al incrementar el valor del pH del efluente (p.794). Similares tendencias se encontraron en el presente trabajo: al incrementar el pH del efluente se aumentó su remoción.

3.3.7.2 Influencia de la alcalinidad en la remoción de los compuestos farmacéuticos

Una vez determinado que el valor de pH de 8,5 presentó el mayor porcentaje de remoción de los productos farmacéuticos analizados en el presente estudio, se procedió a analizar la influencia de la alcalinidad para los tres compuestos farmacéuticos, como se muestra en las Figuras 3.34, 3.34 y 3.35.

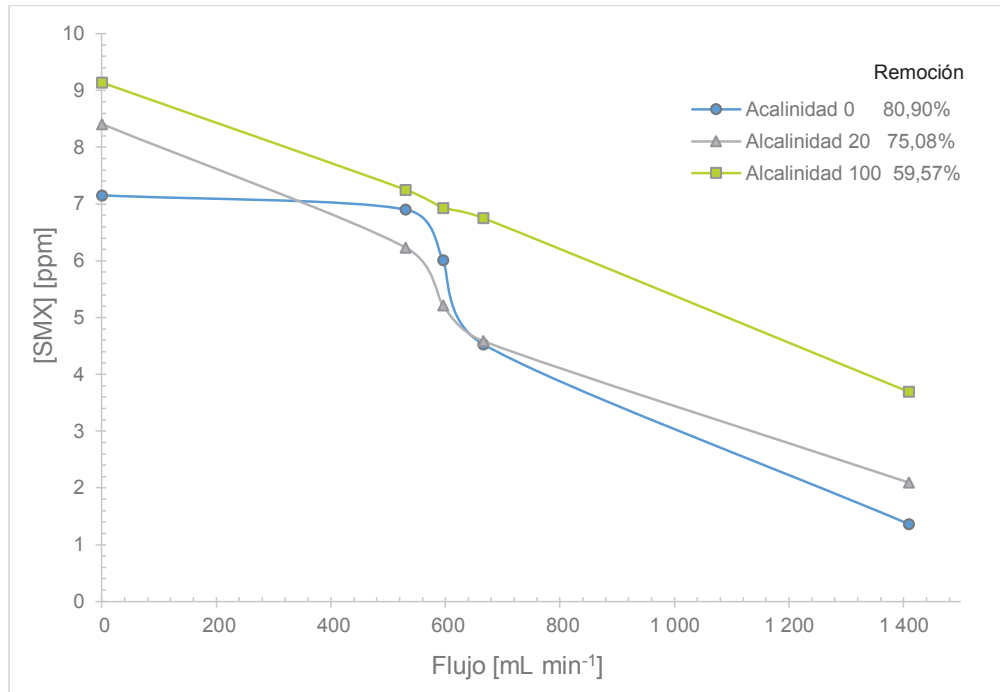


Figura 3.33. Variación de la concentración de sulfametoxazol de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO₃ L⁻¹

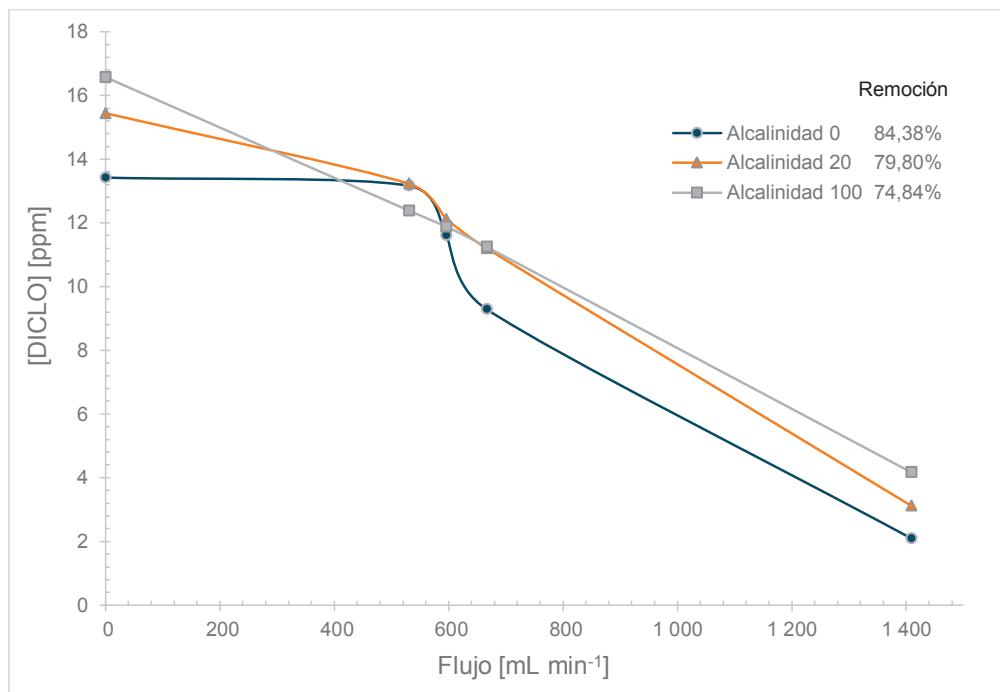


Figura 3.34. Variación de la concentración de diclofenaco de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO₃ L⁻¹

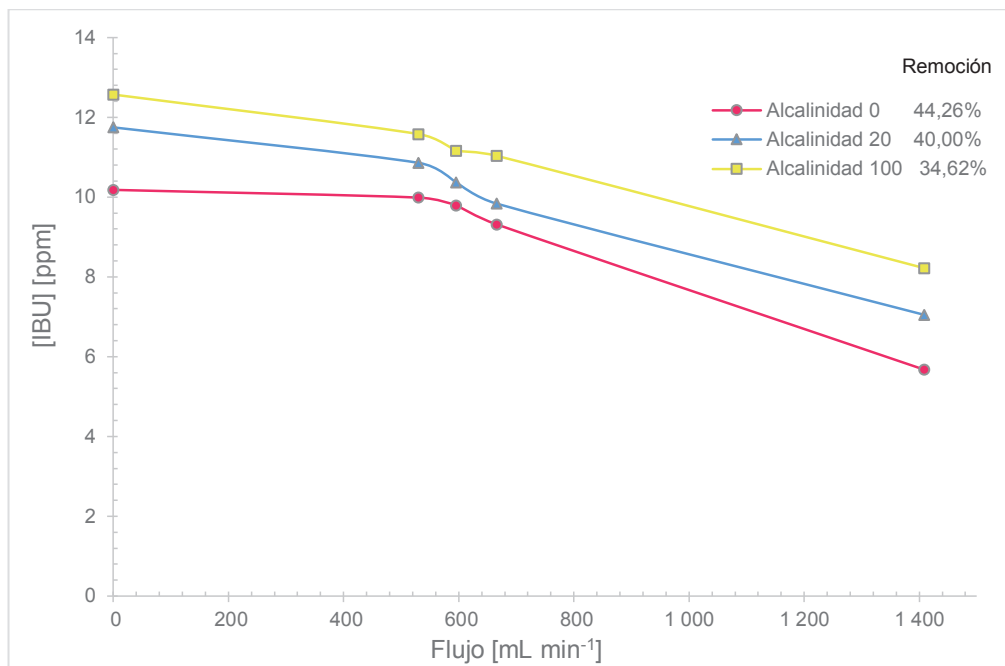


Figura 3.35. Variación de la concentración de ibuprofeno de un efluente a un pH 8,5 tratado mediante dos reciclos en un sistema de ozonificación continua, a las alcalinidades de 0, 20 y 100 mg CaCO₃ L⁻¹

En las Figuras 3.33, 3.34 y 3.35 se puede apreciar que la tendencia en la remoción de los tres compuestos farmacéuticos se mantiene al incrementar la alcalinidad de 0 a 100 mg CaCO₃ L⁻¹ a un mismo valor de pH igual a 8,5. A menores valores de alcalinidad, es decir, cuando no se presentan iones carbonatos y bicarbonatos, se logra la mayor remoción en la concentración de los productos farmacéuticos. Esto se puede apreciar en el caso de sulfametoxazol, en el cual al trabajar a alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹ se logró una remoción del 80,90 %, pero al incrementar el valor de alcalinidad hasta 100 mg CaCO₃ L⁻¹ la remoción disminuyó a un 59,57 %. En el caso del diclofenaco la remoción pasó de un 84,38 % a 74,84 % y para el ibuprofeno la remoción bajó de 44,26 % a 34,62 %. Este decremento en la degradación se puede explicar debido a que los iones carbonato y el bicarbonato presentes al aumentar el valor de la alcalinidad del efluente juegan un papel importante como “scavengers” o barredores de radicales [•]OH (Munter, 2001, p. 63).

Los iones carbonato y bicarbonato consumen los radicales $\cdot\text{OH}$ que se generan en el proceso de ozonificación, y evitan que los radicales puedan reaccionar con los compuestos farmacéuticos y de esta manera bajan la eficiencia de los procesos de ozonificación (Tarr, 2003, p. 325).

Estudios realizados por Zwiener y Frimmel (2000) demuestran que la eficiencia de la degradación de un proceso de oxidación avanzada está limitada por la capacidad que presente la matriz del efluente tratado en barrer los radicales $\cdot\text{OH}$ (p.1 881). En el presente estudio, los iones carbonato y bicarbonato actuaron como barreadores de los radicales $\cdot\text{OH}$ y fueron causantes de una disminución en la degradación de los compuestos farmacéuticos.

3.3.8 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LAS DIFERENTES VARIABLES SOBRE LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN EL SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Como se explicó en el acápite 2.3.2, para el análisis estadístico se utilizó el programa STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.18. Se realizó un diseño experimental multinivel para cada fármaco en estudio, con una variable de respuesta correspondiente a las concentraciones de los medicamentos luego de ser tratados en el sistema de ozonificación continua y 4 factores experimentales o variables de entrada: dos valores de pH (7,0 y 8,5), tres niveles de alcalinidad (0, 20 y 100 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$), cinco valores de velocidad de la bomba peristáltica (0, 150, 175, 200 y 400 rpm) y tres niveles de reciclos (0, 1 y 2). Todos los análisis se realizaron por triplicado. Con estos datos se obtuvieron los análisis de varianza de los resultados de cada fármaco que se presentan en las Tablas AX.1, AX.2 y AX3, en el Anexo X.

De los resultados del análisis de varianza, se determinó que los 4 factores experimentales, presentaron un valor de p inferior a 0,05; lo que indica que estos presentan efectos significativos sobre el porcentaje de remoción de cada uno de los productos farmacéuticos, con un nivel de confianza del 95 %. Por lo tanto, se

graficaron los diagramas de Pareto de cada fármaco para ver qué factor experimental presentó mayor efecto en la remoción de la concentración de los productos farmacéuticos. Estos diagramas se presentan en las Figuras 3.36, 3.37 y 3.38.

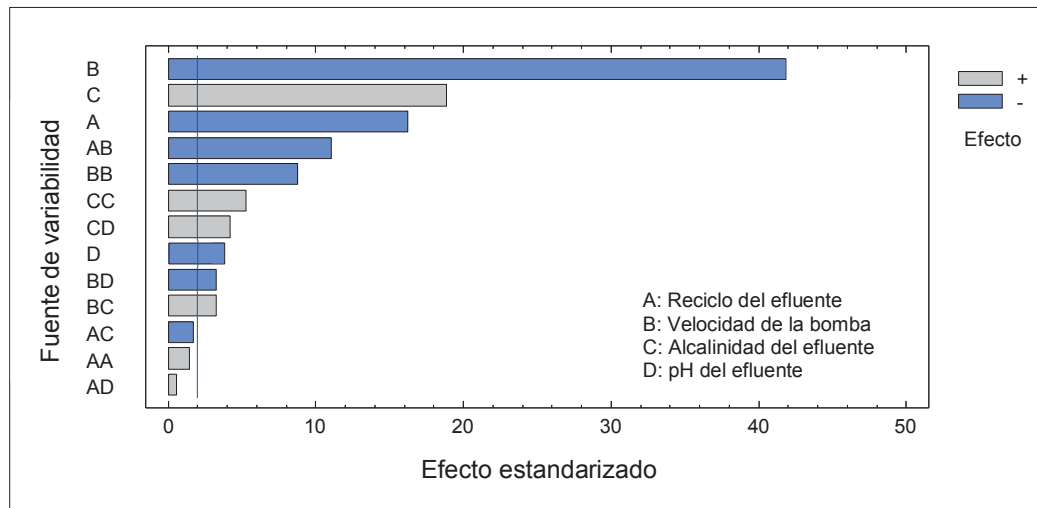


Figura 3.36. Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de sulfametoxazol en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)

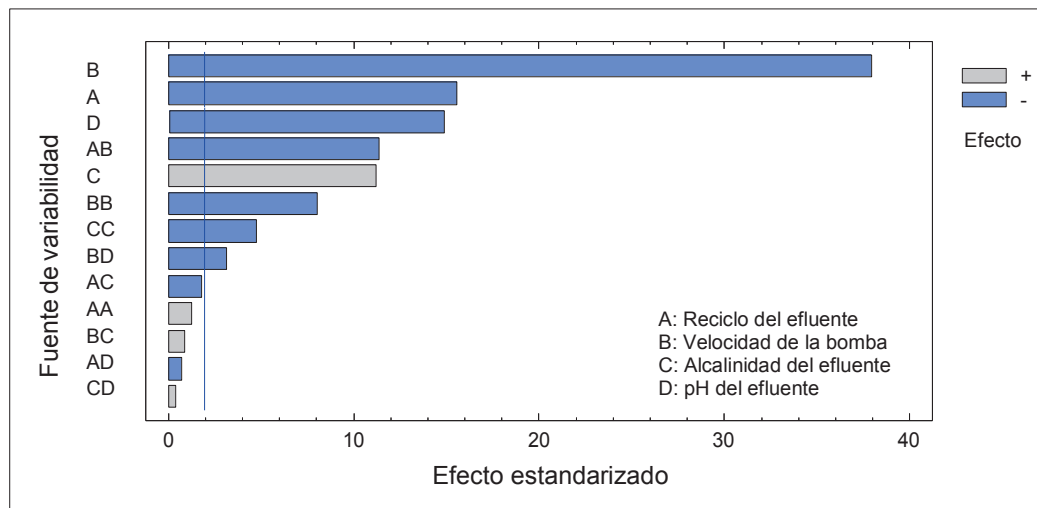


Figura 3.37. Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de diclofenaco en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)

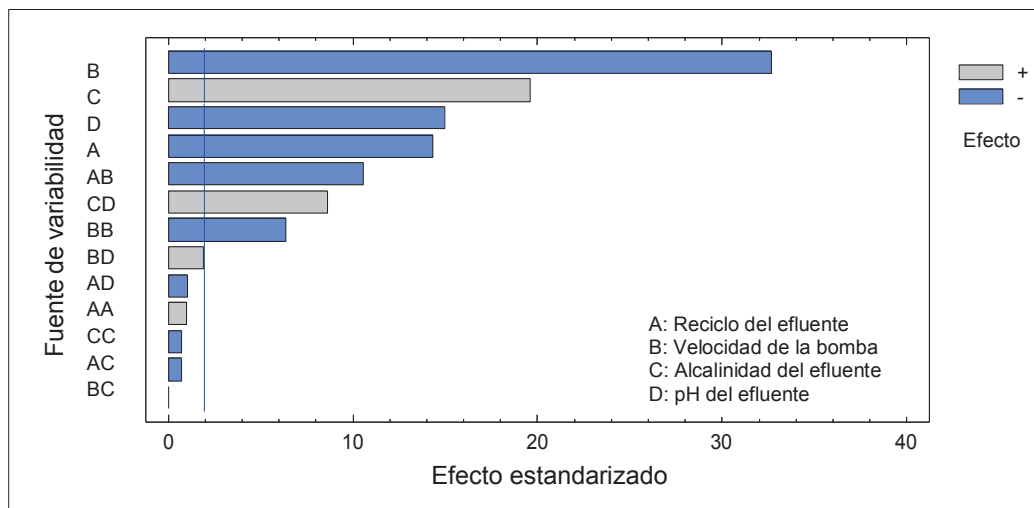


Figura 3.38. Diagrama de Pareto estandarizado que considera la influencia de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de ibuprofeno en el sistema de ozonificación continua ($\alpha = 0,05$)

En las Figuras 3.36, 3.37 y 3.38 se puede apreciar que la velocidad de la bomba peristáltica es la variable que más influyó en la remoción de los productos farmacéuticos. Además, presentó un efecto negativo o inversamente proporcional, así al aumentar la velocidad de la bomba peristáltica, las concentraciones de los productos farmacéuticos disminuyeron.

Para el caso del sulfametoxazol y del ibuprofeno, como se muestra en las Figuras 3.36 y 3.38, el segundo factor que más influyó en la remoción de estos productos farmacéuticos fue la alcalinidad de efluente, factor que presentó un efecto positivo o directamente proporcional, es decir, que al trabajar con valores de alcalinidad más altos las concentraciones finales de los medicamentos eran mayores respecto a las concentraciones finales al trabajar con alcalinidades bajas, lo cual generó una menor remoción de los productos farmacéuticos. Esto se explica por el efecto de barredores que presentan los iones carbonatos y bicarbonatos, como se explicó en el acápite 3.3.7.2. Para el diclofenaco, el segundo factor que más influyó en su remoción fue el número de reciclo aplicado en el sistema de ozonificación continua, factor que presentó un efecto negativo, es decir que al recircular por más ocasiones el efluente por el sistema, la concentración de este producto farmacéutico disminuye.

El factor pH del efluente presentó un efecto negativo o inversamente proporcional, es decir que al aumentar el valor del pH del efluente se logró una mayor remoción de los productos farmacéuticos debido a que las concentraciones finales de los mismos disminuyeron.

Los factores que presentaron menor efecto en la remoción de los productos farmacéuticos, para el caso del sulfametoxazol fue el pH del efluente, para el diclofenaco fue la alcalinidad del efluente y para el ibuprofeno fue el reciclo del efluente.

De los diagramas de Pareto se pudo apreciar que, para todos los casos, la interacción entre la velocidad de la bomba peristáltica y el reciclo del efluente a través del sistema fue la que mayor influencia presentó sobre la remoción de los productos farmacéuticos. Estos corresponderían a los dos factores más importantes a considerar, si es que se los varía simultáneamente.

3.3.9 MEJORES RESULTADOS OBTENIDOS EN LA REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS DE UN EFLUENTE EN EL SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Con los resultados expuestos de los acápite 3.3.1 al 3.3.8, se determinaron las condiciones a las cuales se logró la mayor remoción de los productos farmacéuticos en el sistema de ozonización continua, las cuales fueron: un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹ correspondiente a una velocidad de giro de 400 rpm de la bomba peristáltica, pH de 8,5; alcalinidad de 0 mg CaCO₃ L⁻¹ y dos reciclos en el sistema de ozonificación continua.

Con estas condiciones se lograron porcentajes de remoción del 80,90 % para el sulfametoxazol, 84,38 % para diclofenaco y 44,26 % en el caso del ibuprofeno.

3.4 ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE TRATAMIENTO DEL EFLUENTE EN UNA PLANTA PILOTO

3.4.1 BALANCE DE MASA, ENERGÍA Y SELECCIÓN DE EQUIPOS DE LA PLANTA PILOTO DEL PROCESO DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

3.4.1.1 Balance de masa

Para el diseño de la planta piloto propuesta en este trabajo se realizaron las siguientes consideraciones:

- Se propuso una planta piloto que fuera complemento de una planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa farmacéutica, misma que trate 3 m³ de efluente contaminado por día, en una jornada de 8 h laborables y opere solo de lunes a viernes.
- Se consideró que al efluente debería ingresar la cantidad suficiente de ozono para que se dé el tratamiento en una sola pasada y que no existan reciclos.
- No se realizó ningún acople antes del ingreso al venturi, de esta manera toda la cantidad de ozono generada ingresará al sistema, por efecto de la caída de presión.
- La única materia prima que se requeriría en la planta piloto sería el oxígeno para generar in situ el ozono que se inyectará en el efluente. Con la finalidad de no tener costos de materia prima se seleccionó un generador de ozono que trabaje con aire del ambiente, que vendrá acoplado con su compresor y concentrador de oxígeno.

Con estas consideraciones y con base en las mejores condiciones de operación encontradas en el acápite 3.3, se realizó el balance de masa para la planta piloto de ozonificación continua que se presenta en el Anexo XI.

Con los resultados obtenidos del balance de masa se construyó el diagrama de flujo del proceso para la planta de ozonificación continua, el mismo que se presenta

en la Figura 3.39. Este diagrama fue elaborado con la metodología de diseño de plantas industriales de Páez (2013) y, posteriormente, con ayuda de este diagrama y de los resultados del balance de masa se realizó la selección de equipos necesarios en la planta piloto (p.24).

3.4.1.2 Selección de equipos

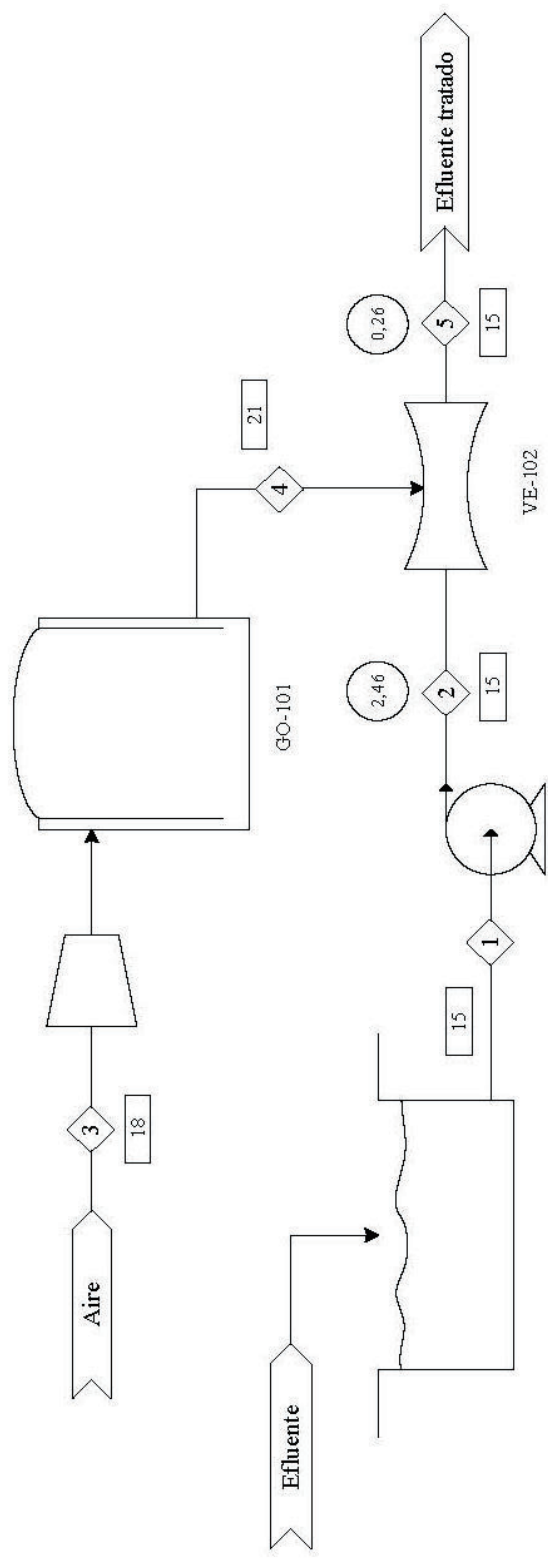
Como se muestra en la Figura 3.39, la planta piloto del proceso de ozonificación continua requiere de un generador de ozono que cuente con un compresor de aire y concentrador de oxígeno, una bomba peristáltica y un venturi. Una descripción detallada de estos equipos se presenta en las hojas de especificaciones de las Tablas 3.33, 3.34 y 3.35.

3.4.1.3 Balance de energía

Con los valores de potencia eléctrica de la bomba peristáltica y del generador de ozono obtenidos de las Tablas 3.18 y 3.19 y con el tiempo de operación de una jornada de 8 h y 5 días a la semana, se realizó el correspondiente balance de energía necesaria en la planta piloto de ozonificación continua. En la Tabla 3.16 se presentan los valores de energía asociados a cada equipo.

Tabla 3.16. Cantidad de energía diaria necesaria para el funcionamiento de la planta piloto de ozonificación continua

Equipo	Energía [kW-h]
Bomba peristáltica	4,40
Generador de ozono, compresor y concentrador de oxígeno	9,60
Total	14,00



Numero de Corriente	1	2	3	4	5
Estado	1	1	g	g	g - l
Temperatura [°C]	15	15	18	21	15
Presión [Kg cm ⁻²]	-	2,46	-	-	0,26
Flujo másico [Kg/h]	375,0	375,0	0,2	0,2	375,2
Flujo másico de los componentes [Kg/h]					
Agua	375,0	375,0	-	-	375
Ozono	-	-	-	0,016	0,016
Aire	-	-	0,2	0,184	0,184


 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: PLANTA PILOTO DE OZONIFICACIÓN CONTINUA	
Línea de producción e inyección de ozono	
ELABORADO POR: Diego Iván Rojas Rodríguez	PÁGINAS: 1 de 1
FECHA: 21 de Marzo del 2015	PFD

Figura 3.39. Diagrama de flujo del proceso (PFD) de la planta piloto de ozonificación continua

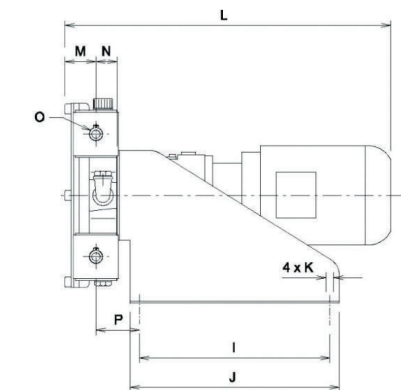
Tabla 3.17. Hoja de especificaciones del venturi

Nombre del equipo	Tubo venturi
Identificación	Fabricante: Mazzei ® Modelo: 384 Número de equipos: 1
Función	Permite en ingreso y mezclado de ozono con el efluente a tratar, producto de la succión que se genera por la caída de presión que se origina por la disminución de área en el tubo y el aumento de la velocidad del efluente.
Tipo de operación	Continuo
Datos de diseño	Dimensiones: Largo [L] = 150 mm = 5,9” Diámetro [Ø] = ½” Diámetro del tubo inyector [d] = 6,5 mm = 0,26”
	Condiciones de operación: Consumo de energía: N/A Voltaje: N/A Rango de Temperatura: N/A
Material de fabricación	PVDF
Esquema del equipo	

Tabla 3.18. Hoja de especificaciones de la bomba peristáltica

Nombre del equipo	Bomba peristáltica
Identificación	Fabricante: Flowrox ® Modelo: LPP-D10 Número de equipos: 1
Función	Permite el bombeo de un fluido mediante el giro de un rotor cilíndrico que se desplaza a través de una manguera, dicho giro genera un impulso de un fluido y una succión que permite en ingreso de más fluido a la bomba, el caudal se encuentra en función de la velocidad de giro del rotor.
Tipo de operación	Continuo
Datos de diseño	Dimensiones: Las dimensiones se muestran en el esquema de equipos
	Condiciones de operación: Potencia del motor: 0,55 [kW] Peso: 47 [kg] Caudal máximo: 0,4 [m ³ h ⁻¹] Presión máxima 16 [bar] Temperatura máxima: 54 [°C]
Material de fabricación	Carcasa: Acero inoxidable Manguera: Caucho natural

Esquema del equipo



Dimensiones	Valor [mm]	Dimensiones	Valor [mm]
A	73	I	300
B	193	J	330
C	296	K	4xø13
D	145	M	49
E	322	N	33,5
F	250	O	Ø25
G	280	P	68,8
H	51,75	Q	124,75

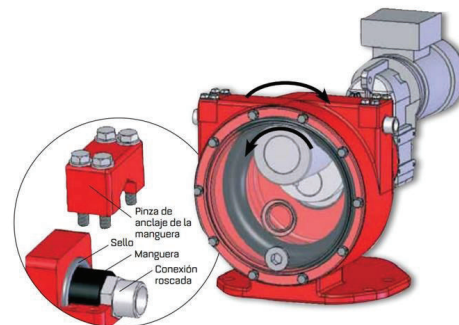
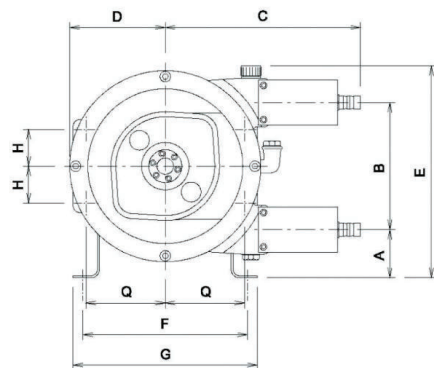


Tabla 3.19. Hoja de especificaciones de la planta compacta de generación de ozono

Nombre del equipo	Planta de ozonificación compacta Gama Hidro
Identificación	Fabricante: OzonoSistem Ingeniería del ozono S. L. Modelo: GZO2L7 Número de equipos: 1
Función	Planta compacta de generación de ozono de hasta máximo 50 g h ⁻¹ a partir de oxígeno tomado del aire, misma que incluye concentrador de oxígeno, compresor exento aceite, condensadora, filtro de partículas, generador de ozono, cuadro de protección, caudalímetro, reóstato, manómetro, cuadro eléctrico de control, regulador de potencia. Generación de ozono mediante descarga corona.
Tipo de operación	Continuo
Datos de diseño	Dimensiones: Largo [L] = 56 cm Ancho [W] = 40 cm Alto [H] = 70 cm Altura total = 102 cm
	Condiciones de operación: Potencia total de la planta: 1,2 [kW] Peso: 35 [kg] Caudal máximo de ozono: 20 [g h ⁻¹]
Material de fabricación	Accesorios: PVC cristal Estructura: Acero inoxidable con ruedas Generador: Acero

Esquema del equipo



3.4.2 COSTO DEL TRATAMIENTO DEL EFLUENTE TRATADO CON UN SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Una vez seleccionados los equipos de la planta piloto, se consultaron en el mercado los precios de estos, como se muestra en la Tabla 3.20. Las cotizaciones de estos equipos se presentan en las Figuras AXII.1, AXII.2 y AXII.3 que constan en el Anexo XII. Se consideró un valor de 50,00 USD para los accesorios que permitan la conexión de todos los equipos de la planta piloto, como tuberías, codos, neopres y universales.

Tabla 3.20. Precios de los equipos necesarios para el funcionamiento de la planta piloto de ozonificación continua

Equipo	Costo unitario [USD]
Bomba peristáltica	2 543,83
Planta de generación de ozono	8 815,39
Venturi	85,55
Accesorios de conexión	50,00
Total	11 494,80

Se propuso que esta planta piloto sea el complemento de la planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa farmacéutica pequeña, de esta manera no existe costo del terreno. Al contar con un generador de ozono que tome oxígeno del aire, no se presentarán gastos de materias primas ni de insumos. No existirán gastos de materiales indirectos porque esta planta no genera un producto sino presta un servicio al tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos.

El único servicio necesario que requiere la planta piloto es el suministro de energía eléctrica para el funcionamiento de los equipos. Su cálculo se muestra en la Tabla 3.21, sobre la base del valor total de energía asociado a los equipos presentados en la Tabla 3.16.

Tabla 3.21. Gastos por consumo eléctrico de la planta piloto

Servicio	Unidad	Cantidad diaria	Costo [USD/Unidad] ^a	Costo diario [USD]	Costo mensual [USD]	Costo anual [USD]
Electricidad	kW-h	14,00	0,08	1,12	22,40	268,80

^a(Empresa Eléctrica Quito S.A, 2014, p. 1)

Con los valores de costo de los equipos y gasto de servicio eléctrico, se consideró un costo de mantenimiento de los equipos con un valor del 10 % del total de dicho costo. Se calculó el costo de tratamiento por metro cúbico para un proyecto con una proyección de 10 años.

Debido a la poca complejidad que presenta esta planta, se la puede considerar como una operación más del sistema de tratamiento de aguas, es por eso que su operación se encontraría a cargo de un operario que trabaje en la planta de tratamiento de aguas residuales, dicho operario se encontraría en nómina en la empresa en donde se quiera implantar este sistema de tratamiento, de esta manera el costo que genera su trabajo no se consideraría en la implantación del sistema de ozonificación continua, así el costo por metro cúbico del efluente tratado sería el que se presenta en la Tabla 3.22.

Tabla 3.22. Detalle de los costos de implantación de una planta piloto de ozonificación continua sin tomar en cuenta al operario (Duración del proyecto = 10 años)

Detalle	Valor
Gasto de suministro eléctrico [USD]	2 688,00
Costo de los equipos [USD]	11 494,80
Costo de mantenimiento de los equipos [USD]	1 149,48
Costo Total [USD]	15 332,30
Volumen del efluente tratado en 10 años [m ³]	7 200,00
Costo por metro cúbico [USD m⁻³]	2,13

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. Se estableció una relación entre el flujo y la concentración de ozono inyectado para el acoplamiento en forma de T y se encontró una dosis máxima de 7,32 ppm ($1,53 \times 10^{-4}$ mol O_3 L^{-1}) para un caudal de 1 408,7 mL min^{-1} correspondiente a una velocidad de bombeo de 400 rpm, para el sistema empleado.
2. Las mejores condiciones para separar, identificar y cuantificar simultáneamente las tres sustancias de estudio fueron las siguientes: fase móvil 5 mM KH_2PO_4 y acetonitrilo grado HPLC (50:50), una columna Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) a una temperatura de la columna de 40 °C, un flujo de 1 mL min^{-1} , un volumen de inyección de 10 μL y una longitud de onda del detector de 222 nm y un tiempo total para cada análisis de 9 min.
3. Las mejores condiciones de operación del sistema de ozonización continua fueron: 400 rpm, pH de 8,5; alcalinidad de 0 mg L^{-1} $CaCO_3$ y dos reciclos. Se lograron los siguientes porcentajes de remoción: 80,90 % para el sulfametoxazol, 84,38 % para diclofenaco y 44,26 % en el caso del ibuprofeno.
4. Un aumento en el pH del efluente de 7,0 a 8,5 generó una mayor degradación de los compuestos farmacéuticos.
5. Del análisis de varianza se determinó que el factor experimental correspondiente a la velocidad de la bomba peristáltica fue la variable que más influyó en la remoción de los productos farmacéuticos.

6. El costo para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos mediante ozonificación continua en una planta piloto de 3 m³ por día corresponde a un valor de 2,13 USD m⁻³ tratado.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Evaluar la toxicidad y el color de un efluente tratado con el sistema de ozonificación continua.
2. Estudiar la influencia de colocar más tubos venturi en paralelo o en serie para generar un sistema de ozonificación continua más eficiente.
3. Estudiar el tratamiento con un efluente real que contenga diferentes productos farmacéuticos, para establecer si el tratamiento propuesto permite una remisión adecuada de estos compuestos a pesar de la existencia de otro tipo de contaminación determinada por la DQO.
4. Analizar la posibilidad de acoplar el sistema de ozonificación continua a otros procesos de oxidación avanzada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agilent Technologies. (2013). *Consejos para el mantenimiento de su equipo de HPLC. Resolución de Problemas en HPLC: Troubleshooting. Técnicas, Consejos, y Trucos* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/szSj3N> (Noviembre, 2013).
2. Angenault, J. (1998). *Diccionario enciclopédico de química* (2 ed.). México D.F., México: Compañía editorial continental, S.A de C.V.
3. APHA®, AWWA® y WEF®. (2009). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Recuperado de: <http://goo.gl/Eawunz> (Febrero, 2015).
4. Atkins, P. (2006). *Physical Chemistry* (8 ed.). Oxford, Inglaterra: Oxford University Press.
5. Camargo, M. y Cruz, L. (1999). Sustancias húmicas en aguas para abastecimiento. *Revista Ingeniería e investigación*, 44(1), 63-72. Recuperado de: <http://goo.gl/kJBafu> (Enero, 2015).
6. Carballa, M., Omil, F., Lema, J., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M. y Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(1), 2 918-2 926. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029.
7. Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(1), 309–315. doi: 10.1016/S0147-6513(03)00141-6.
8. Cortacans, J., Hernández Lehmann, A., Del Castillo, I., Montes, E. y Hernández Muñoz, A. (2006). *Presencia de fármacos en aguas*

residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Recuperado de: <http://goo.gl/PPa8ok> (Noviembre, 2013).

9. Cortés, F. (2000). *Pequeño diccionario médico etimológico* [Version Adobe Digital editions]. Recuperado de: <http://goo.gl/SY2Tyb> (Enero, 2015).
10. Chemical Abstracts Service. (2015). *About CAS.* Recuperado de: <http://goo.gl/7F8c72> (Febrero, 2015).
11. Dantas, R., Contreras, S., Sans, C. y Esplugas, S. (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 790-794. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.
12. Daughton, C. y Ternes, T. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?. *Environmental Health Perspectives*, 107(6), 907-942. Recuperado de: <http://goo.gl/jQoAi1> (Diciembre 2014).
13. Dhaneshwar, S. y Bhusari, V. (2010). Validated HPLC Method for Simultaneous Quantitation of Diclofenac Sodium and Misoprostol in Bulk Drug and Formulation. *Der Chemica Sinica Journal*, 1(2), 110-118. Recuperado de: <http://goo.gl/XPhRI5> (Octubre, 2014).
14. Díaz-Cruz, M. López, M. y Barceló, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 340-351. doi: 10.1016/S0165-9936(03)00603-4.
15. Domènech, X., Jardim, W. F. y Litter, M. I. (2010). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.* Recuperado de: <http://goo.gl/Ww0Yvt> (Febrero, 2015).

16. Dositecno. (2007). *OG Ozogas: El Ozono* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/VvBouX> (Enero, 2015).
17. Empresa Eléctrica Quito S.A. (2014). *Empresa Eléctrica Quito – Pliego Tarifario Vigente – Periodo de consumo 1 al 31 de diciembre de 2014*. Recuperado de: <http://goo.gl/lklnqb> (Diciembre 2014).
18. EPA. (1999). *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/R0XqPm> (Enero, 2015).
19. García, C., Gortáres, P. y Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Revista Química Viva* 2(1), 96-105. Recuperado de: <http://goo.gl/sCN9eL> (Septiembre, 2014).
20. Gogate, P. R. y Pandit, A. (2003). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3), 501-551. doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
21. Gómez-Reino, J. y García, J. (2000). *Fisiopatología de la ciclooxigenasa-1 y ciclooxigenasa-2* [Version Adobe Digital editions]. Recuperado de: <http://goo.gl/R8i1xl> (Febrero, 2015).
22. Gottchalk, C., Libra, J. y Saupe, A. (2002). *Ozonation of Water and WasteWater: A practical guide to understanding ozone and its application*. Recuperado de: <http://goo.gl/xFt6LJ> (Noviembre, 2013).
23. Gratzfeld-Huesgen, A., Hoerth, P. y Thielsch, D. (2010). *Development and validation of a method for simultaneous determination of paracetamol, diclofenac and ibuprofen using the Agilent 1120 Compact LC*. Recuperado de: <http://goo.gl/NVkk1> (Febrero, 2014).

24. GreenFacts. (2009). *Efectos de los biocidas* Recuperado de: <http://goo.gl/PTfMXw> (Febrero, 2015).
25. Guisado, E., Gil, M., Camacho, M. y Torres, A. (2003). *Estudio de la solubilidad de ibuprofeno en medio acuoso: Elaboración de una formulación líquida de uso pediátrico. VI Congreso SEFIG y 3ra Jornadas TF* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/ttSJ3M> (Noviembre, 2013).
26. Guo, W., Yin, R., Zhou, X., Du, J., Cao, H., Yang, S. y Ren, N. (2015). Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22(1), 182-187. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.008.
27. Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(2), 5-17. doi: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
28. Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D. y Hitzfeld, H. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*, 75(1), 53-64. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.07.006.
29. Homen, V. y Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices –A review. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 2 304-2 347. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
30. Huber, M., Canonica, S., Park, G. y Von Gunten, U. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37(1), 1 016 - 1 024. doi: 10.1021/es025896h.

31. Ji, D., Zhang, M., Xu, T., Wang, K., Li, P. y Ju, F. (2015). Experimental and numerical studies of the jet tube based on venturi effect. *Vacuum*, 111(1), 25-31. doi: 10.1016/j.vacuum.2014.09.010.
32. Jurenka, B. (2009). Alkalinity Fact Sheet. *Reclamation managing water in the west* 68(1), 77-78. Recuperado de: <http://goo.gl/y7FVdf> (Noviembre, 2014).
33. Klavarioti, M., Mantzavinos, D. y Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(1), 402-417. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
34. Kuhn, H., Försterling, H. y Waldeck, D. (2012). *Principios de fisicoquímica* (2 ed.). México D.F., México: Cengage Learning, Inc.
35. Lafi, W. K. y Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 489-497. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.027.
36. Langlais, B., Reckhow, D. y Brink, D. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering* (1 ed.). Boca Raton, Estados Unidos de America: Lewis Publishers.
37. Lindqvist, N., Tuhkanen, T. y Kronberg, L. (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, 39(1), 219 - 228. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.003.
38. Liptak, B. (2003). *Instrument Engineers' Handbook: Process Measurement and Analysis*. Recuperado de: <http://goo.gl/jYnFdt> (Enero, 2015).

39. Martínez, J. y Sánchez, F. (2007). Mecanismo de acción de los antibióticos. *JANO*, 1 660(1), 28-34. Recuperado de: <http://goo.gl/Stv2VO> (Enero, 2015).
40. Martínez, S., Pérez-Parra, J. y Suay, R. (2011). Use of Ozone in Wastewater Treatment to Produce Water Suitable for Irrigation. *Water Resource Manage*, 25(9), 2 109–2 124. doi: 10.1007/s11269-011-9798-x.
41. Méndez-Arriaga, F., Torres, C., Palma, R., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. y Pulgarin, C. (2008). Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research*, 42(16), 4 243-4 248. doi: 10.1016/j.watres. 2008.05.033.
42. Ministerio del Ambiente. (2015). *Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA). Norma de calidad ambiental y descarga de efluentes al recurso agua*. Recuperado de: <http://goo.gl/CMAA2f> (Junio, 2015).
43. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes – Current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50(2), 59-80. Recuperado de: <http://goo.gl/s0znoZ> (Agosto, 2014).
44. Muñoz, F. (1999). *Reaktion von Ozon mit EDTA und einigen weiteren Stickstoffverbindungen in wässriger Lösung: Kinetik und Produkte*. (Disertación Doctoral). Recuperado del repositorio digital del Instituto Max-Planck für Strahlenchemie/ Ruhr - Universität Bochum, Alemania (Idn=95806167X).
45. Nasuhoglu, D., Yargeau, V. y Berk, D. (2011). Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation (254 nm). *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 67-75. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.080.

46. PacificOzoneTM. (2014). *Material Compatibility with Ozone*. Recuperado de: <http://goo.gl/0KxTmP> (Enero, 2015).
47. Páez, M. (2013). *Manual para el estudiante de diseño de plantas industriales* (1 ed.). Quito, Ecuador: EPN.
48. Pascuzzo, C. (2008). *Farmacología Básica* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/wOYQUL> (Enero, 2015).
49. Pérez, A., Niell, S., Colazzo, M., Besil, N., Cesio, V. y Heinzen, H. (2012). *Evaluación preliminar de la ocurrencia de contaminantes emergentes en aguas residuales de Montevideo, Uruguay. VI Congreso de Medio Ambiente*. [Version PDF Reader] Recuperado de: <http://goo.gl/hmTcrx> (Enero, 2015).
50. Perry, R. y Green, D. (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7 ed. Vol. 2). New York, Estados Unidos de America: McGraw-Hill Companies, Inc.
51. Petrovic, M., Gonzalez, S. y Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696. doi: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1.
52. Pomati, F., Netting, A. G., Calamari, D. y Neilan, B. A. (2004). Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology* 67(4), 387-396. doi: 10.1016/j.aquatox.2004.02.001.
53. Quizhpe, A., Encalada, L. y Andrade, D. (2014). *Uso apropiado de antibióticos y resistencia bacteriana* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/v8BRnA> (Enero, 2015).

54. Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C. y Somiya, I. (1996). Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas From an Ozone Generator. *The Journal of the International Ozone Association*, 18(3), 209-229. doi: 10.1080/01919519608547327.
55. Rodríguez, F. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonificación* (1 ed.). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos, S.A.
56. Sacher, F., Lange, F., Brauch, H. y Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938(2), 199-210. doi: 10.1016/S0021-9673(01)01266-3.
57. Sanchis, S. (2012). *Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada*. (Disertación Doctoral). Recuperado del repositorio digital de la Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España (Handle 10486/11349).
58. Sanyal, A., Roy, D., Chowdhury, B. y Banerjee, A. B. (1993). Ibuprofen, a unique anti-inflammatory compound with antifungal activity against dermatophytes. *Letters in Applied Microbiology*, 17(3), 109-111. doi: 10.1111/j.1472-765X.1993.tb01436.x.
59. Sigma Aldrich RTC, I. (2012). *Certificate of Analysis: Sulfamethoxazole* [Version Adobe Digital editions]. Recuperado de: <http://goo.gl/wKGWo2> (Enero, 2014).
60. Snoeyink, V. y Jenkins, D. (1990). *Química del agua* (1 ed.). México D.F., México: Editorial Limusa.

61. Spiegel, M. y Stephens, L. (2005). *Estadística* (1 ed.). México D.F., México: McGraw-Hill Companies, Inc.
62. Streeter, V., Wylie, E. y Bedford, K. (2000). *Mecánica de fluidos* (9 ed.). Bogotá, Colombia: McGraw-Hill Companies, Inc.
63. Stumpf, M., Ternes, T., Wilkena, R., Rodrigues, S. y Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 225(1), 135-141. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00339-8.
64. Sumegová, L., Derco, J. y Melicher, M. (2013). Influence of reaction conditions on the ozonation process. *Acta Chimica Slovaca*, 6(2), 168-172. doi: 10.2478/acs-2013-0026.
65. Sumpter, J. (2002). *The Handbook of Environmental Chemistry: Endocrine Disruption in the Aquatic Environment*. Recuperado de: <http://goo.gl/3sQxqU> (Mayo, 2015).
66. Tarr, M. (2003). *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. Recuperado de: <http://goo.gl/X18Mqz> (Noviembre, 2014).
67. Ternes, T. (1998). Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3 245-3 260. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
68. Thomas, K. y Hilton, M. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 49(1), 436-444. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.028.
69. Tixier, C., Singer, H., Oellers, S. y Müller, S. (2003). Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen,

and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1 061-1 068. doi: 10.1021/es025834r.

70. Verges, E. (2013). *Farmacología y Terapéutica Kinésica: Formas farmacéuticas* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/ecvVLI> (Enero, 2015).
71. Vieno, N., Tuhkanen, T. y Kronberg, L. (2005). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27(1), 183-192. doi: 10.1080/09593332708618632.
72. Von Gunten, U., Huber, M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mcardell, C., Ried, A., Siegrist, H. y Ternes, T. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science & Technology* 39(1), 4 290 - 4 299. doi: 10.1021/es048396s.
73. Von Sonntag, C. y Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment from basic principles to applications* (1 ed.). Londres, Inglaterra: IWA Publishing.
74. Vyhmeister, S. (2009). *Alimentos Nutracéuticos y antioxidantes "Futuro de Nuestra Alimentación"* [Version Adobe Digital editions]. Recuperado de: <http://goo.gl/ea1etT> (Febrero, 2015).
75. Wang, L., Hung, Y.-T. y Shammass, N. (2005). *Physicochemical Treatment Processes* [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/uE1kmT> (Noviembre, 2013).
76. Witte, W. (1998). Medical Consequences of Antibiotic Use in Agriculture. *Science* 279(1), 296-297. doi: 10.1126/science.279.5353.996.

77. Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. y Snyder, S. (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, 408(3), 636-643. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.049.
78. Zwiener, C. y Frimmel, F. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, 34(6), 1 881-1 885. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00338-3.

ANEXOS

ANEXO I

Standard Method 2350 E.

Demanda Ozono / Sistema Semi-Batch

1. Discusión general

a. Principio: La muestra se divide en submuestras y cada uno se dosifica con la solución oxidante estandarizada (ozono) para producir una serie de dosis crecientes. Después de un tiempo de contacto adecuado, oxidante residual, el pH y la temperatura se miden y la demanda/requerimiento se determinará por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales.

Las muestras pueden ser ozonificadas en modos batch y semi-batch. En estudios sobre el consumo de ozono en batch, una solución de ozono de stock se utiliza para agregar el ozono a las muestras. En estudios sobre el consumo de ozono en sistemas semi-batch, se añade una corriente de gas de ozono continuamente a la muestra.

El ozono se descompone a pH alto. Incluso agua destilada y con pH controlado con un buffer posee una demanda/requerimiento de ozono. Analizar los blancos con todas las pruebas de consumo de ozono. No reste la demanda de ozono de los blanco para la demanda de ozono de las muestras, pero reportar por separado.

b. Selección del método: El ozono produce oxidantes que interfieren con los métodos yodométricos. Se recomienda el método de índigo para medir el ozono residual en los estudios de consumo de ozono. El método índigo solo mide la demanda para ozono, no mide la demanda de ozono cuando se produce oxidantes tales como el radical hidroxilo.

c. Concentración mínima detectable: El mínimo de demanda/requerimiento de ozono detectable es $\sqrt{2}$ veces el mínimo de ozono residual detectable por métodos analíticos.

El método semi-batch implica la determinación de la demanda de ozono con la adición continua de ozono gaseoso a un reactor batch. Los resultados obtenidos con este método dependen de las características de transferencia de masa del reactor. Además, algunos compuestos que consumen ozono pueden volatilizarse durante la prueba.

2. Aparatos

- a. Generador de ozono:* Utilice un ozonificador a escala de laboratorio, capaz de proporcionar hasta aproximadamente 5% de ozono en la fase gaseosa en un flujo de gas de hasta aproximadamente 1 L / min
- b. Botellas limpiadoras de gas,* de vidrio de boro silicato, con un volumen mínimo de 250 mL.
- c. Tubos:* Utilice sólo el acero inoxidable o el tubo TFE
- d. Cristalería:* Bureta, 50 ml; vaso de precipitados, 400 ml; cilindro graduado, 250 ml
- e. Frasco lavador,* 500 mL.
- f. Agitador magnético* (opcional).

3. Reactivos

- a. Agua libre de demanda de ozono:* Ozonificar el agua para reactivos durante al menos 1 h y purgar con gas nitrógeno durante al menos 1 h. ATENCIÓN: Llevar a cabo todas las ozonificaciones en el laboratorio bajo una sorbona.
- b. Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 2N:* Cuidadosamente añadir 56 mL de H₂SO₄ concentrado a 800 mL de agua libre de demanda de ozono en un matraz aforado de 1 L. Mezclar bien, enfriar, aforar con agua libre de demanda de ozono.
- c. Ioduro de potasio, KI:* Disolver 20 g de KI en aproximadamente 800 mL de agua libre de demanda de ozono en un matraz aforado de 1 L. Aforar con agua libre de demanda de ozono.
- d. Titrisol con solución estándar de tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃, 0,1 N.*
- e. Titrisol con solución estándar de tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃, 0,005 N:* Diluir el volumen adecuado (aproximadamente 50 mL) de estándar 0,1 N Na₂S₂O₃ a 1 L.
- f. Solución de almidón soluble*

4. Procedimiento

Determinar la salida del generador de ozono haciendo pasar el gas de ozono a través de dos trampas de KI en serie (Trampas A y B) por alrededor de 10 min. Para mejores resultados, mantenga el flujo de gas por debajo de aproximadamente 1 L/min. Cada trampa es un frasco lavador de gases que contiene un volumen conocido (por lo menos 200 mL) de 2 % de KI. Transferir el contenido de cada trampa en un vaso de precipitación, añadir 10 ml de H₂SO₄ 2N y titular con Na₂S₂O₃ 0,005 N estandarizado hasta que el color amarillo del yodo casi desaparezca. Añadir de 1 a 2 mL de solución indicadora de almidón y continuar con la titulación hasta que desaparezca el color azul.

Ponga un volumen conocido (por lo menos 200 mL) de la muestra en otro frasco de lavado de gases (etiquetar los frascos lavadores para evitar contaminación del recipiente de reacción con yoduro). Gas ozono ira directo a través de este recipiente de reacción. Para los estudios de demanda de ozono, la corriente de gas saldrá del recipiente de reacción través de una trampa de KI (Trampa C) preparado como antes. La muestra ozonificada para un determinado tiempo de contacto. Para los estudios de demanda de ozono, apague el ozonificador al final del tiempo de contacto y vierta el contenido de Trampa C en un vaso de precipitación. Añadir 10 ml de H₂SO₄, 2N y titular con Na₂S₂O₃ 0,005 N como se describió anteriormente. Para los estudios de requisitos de ozono, eliminar una parte del recipiente de reacción al final del tiempo de contacto y medir la concentración de ozono residual mediante el método de índigo.

5. Cálculos

a. Dosis de ozono:

$$\text{Dosis de ozono, mg/min} = \frac{(A + B) \times N \times 24}{T}$$

donde:

A = mL de titulante de la trampa A,

B = mL de titulante de la trampa B,

N = normalidad de Na₂S₂O₃, y

T = tiempo de ozonificación, min.

b. Demanda de ozono:

Demanda de ozono, mg/min =

$$\text{Dosis de ozono/min} - \frac{C \times N \times 24}{T}$$

donde:

C = mL de titulante de la trampa C.

Reporte de la muestra la demanda de ozono y la demanda en blanco de ozono, la dosis de ozono, el tiempo de ozonificación, la temperatura de la muestra, pH de la muestra, volumen de la muestra y el método analítico. Debido a que la velocidad de transferencia de ozono es altamente dependiente de las condiciones experimentales, también reportar el volumen del recipiente o reactor, tipo de reactor, velocidad de flujo de gas, y el volumen de la muestra.

c. Requisito de ozono: El ozono requerido en la prueba de semi-batch es la dosis de ozono, mg/min, requerido para obtener la meta de ozono residual después del tiempo de ozonificación deseado. Ver la Sección 5a para calcular la dosis. Al reportar el requerimiento de ozono, también se incluye el objetivo residual oxidante, así como otras características experimentales listadas en el inciso b anterior.

6. Precisión y sesgo

Para los datos sobre la precisión y el sesgo de las mediciones de concentración, véase método analítico utilizado. Debido a que la demanda se calcula por diferencia, la incertidumbre asociada con el valor de demanda será mayor que la incertidumbre de las mediciones residuales individuales. Si las desviaciones estándar de la medición de la dosis y mediciones residuales son la misma, entonces la desviación estándar y el límite de detección mínimo de la demanda oxidante serán $\sqrt{2}$ (aproximadamente 1,4) veces la desviación estándar y el límite mínimo de detección de la técnica de medición, respectivamente.

La dosis de ozono y la cantidad consumida afectan a la precisión y el sesgo de cálculo de la demanda, de dos maneras. En primer lugar, la cantidad consumida debe ser suficientemente grande, en relación con la dosis, para minimizar los errores asociados con un valor calculado a partir de la diferencia de dos números de un valor aproximadamente igual. En segundo lugar, la cantidad consumida debe ser lo suficientemente pequeño, en relación con la dosis, para evitar que la concentración residual sea demasiado pequeño.

ANEXO II

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE OZONO INYECTADA AL SISTEMA

Como se explicó en el acápite 2.1.2 se determinó la cantidad de ozono que ingreso al sistema de ozonificación continua, mediante una titulación con el método yodométrico, el cual consta de las reacciones All.1, All.2 y All.3:



De la valoración con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentración 0,01 N se obtuvo los resultados que se muestran en la Tabla All.1

Tabla All.1. Gasto de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ empleado en las titulaciones para determinar la cantidad de O_3 que ingresa al sistema de ozonificación continua

Velocidad de la bomba [rpm]	Caudal [mL min ⁻¹]	Volumen de titulante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^*$ [mL]
100	414,74	0,2
125	470,08	1,3
150	530,40	1,6
175	595,72	1,9
200	666,05	2,4
250	821,71	2,5
300	997,36	2,3
350	1 193,02	2,4
400	1 408,67	3,0

* $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 8)

Para una velocidad de giro de la bomba peristáltica de 400 rpm, correspondiente a 1 408,67 mL min⁻¹, se gastó en promedio una cantidad de 3,1 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en la

valoración, con este valor se calculó la cantidad de ozono como se explica a continuación

$$\begin{aligned}
 & 3,0 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \frac{0,01 \text{ Peq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ Peq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ L sol}}{10^3 \text{ mL sol}} \\
 & \quad \times \frac{1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}} \times \frac{1 \text{ mol O}_3}{1 \text{ mol I}_2} \times \frac{48 \text{ g O}_3}{1 \text{ mol O}_3} \\
 & = 7,2 \times 10^{-4} \text{ g O}_3
 \end{aligned}$$

La concentración de ozono que ingresó al sistema está en función de la alícuota que se tomó, que en este caso fue de 100 mL.

$$\frac{7,2 \times 10^{-4} \text{ g O}_3}{100 \text{ mL}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol O}_3}{48 \text{ g O}_3} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{7,2 \times 10^{-4} \text{ g O}_3}{100 \text{ mL}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{10^3 \text{ mg O}_3}{1 \text{ g O}_3} = \frac{7,2 \text{ mg O}_3}{1 \text{ L sol}} = 7,2 \text{ ppm}$$

ANEXO III

**CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES
EMPLEADAS EN LA DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD
DE OZONO Y EL BUFFER EN EL EQUIPO HPLC**

Cálculos de las cantidades de los reactivos necesarios para preparar las soluciones

- Solución de yoduro de potasio (KI) al 2%

$$\frac{2 \text{ g KI}}{100 \text{ g sol}} \times \frac{1 \text{ g sol}}{1 \text{ mL sol}} \times \frac{10^3 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} = \frac{20 \text{ g KI}}{\text{L sol}}$$

Se asume que la densidad de un solución al 2% de KI es similar a la del agua.

- Solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N

$$0,1 \text{ N} = \frac{0,1 \text{ Peq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ Peq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{158 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{15,8 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{L sol}}$$

Si se cuenta con tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

$$\frac{15,8 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{L sol}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{158 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ \times \frac{248,18 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{24,818 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ L sol}}$$

El peso equivalente del tiosulfato es el mismo que su peso molecular, debido a que un electrón se pierde por molécula durante la oxidación a tetrionato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$). Esto se presenta en la ecuación AIII.1:



- Solución de ácido sulfúrico 2N (H_2SO_4)

Si se dispone de un ácido del 95% en peso, este tendría una normalidad de:

$$\frac{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g sol}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{Peq H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1,84 \text{ g sol}}{1 \text{ mL sol}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 35,67 \text{ N}$$

Para preparar 1 L de ácido 2 N, se debería tomar una cantidad de:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad [\text{AIII.2}]$$

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{2 \text{ N} \times 1 \text{ L}}{35,67 \text{ N}} = 0,05606 \text{ L} = 56,07 \text{ mL}$$

- Solución de KH_2PO_4 5 mM

$$\frac{5 \text{ mM KH}_2\text{PO}_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol KH}_2\text{PO}_4}{10^3 \text{ mM KH}_2\text{PO}_4} \times \frac{136,1 \text{ g KH}_2\text{PO}_4}{1 \text{ mol KH}_2\text{PO}_4} = \frac{0,6805 \text{ g KH}_2\text{PO}_4}{1 \text{ L sol}}$$

Para preparar una solución de KH_2PO_4 5 mM se requieren 0,6805 g por cada litro que se va preparar.

- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,01 N

$$0,01 \text{ N} = \frac{0,01 \text{ Peq NaOH}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ Peq NaOH}} \times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{0,4 \text{ g}}{1 \text{ L sol}}$$

- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 N

$$1 \text{ N} = \frac{1 \text{ Peq NaOH}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ Peq NaOH}} \times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ L sol}}$$

ANEXO IV

CÁLCULOS DE ALCALINIDAD

Cálculo de la cantidad de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) que se debe añadir a los efluentes para lograr la alcalinidad deseada

- Para una alcalinidad de $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

$$\frac{20 \text{ mg CaCO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g CaCO}_3}{10^3 \text{ mg CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \times \frac{2 \text{ eq CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{10^3 \text{ meq CaCO}_3}{1 \text{ eq CaCO}_3} = \frac{0,4 \text{ meq CaCO}_3}{\text{L}}$$

Un equivalente de carbonato de calcio de igual a una equivalente de bicarbonato de sodio.

$$\frac{0,4 \text{ meq CaCO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ meq NaHCO}_3}{1 \text{ meq CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ eq NaHCO}_3}{10^3 \text{ meq NaHCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ eq NaHCO}_3} \times \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \times \frac{10^3 \text{ mg NaHCO}_3}{1 \text{ g NaHCO}_3} = \frac{33,6 \text{ mg NaHCO}_3}{\text{L}}$$

Para obtener una alcalinidad de $20 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ se debe añadir $33,6 \text{ mg NaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$

- Para una alcalinidad de $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

$$\frac{100 \text{ mg CaCO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g CaCO}_3}{10^3 \text{ mg CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \times \frac{2 \text{ eq CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{10^3 \text{ meq CaCO}_3}{1 \text{ eq CaCO}_3} = \frac{2 \text{ meq CaCO}_3}{\text{L}}$$

Un equivalente de carbonato de calcio de igual a una equivalente de bicarbonato de sodio.

$$\frac{2 \text{ meq CaCO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ meq NaHCO}_3}{1 \text{ meq CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ eq NaHCO}_3}{10^3 \text{ meq NaHCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ eq NaHCO}_3} \times \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \\ \times \frac{10^3 \text{ mg NaHCO}_3}{1 \text{ g NaHCO}_3} = \frac{168 \text{ mg NaHCO}_3}{\text{L}}$$

Para obtener una alcalinidad de 100 mg CaCO₃ L⁻¹ se deben añadir 168 mg NaHCO₃ L⁻¹

ANEXO V

**DETERMINACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE OZONO DEL
GENERADOR PHILAQUA, MODELO BMT 802M**

Con base en el método estándar 2530 E de la demanda de ozono en sistemas batch presentado en el Anexo I se procedió al cálculo de la cantidad de ozono que produce el equipo de ozonificación PHILAQUA, modelo BMT 802M con la ecuación AV.1:

$$\frac{\text{mg O}_3}{\text{min}} = \left[\frac{V_{\text{titulante}} \times C_{\text{titulante}} \times 24}{t_{\text{ozonificación}}} \right] \quad [\text{AV.1}]$$

Donde:

$V_{\text{titulante}}$: volumen del titulante en mL

$C_{\text{titulante}}$: concentración del titulante en normalidad

$t_{\text{ozonificación}}$: tiempo de ozonificación en minutos

24 (mg/mL x N): factor de conversión de unidades

Tabla AV.1. Resultados obtenidos en la medición de la cantidad de ozono producida

Tiempo de ozonificación [s]	Volumen de titulante [mL]
60	13,5
90	20,3

$$\frac{\text{mg O}_3}{\text{min}} = \left[\frac{13,5 \text{ mL} \times 0,1\text{N} \times 24 \frac{\text{mg}}{\text{mL} \times \text{N}}}{60 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}} \right] = 32,4 \frac{\text{mg O}_3}{\text{min}} = 1,944 \frac{\text{g O}_3}{\text{h}}$$

$$\frac{\text{mg O}_3}{\text{min}} = \left[\frac{20,3 \text{ mL} \times 0,1\text{N} \times 24 \frac{\text{mg}}{\text{mL} \times \text{N}}}{90 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}} \right] = 32,4 \frac{\text{mg O}_3}{\text{min}} = 1,944 \frac{\text{g O}_3}{\text{h}}$$

Con las medidas de volumen de titulante y el tiempo de ozonificación se determinó que el equipo producía un flujo másico de $1,944 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$

ANEXO VI

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE OZONO PRODUCIDO EN EL GENERADOR QUE INGRESA AL VENTURI

Se calculó el porcentaje de ozono producido en el generador PHILAQUA modelo BMT 802M que ingreso al venturi. Este cálculo se lo realizó con la relación entre el flujo de ozono que ingresó por el sistema venturi con el flujo de ozono que se produce en el generador.

Para obtener el flujo de ozono que ingresó al sistema de ozonificación continua, se tomó la máxima dosis que ingresó al venturi de 7,32 ppm ($1,53 \times 10^{-4}$ mol O_3 L^{-1}) logrado a un flujo de 1 408,7 mL min^{-1} , correspondiente a una velocidad de giro de la bomba peristáltica de 400 rpm, y se calculó el tiempo que se demoró tomar la alícuota de 100 mL de efluente tratado. Ese cálculo se lo realiza con la finalidad de comparar un proceso que es continuo con el proceso de generación de ozono, que es batch.

$$100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ min}}{1\,408,7 \text{ mL}} = 0,0710 \text{ min}$$

$$7,32 \text{ ppm} = \frac{7,32 \text{ mg } O_3}{1L} \times \frac{1L}{10^3 mL} \times 100 \text{ mL} = 0,723 \text{ mg } O_3$$

$$\text{Flujo } O_{3 \text{ venturi}} = \frac{0,732 \text{ mg } O_3}{0,0710 \text{ min}} = 10,31 \frac{\text{mg } O_3}{\text{min}}$$

Este flujo se lo comparó con el flujo de ozono producido en el generador, mismo que fue calculado en el Anexo V.

$$\% O_{3 \text{ venturi}} = \frac{\text{Flujo } O_{3 \text{ venturi}}}{\text{Flujo } O_3 \text{ Generado}} \times 100 \% \quad [\text{AVI.2}]$$

$$\% O_{3 \text{ venturi}} = \frac{10,31 \frac{\text{mg } O_3}{\text{min}}}{\left(1,944 \frac{\text{g } O_3}{\text{h}} \times \frac{10^3 \text{ mg } O_3}{1 \text{ g } O_3} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}\right)} \times 100\% = 31,83 \%$$

ANEXO VII

**RESULTADOS DEL EQUIPO HPLC PARA LA CONSTRUCCIÓN DE
LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE LOS COMPUESTOS
FARMACÉUTICOS**

En la Tabla AVII.1 se encuentran los datos para graficar la curva de calibración para el estándar de sulfametoxazol.

Tabla AVII.1. Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de sulfametoxazol en el equipo HPLC

Concentración [ppm]	Área promedio ^a [mAU]	Error [%]
0,05	40 375,67 ± 14 998,02	37,15
0,10	45 698,33 ± 2 375,26	5,20
0,50	220 062,33 ± 5 878,02	2,67
1,00	439 756,33 ± 3 030,83	0,69
5,00	2 168 703,67 ± 4 435,54	0,20
10,00	4 450 264,00 ± 133 534,76	3,00
15,00	6 469 672,33 ± 9 526,01	0,15
25,00	10 721 973,67 ± 17 556,91	0,16
35,00	14 947 589,67 ± 5 862,30	0,04
41,67	17 911 358,67 ± 26 586,20	0,15

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Un ejemplo de cálculo de porcentaje de error obtenido en el equipo HPLC en la determinación de las áreas se presenta a continuación para el sulfametoxazol para una concentración de 35 ppm.

$$\% \text{ Error}_{\text{SMX}} = \frac{\text{Desviación estandar}}{\text{Valor promedio}} = \frac{\delta}{\bar{X}} \times 100 \% \quad [\text{AVII.1}]$$

$$\% \text{ Error}_{\text{SMX}} = \frac{5\,862,30}{14\,947\,589,67} \times 100 \% = 0,04 \%$$

En la Tabla AVII.2 se encuentran los datos para graficar la curva de calibración para el estándar de diclofenaco.

Tabla AVII.2. Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de diclofenaco en el equipo HPLC

Concentración [ppm]	Área promedio ^a [mAU]	Error [%]
0,05	71 199,67 ± 26 448,12	37,15
0,10	62 242,67 ± 6 560,82	10,54
0,50	298 216,33 ± 17 645,68	5,92
1,00	580 546,67 ± 3 776,28	0,65
5,00	2 881 972,67 ± 11 337,31	0,39
10,00	5 994 916,67 ± 221 417,09	3,69
15,00	8 685 899,67 ± 2 162,16	0,02
25,00	14 449 267,00 ± 3 919,87	0,03
35,00	20 207 973,00 ± 16 874,76	0,08
41,67	24 198 243,00 ± 11 818,70	0,05

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

En la Tabla AVII.3 se encuentran los datos para graficar la curva de calibración para el estándar de ibuprofeno.

Tabla AVII.3. Datos obtenidos para elaborar la curva de calibración de la solución estándar de ibuprofeno en el equipo HPLC

Concentración [ppm]	Área promedio ^a [mAU]	Error [%]
0,05	38 366,33 ± 19 628,11	51,16
0,10	47 237,00 ± 4 105,51	8,69
0,50	210 565,67 ± 10 714,39	5,09
1,00	406 479,33 ± 4 639,33	1,14
5,00	2 005 367,33 ± 6 812,34	0,34
10,00	4 129 512,00 ± 93 885,60	2,27
15,00	6 032 292,00 ± 5 758,07	0,10
25,00	10 024 322,67 ± 9 645,30	0,10
35,00	14 014 778,33 ± 6 112,05	0,04
41,67	16 820 953,67 ± 22 304,12	0,13

^a $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

ANEXO VIII

**RESULTADOS OBTENIDOS EN EL EQUIPO HPLC DE LA
REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS
TRATADOS EN EL SISTEMA DE OZONIFICACIÓN CONTINUA**

En las tablas AVIII.1 a AVIII.18 se presentan los valores obtenidos como resultado del análisis de los cromatogramas del equipo HPLC, de los cuales se reporta el tiempo de elución y el área de los picos, para los diferentes tratamientos realizados en el sistema de ozonificación continua.

Con el área de los cromatogramas y con ayuda de las curvas de calibración se puede calcular la concentración de cada producto farmacéutico. Y con las concentraciones finales e iniciales se puede determinar el porcentaje de remoción de cada producto farmacéutico.

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo del porcentaje de remoción del sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabajó a un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹ y 2 reciclos.

$$\% \text{ Remoción}_{\text{SMX}} = \left(1 - \frac{C_f}{C_o} \right) \times 100 \% \quad [\text{AVIII.1}]$$

Donde:

C_f : concentración final de producto farmacéutico

C_o : concentración inicial de producto farmacéutico

$$\% \text{ Remoción}_{\text{SMX}} = \left(1 - \frac{1,67 \text{ ppm}}{7,41 \text{ ppm}} \right) \times 100 \%$$

$$\% \text{ Remoción}_{\text{SMX}} = 77,49 \%$$

Tabla AVIII.1.1. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2			
	Flujo [mL min ⁻¹]	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4		1,930	2 865 089	6,62	1,930	2 654 935	6,12	1,930	2 357 453	5,43
		1,930	2 865 089	6,29	1,928	2 520 565	5,81	1,930	2 311 939	5,32
		1,928	2 865 089	6,30	1,930	2 480 413	5,72	1,928	2 305 151	5,31
Promedio		1,929	2 865 089	6,40	1,929	2 551 971	5,88	1,929	2 324 848	5,35
595,7		1,942	2 754 412	6,36	1,930	2 428 089	5,59	1,928	2 181 295	5,02
		1,935	2 726 232	6,29	1,930	2 506 948	5,78	1,928	2 206 540	5,08
		1,932	2 729 269	6,30	1,928	2 464 457	5,68	1,928	2 104 563	4,84
Promedio		1,936	2 736 638	6,32	1,929	2 466 498	5,68	1,928	2 164 133	4,98
666,1		1,928	2 623 405	6,05	1,932	2 330 628	5,37	1,928	2 004 714	4,61
		1,928	2 603 676	6,00	1,932	2 353 473	5,42	1,930	1 990 655	4,57
		1,928	2 624 950	6,05	1,930	2 320 266	5,34	1,930	2 002 724	4,60
Promedio		1,928	2 617 344	6,04	1,931	2 334 789	5,38	1,929	1 999 364	4,59
1 408,7		1,927	2 128 749	4,90	1,927	1 326 556	3,02	1,925	730 126	1,63
		1,928	2 150 162	4,95	1,927	1 269 546	2,89	1,925	742 974	1,66
		1,928	2 260 333	5,20	1,925	1 202 817	2,73	1,925	765 039	1,71
Promedio		1,928	2 179 748	5,02	1,926	1 266 306	2,88	1,925	746 046	1,67

Tabla AVIII.2. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	4,662	6 291 616	10,82	4,658	5 618 297	9,66	4,638	5 120 626	8,80
	4,660	6 184 726	10,64	4,653	5 276 248	9,07	4,628	5 044 675	8,67
	4,658	6 027 142	10,37	4,647	5 395 732	9,28	4,615	4 722 409	8,11
Promedio	4,548	5 876 469	10,61	4,626	4 768 365	9,33	4,654	3 814 773	8,53
595,7	4,537	5 839 936	10,04	4,548	5 189 246	8,92	4,502	4 133 651	7,09
	4,532	5 631 765	9,68	4,535	5 079 581	8,73	4,485	4 264 337	7,32
	4,575	6 157 706	10,59	4,518	4 738 225	8,14	4,465	4 395 699	7,55
Promedio	4,660	6 167 828	10,11	4,653	5 430 092	8,60	4,627	4 962 570	7,32
666,1	4,598	5 675 442	9,76	4,607	4 709 934	8,09	4,647	3 823 382	6,56
	4,583	5 601 605	9,63	4,630	4 883 568	8,39	4,655	3 797 446	6,51
	4,565	5 604 875	9,64	4,640	4 711 592	8,09	4,660	3 823 492	6,56
Promedio	4,582	5 627 307	9,68	4,626	4 768 365	8,19	4,654	3 814 773	6,54
1 408,7	4,450	4 263 485	7,32	4,400	2 529 178	4,32	4,330	2 058 225	3,51
	4,432	4 140 814	7,11	4,378	2 279 359	3,89	4,313	1 897 474	3,23
	4,417	4 378 052	7,52	4,350	2 584 987	4,42	4,297	1 752 778	2,98
Promedio	4,433	4 260 784	7,31	4,376	2 464 508	4,21	4,313	1 902 826	3,24

Tabla AVIII.3. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	7,290	4 022 641	9,97	7,288	3 847 749	9,54	7,270	3 649 239	9,04
	7,293	4 018 984	9,96	7,283	3 756 688	9,31	7,258	3 612 830	8,95
	7,292	3 971 943	9,85	7,278	3 739 399	9,27	7,247	3 594 932	8,91
Promedio	7,292	4 004 523	9,93	7,283	3 781 279	9,37	7,258	3 619 000	8,97
595,7	7,195	3 939 195	9,76	7,242	3 701 311	9,17	7,138	3 480 900	8,62
	7,182	3 976 979	9,86	7,262	3 727 280	9,24	7,122	3 413 157	8,45
	7,220	3 948 291	9,79	7,267	3 702 581	9,18	7,102	3 493 807	8,66
Promedio	7,199	3 954 822	9,80	7,257	3 710 391	9,19	7,121	3 462 621	8,58
666,1	7,232	3 843 324	9,53	7,185	3 668 938	9,09	7,272	3 315 446	8,21
	7,217	3 822 787	9,47	7,173	3 613 906	8,95	7,282	3 316 482	8,21
	7,200	3 849 168	9,54	7,155	3 559 110	8,82	7,288	3 324 814	8,24
Promedio	7,216	3 838 426	9,51	7,171	3 613 985	8,95	7,281	3 318 914	8,22
1 408,7	7,088	3 449 112	8,54	7,037	2 934 776	7,26	6,967	2 683 227	6,64
	7,072	3 447 012	8,54	7,013	2 841 319	7,03	6,948	2 630 858	6,51
	7,055	3 529 616	8,74	6,988	2 967 804	7,35	6,932	2 693 295	6,66
Promedio	7,072	3 475 247	8,61	7,013	2 914 633	7,21	6,949	2 669 127	6,60

Tabla AVIII.4. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios recírclos

Recírclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	1,932	3 117 131	7,20	1,921	2 992 603	6,91	1,919	2 830 908	6,54
	1,927	3 089 714	7,14	1,922	2 966 280	6,85	1,918	2 828 158	6,53
	1,924	3 078 276	7,11	1,919	2 984 891	6,90	1,918	2 832 388	6,54
Promedio	1,927	3 095 040	7,15	1,921	2 981 258	6,89	1,918	2 830 484	6,53
595,7	1,918	2 962 837	6,84	1,916	2 841 825	6,56	1,915	2 677 518	6,18
	1,916	2 974 477	6,87	1,916	2 840 682	6,56	1,915	2 651 584	6,12
	1,918	2 965 389	6,85	1,917	2 863 723	6,61	1,913	2 655 828	6,13
Promedio	1,917	2 967 567	6,85	1,916	2 848 743	6,58	1,914	2 661 643	6,14
666,1	1,913	2 883 260	6,66	1,914	2 647 031	6,11	1,911	2 422 861	5,58
	1,914	2 866 686	6,62	1,911	2 634 823	6,08	1,910	2 366 826	5,45
	1,915	2 893 321	6,68	1,909	2 614 676	6,03	1,908	2 338 384	5,39
Promedio	1,914	2 881 089	6,65	1,911	2 632 176	6,07	1,910	2 376 023	5,47
1 408,7	1,908	2 243 437	5,16	1,907	1 284 365	2,92	1,903	949 047	1,84
	1,907	2 093 833	4,81	1,906	1 298 773	2,96	1,905	967 027	1,90
	1,907	2 178 331	5,01	1,905	1 211 890	2,76	1,903	977 174	2,13
Promedio	1,907	2 171 867	5,00	1,906	1 265 009	2,88	1,904	964 416	1,96

Tabla AVIII.5. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	4,270	7 255 319	12,49	4,192	6 922 966	11,91	4,116	6 327 086	10,88
	4,249	7 186 963	12,37	4,169	6 817 097	11,73	4,093	6 359 798	10,94
	4,221	7 168 690	12,34	4,144	6 855 258	11,80	4,069	6 410 680	11,03
Promedio	4,246	7 203 657	12,40	4,168	6 865 107	11,81	4,093	6 365 855	10,95
595,7	4,049	7 072 631	11,84	3,986	6 522 339	11,22	3,937	6 064 201	10,43
	4,024	7 058 455	11,89	3,971	6 534 705	11,24	3,917	6 017 699	10,35
	4,005	7 035 644	11,85	3,955	6 613 692	11,38	3,894	6 060 886	10,42
Promedio	4,026	7 055 576	11,86	3,971	6 556 912	11,28	3,916	6 047 595	10,40
666,1	3,874	6 785 039	11,68	3,816	6 300 303	10,84	3,765	5 854 840	10,07
	3,853	6 782 391	11,67	3,796	6 324 274	10,88	3,749	5 856 081	10,07
	3,833	6 866 078	11,82	3,780	6 300 320	10,84	3,728	5 833 261	10,03
Promedio	3,853	6 811 169	11,72	3,797	6 308 299	10,85	3,747	5 848 060	10,06
1 408,7	3,712	5 628 071	9,68	3,664	3 325 731	5,70	3,632	2 439 603	2,53
	3,692	5 338 162	9,18	3,651	3 372 564	5,78	3,630	2 650 594	2,79
	3,680	5 530 595	9,51	3,640	3 192 905	5,47	3,623	2 677 577	2,87
Promedio	3,695	5 498 943	9,45	3,652	3 297 066	5,65	3,628	2 589 258	2,73

Tabla AVIII.6. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	6,948	4 239 479	10,51	6,853	4 149 220	10,29	6,765	4 045 014	10,03
	6,914	4 218 501	10,46	6,823	4 113 023	10,20	6,740	4 057 518	10,06
	6,884	4 211 489	10,44	6,794	4 157 340	10,31	6,715	4 100 488	10,17
Promedio	6,915	4 223 156	10,47	6,823	4 139 861	10,26	6,740	4 067 673	10,08
595,7	6,690	4 150 937	10,29	6,619	4 048 437	10,04	6,559	3 853 131	9,75
	6,662	4 148 095	10,28	6,600	4 047 548	10,03	6,534	3 868 616	9,73
	6,641	4 142 399	10,27	6,583	4 085 430	10,13	6,504	3 845 822	9,71
Promedio	6,664	4 147 143	10,28	6,601	4 060 471	10,07	6,532	3 855 856	9,73
666,1	6,481	4 094 589	10,15	6,408	3 897 426	9,66	6,347	3 705 337	9,18
	6,455	4 063 202	10,07	6,386	3 880 466	9,62	6,323	3 669 033	9,09
	6,433	4 090 861	10,14	6,365	3 841 287	9,52	6,297	3 602 438	8,93
Promedio	6,456	4 082 884	10,12	6,386	3 873 059	9,60	6,322	3 658 936	9,07
1 408,7	6,276	3 542 157	8,78	6,215	3 119 235	6,89	6,172	2 981 860	6,52
	6,254	3 365 159	8,34	6,195	3 132 871	7,62	6,170	2 810 862	6,88
	6,235	3 353 625	8,31	6,182	3 105 781	8,19	6,158	3 128 217	6,85
Promedio	6,255	3 420 313	8,47	6,197	3 119 295	7,57	6,167	2 973 646	6,75

Tabla AVIII.7. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	1,930	3 466 757	8,02	1,930	3 212 471	7,43	1,930	2 852 518	6,59
	1,930	3 466 757	8,02	1,928	3 049 883	7,05	1,930	2 797 446	6,46
	1,928	3 466 757	8,02	1,930	3 001 299	6,93	1,928	2 789 232	6,44
Promedio	1,929	3 466 757	8,02	1,929	3 087 884	7,14	1,929	2 813 065	6,49
595,7	1,942	3 332 838	7,71	1,930	2 937 987	6,79	1,928	2 617 366	6,04
	1,935	3 298 740	7,63	1,930	2 951 907	6,82	1,928	2 674 213	6,17
	1,932	3 302 415	7,64	1,928	2 949 992	6,81	1,928	2 631 221	6,07
Promedio	1,936	3 311 331	7,66	1,929	2 946 629	6,81	1,928	2 640 933	6,09
666,1	1,928	3 174 320	7,34	1,932	2 820 059	6,51	1,928	2 425 703	5,59
	1,928	3 150 447	7,28	1,932	2 847 702	6,57	1,930	2 408 692	5,55
	1,928	3 150 447	7,28	1,930	2 807 521	6,48	1,930	2 423 296	5,58
Promedio	1,928	3 158 405	7,30	1,931	2 825 094	6,52	1,929	2 419 230	5,57
1 408,7	1,927	2 575 786	5,94	1,927	1 895 532	4,35	1,925	1 538 732	3,52
	1,928	2 601 696	6,00	1,927	1 778 150	4,08	1,925	1 556 668	3,56
	1,928	2 735 002	6,31	1,925	2 060 408	4,74	1,925	1 451 223	3,31
Promedio	1,928	2 637 495	6,08	1,926	1 911 363	4,39	1,925	1 515 541	3,46

Tabla AVIII.8. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	4,662	7 612 855	13,11	4,658	6 798 139	11,70	4,638	6 195 957	10,66
	4,660	7 483 518	12,88	4,653	6 384 260	10,98	4,628	6 104 056	10,50
	4,658	7 292 841	12,55	4,647	6 528 835	11,23	4,615	5 714 114	9,83
Promedio	4,660	7 463 071	12,85	4,653	6 570 411	11,31	4,627	6 004 709	10,33
595,7	4,537	7 066 322	12,16	4,548	6 278 987	10,80	4,502	5 001 717	8,59
	4,532	6 814 435	11,73	4,535	6 146 293	10,57	4,485	5 159 847	8,87
	4,575	7 450 824	12,83	4,518	5 733 252	9,86	4,465	5 318 795	9,14
Promedio	4,548	7 110 527	12,24	4,534	6 052 844	10,41	4,484	5 160 120	8,87
666,1	4,598	6 867 284	11,82	4,607	5 699 020	9,80	4,647	4 626 292	7,95
	4,583	6 777 942	11,66	4,630	5 909 117	10,16	4,655	4 594 909	7,89
	4,565	6 781 898	11,67	4,640	5 701 026	9,80	4,660	4 626 425	7,95
Promedio	4,582	6 809 041	11,72	4,626	5 769 721	9,92	4,654	4 615 875	7,93
1 408,7	4,450	5 158 816	8,87	4,400	4 260 305	7,31	4,330	3 327 932	5,70
	4,432	5 010 384	8,61	4,378	3 858 024	6,62	4,313	2 931 043	5,02
	4,417	5 297 442	9,11	4,350	4 027 834	6,91	4,297	3 236 961	5,54
Promedio	4,433	5 155 547	8,86	4,376	4 048 721	6,95	4,313	3 165 312	5,42

Tabla AVIII.9. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 7,0 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	7,290	4 344 452	10,77	7,288	4 155 568	10,30	7,270	3 941 178	9,77
	7,293	4 340 502	10,76	7,283	4 057 223	10,06	7,258	3 901 856	9,67
	7,292	4 289 698	10,64	7,278	4 038 550	10,01	7,247	3 882 526	9,62
Promedio	7,292	4 324 884	10,72	7,283	4 083 780	10,12	7,258	3 908 520	9,69
595,7	7,195	4 254 330	10,55	7,242	3 889 415	9,64	7,138	3 575 772	8,86
	7,182	4 295 137	10,65	7,262	3 917 462	9,71	7,122	3 621 409	8,97
	7,220	4 264 154	10,57	7,267	3 890 787	9,64	7,102	3 697 711	9,16
Promedio	7,199	4 271 207	10,59	7,257	3 899 221	9,66	7,121	3 631 631	9,00
666,1	7,232	4 150 789	10,29	7,185	3 962 453	9,82	7,272	3 580 681	8,87
	7,217	4 128 609	10,24	7,173	3 903 018	9,67	7,282	3 581 800	8,87
	7,200	4 157 101	10,31	7,155	3 843 838	9,53	7,288	3 590 799	8,90
Promedio	7,216	4 145 500	10,28	7,171	3 903 103	9,67	7,281	3 584 427	8,88
1 408,7	7,088	3 725 040	9,23	7,037	3 469 558	8,60	6,967	3 290 285	8,15
	7,072	3 722 772	9,23	7,013	3 368 624	8,34	6,948	3 313 706	8,21
	7,055	3 811 985	9,45	6,988	3 305 228	8,19	6,932	3 244 358	8,03
Promedio	7,072	3 753 266	9,30	7,013	3 381 137	8,38	6,949	3 282 783	8,13

Tabla AVIII.10. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2			
	Flujo [mL min ⁻¹]	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4		1,873	3 083 017	7,12	1,877	3 052 488	7,05	1,877	3 009 256	6,95
		1,875	3 083 345	7,12	1,875	3 050 218	7,05	1,875	2 994 078	6,92
		1,877	3 082 976	7,12	1,875	3 048 843	7,04	1,873	2 960 903	6,84
Promedio		1,875	3 083 113	7,12	1,876	3 050 516	7,05	1,875	2 988 079	6,90
595,7		1,875	2 813 398	6,49	1,875	2 713 678	6,26	1,873	2 631 619	6,07
		1,875	2 826 650	6,53	1,873	2 691 438	6,21	1,873	2 599 087	5,99
		1,875	2 782 966	6,42	1,872	2 654 975	6,12	1,872	2 589 263	5,97
Promedio		1,875	2 807 671	6,48	1,873	2 686 697	6,20	1,873	2 606 656	6,01
666,1		1,870	2 513 738	5,79	1,870	2 261 824	5,21	1,867	1 969 230	4,52
		1,870	2 498 071	5,76	1,868	2 206 017	5,08	1,867	1 941 211	4,46
		1,870	2 553 698	5,89	1,868	2 256 243	5,19	1,865	2 005 878	4,61
Promedio		1,870	2 521 836	5,81	1,869	2 241 361	5,16	1,866	1 972 106	4,53
1 408,7		1,863	1 897 049	4,35	1,863	1 246 179	2,84	1,860	629 267	1,39
		1,862	1 860 142	4,27	1,860	1 294 471	2,95	1,857	617 791	1,37
		1,863	1 923 722	4,42	1,858	1 142 841	2,59	1,857	604 015	1,34
Promedio		1,863	1 893 638	4,35	1,860	1 227 830	2,79	1,858	617 024	1,37

Tabla AVIII.11. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	3,162	7 791 492	13,42	3,150	7 711 567	13,28	3,128	7 656 304	13,18
	3,160	7 792 950	13,42	3,142	7 726 432	13,30	3,118	7 670 658	13,21
	3,157	7 778 268	13,39	3,135	7 747 725	13,34	3,108	7 617 558	13,11
Promedio	3,160	7 787 570	13,41	3,142	7 728 575	13,31	3,118	7 648 173	13,17
595,7	3,102	7 206 376	12,40	3,075	6 989 270	12,03	3,042	6 840 439	11,77
	3,092	7 217 035	12,42	3,063	6 999 537	12,05	3,032	6 690 782	11,51
	3,083	7 176 310	12,35	3,052	6 909 030	11,89	3,020	6 706 042	11,54
Promedio	3,092	7 199 907	12,39	3,063	6 965 946	11,99	3,031	6 745 754	11,61
666,1	3,008	6 740 987	11,60	2,978	6 090 761	10,48	2,945	5 315 278	9,14
	3,000	6 636 411	11,42	2,967	6 076 807	10,45	2,937	5 311 235	9,13
	2,988	6 785 503	11,68	2,955	6 032 163	10,38	2,922	5 589 366	9,61
Promedio	2,999	6 720 967	11,57	2,967	6 066 577	10,43	2,935	5 405 293	9,29
1 408,7	2,910	5 372 024	9,23	2,875	3 344 078	5,73	2,838	1 304 259	2,20
	2,898	5 400 865	9,28	2,862	3 652 441	6,26	2,825	1 192 691	2,01
	2,887	5 446 541	9,36	2,850	3 257 865	5,58	2,815	1 228 462	2,07
Promedio	2,898	5 406 477	9,29	2,862	3 418 128	5,86	2,826	1 241 804	2,10

Tabla AVIII.12. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	5,245	4 093 231	10,15	5,300	4 041 495	10,02	5,353	4 008 443	9,94
	5,230	4 073 265	10,10	5,285	3 988 541	9,89	5,337	4 047 482	10,03
	5,212	4 124 201	10,22	5,263	4 100 296	10,16	5,317	4 030 004	9,99
Promedio	5,229	4 096 899	10,16	5,283	4 043 444	10,02	5,336	4 028 643	9,99
595,7	5,443	4 056 877	10,06	5,480	3 977 736	9,86	5,500	3 930 821	9,74
	5,428	4 092 737	10,15	5,467	4 023 024	9,97	5,495	3 955 698	9,80
	5,412	4 120 648	10,22	5,455	4 062 984	10,07	5,490	3 963 090	9,82
Promedio	5,428	4 090 087	10,14	5,467	4 021 248	9,97	5,495	3 949 870	9,79
666,1	5,400	4 024 974	9,98	5,195	3 903 565	9,68	5,137	3 718 841	9,22
	5,387	4 067 883	10,08	5,175	3 915 690	9,71	5,118	3 740 774	9,27
	5,373	4 073 683	10,10	5,155	3 931 431	9,74	5,097	3 816 906	9,46
Promedio	5,387	4 055 513	10,05	5,175	3 916 895	9,71	5,117	3 758 840	9,32
1 408,7	5,077	3 868 602	9,59	5,013	2 993 750	7,41	4,947	2 278 037	5,63
	5,055	3 878 641	9,61	4,990	3 172 256	7,86	4,925	2 482 483	6,14
	5,035	3 908 178	9,69	4,968	3 030 225	7,50	4,902	2 126 477	5,25
Promedio	5,056	3 885 140	9,63	4,990	3 065 410	7,59	4,925	2 295 666	5,67

Tabla AVIII.13. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios recírclos

Recírclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	1,983	3 091 864	7,14	1,933	2 892 868	6,68	1,908	2 794 363	6,45
	1,960	3 104 647	7,17	1,923	2 795 004	6,45	1,902	2 718 556	6,27
	1,947	3 043 734	7,03	1,917	2 750 798	6,35	1,895	2 592 461	5,98
Promedio	1,963	3 080 082	7,12	1,924	2 812 890	6,49	1,902	2 701 793	6,23
595,7	1,893	2 950 939	6,82	1,882	2 520 882	5,81	1,878	2 355 679	5,43
	1,890	2 754 029	6,36	1,883	2 682 651	6,19	1,875	2 186 427	5,03
	1,887	2 882 591	6,66	1,877	2 490 929	5,74	1,872	2 253 807	5,19
Promedio	1,890	2 862 520	6,61	1,881	2 564 821	5,91	1,875	2 265 304	5,21
666,1	1,868	2 473 907	5,70	1,868	2 315 370	5,33	1,865	2 064 848	4,75
	1,870	2 609 582	6,02	1,867	2 254 463	5,19	1,862	1 986 879	4,56
	1,870	2 601 149	6,00	1,865	2 166 385	4,98	1,862	1 934 889	4,44
Promedio	1,869	2 561 546	5,91	1,867	2 245 406	5,17	1,863	1 995 539	4,58
1 408,7	1,862	1 778 607	4,08	1,858	1 132 735	2,57	1,855	818 040	1,84
	1,858	1 690 705	3,87	1,857	1 129 319	2,56	1,857	1 069 200	2,42
	1,860	1 942 249	4,46	1,857	1 157 818	2,63	1,855	901 024	2,03
Promedio	1,860	1 803 854	4,14	1,857	1 139 957	2,59	1,856	929 421	2,10

Tabla AVIII.14. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2			
	Flujo [mL min ⁻¹]	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4		2,967	8 147 372	14,03	2,907	7 912 544	13,62	2,883	7 681 061	13,22
		2,950	8 083 224	13,92	2,920	7 920 336	13,64	2,872	7 700 795	13,26
		2,935	8 045 829	13,85	2,893	7 819 336	13,46	2,858	7 670 968	13,21
Promedio		2,951	8 092 142	13,93	2,907	7 884 072	13,58	2,871	7 684 275	13,23
595,7		3,207	7 907 843	13,62	3,107	7 471 067	12,86	3,030	7 114 946	12,25
		3,167	7 938 916	13,67	3,082	7 480 229	12,88	3,005	7 025 697	12,09
		3,137	7 886 008	13,58	3,057	7 504 476	12,92	2,982	6 996 197	12,04
Promedio		3,170	7 910 922	13,62	3,082	7 485 257	12,89	3,006	7 045 613	12,13
666,1		2,847	7 524 712	12,95	2,822	7 013 569	12,07	2,795	6 523 124	11,22
		2,842	7 637 708	13,15	2,812	7 049 999	12,13	2,790	6 527 783	11,23
		2,833	7 697 884	13,25	2,803	7 020 844	12,08	2,782	6 485 051	11,16
Promedio		2,841	7 620 101	13,12	2,812	7 028 137	12,10	2,789	6 511 986	11,20
1 408,7		2,777	5 963 619	10,26	2,757	3 459 506	5,93	2,740	1 895 143	3,23
		2,770	5 883 925	10,12	2,750	3 460 268	5,93	2,738	1 927 347	3,28
		2,765	6 621 983	11,39	2,745	3 481 338	5,97	2,735	1 679 616	2,85
Promedio		2,771	6 156 509	10,59	2,751	3 467 037	5,94	2,738	1 834 035	3,12

Tabla AVIII.15. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 20 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	5,167	4 463 505	11,07	5,062	4 394 521	10,90	5,020	4 378 034	10,86
	5,137	4 448 803	11,03	5,085	4 399 995	10,91	4,998	4 384 388	10,87
	5,112	4 444 652	11,02	5,040	4 387 026	10,88	4,977	4 373 367	10,84
Promedio	5,139	4 452 320	11,04	5,062	4 393 847	10,90	4,998	4 378 596	10,86
595,7	4,958	4 336 154	10,75	5,277	4 284 158	10,62	5,410	4 225 444	10,48
	4,945	4 355 424	10,80	5,233	4 299 674	10,66	5,367	4 160 585	10,31
	4,928	4 377 788	10,86	5,193	4 294 693	10,65	5,322	4 158 521	10,31
Promedio	4,944	4 356 455	10,80	5,234	4 292 842	10,64	5,366	4 181 517	10,37
666,1	5,580	4 335 595	10,75	4,910	4 120 520	10,22	4,863	3 973 785	9,85
	5,513	4 334 683	10,75	4,892	4 140 293	10,26	4,852	3 957 268	9,81
	5,458	4 312 500	10,69	4,878	4 127 641	10,23	4,838	3 972 072	9,85
Promedio	5,517	4 327 593	10,73	4,893	4 129 485	10,24	4,851	3 967 708	9,83
1 408,7	4,830	3 840 481	9,52	4,792	3 224 174	7,98	4,762	2 929 644	7,25
	4,817	3 832 949	9,50	4,777	3 291 515	8,15	4,755	2 759 230	6,83
	4,808	4 061 530	10,07	4,770	3 355 097	8,31	4,747	2 854 584	7,07
Promedio	4,818	3 911 653	9,70	4,780	3 290 262	8,15	4,755	2 847 819	7,05

Tabla AVIII.16. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el sulfametoxazol en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	2,272	3 817 628	8,84	2,157	3 397 067	7,86	2,138	3 145 015	7,27
	2,253	3 771 724	8,73	2,150	3 390 073	7,84	2,135	3 145 861	7,27
	2,240	3 734 753	8,65	2,143	3 391 091	7,84	2,132	3 122 348	7,22
Promedio	2,255	3 774 702	8,74	2,150	3 392 744	7,85	2,135	3 137 741	7,25
595,7	2,177	3 697 322	8,56	2,122	3 375 460	7,81	2,197	3 022 955	6,98
	2,167	3 650 748	8,45	2,120	3 281 686	7,59	2,190	2 991 411	6,91
	2,162	3 657 937	8,47	2,113	3 243 372	7,50	2,178	2 987 112	6,90
Promedio	2,169	3 668 669	8,49	2,118	3 300 173	7,63	2,188	3 000 493	6,93
666,1	2,125	3 612 459	8,36	2,228	3 141 224	7,26	2,108	2 989 694	6,91
	2,125	3 545 402	8,20	2,220	3 166 562	7,32	2,105	2 892 493	6,68
	2,123	3 574 657	8,27	2,208	3 106 295	7,18	2,102	2 889 472	6,67
Promedio	2,124	3 577 506	8,28	2,219	3 138 027	7,25	2,105	2 923 886	6,75
1 408,7	2,098	3 058 540	7,07	2,088	2 251 957	5,18	2,073	1 607 055	3,68
	2,093	3 039 557	7,02	2,078	2 229 320	5,13	2,067	1 669 281	3,82
	2,090	3 147 376	7,27	2,075	2 275 633	5,24	2,070	1 566 813	3,58
Promedio	2,094	3 081 824	7,12	2,080	2 252 303	5,18	2,070	1 614 383	3,69

Tabla AVIII.17. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el diclofenaco en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2			
	Flujo [mL min ⁻¹]	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4		3,842	8 954 989	15,43	3,372	7 920 952	13,64	3,293	7 223 666	12,43
		3,785	8 844 566	15,24	3,347	7 902 742	13,61	3,273	7 211 121	12,41
		3,738	8 756 228	15,08	3,320	7 924 152	13,64	3,252	7 153 576	12,31
Promedio		3,788	8 851 928	15,25	3,346	7 915 949	13,63	3,273	7 196 121	12,39
595,7		3,462	8 661 944	14,92	3,177	7 644 373	13,16	3,563	6 982 229	12,02
		3,428	8 551 005	14,73	3,160	7 668 130	13,20	3,528	6 899 302	11,87
		3,400	8 541 008	14,71	3,140	7 676 935	13,22	3,488	6 841 548	11,77
Promedio		3,430	8 584 652	14,79	3,159	7 663 146	13,19	3,526	6 907 693	11,89
666,1		3,228	8 227 889	14,17	3,690	7 268 401	12,51	3,122	6 657 331	11,46
		3,212	8 203 251	14,13	3,652	7 324 160	12,61	3,103	6 479 013	11,15
		3,192	8 240 917	14,19	3,607	7 222 113	12,43	3,087	6 476 973	11,14
Promedio		3,211	8 224 019	14,16	3,650	7 271 558	12,52	3,104	6 537 772	11,25
1 408,7		3,067	6 874 192	11,83	3,010	4 241 060	7,28	2,958	2 528 381	4,32
		3,043	6 868 930	11,82	2,985	4 114 200	7,06	2,940	2 348 393	4,01
		3,027	7 156 194	12,32	2,972	4 235 834	7,27	2,935	2 449 433	4,18
Promedio		3,046	6 966 439	11,99	2,989	4 197 031	7,20	2,944	2 442 069	4,17

Tabla AVIII.18. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el ibuprofeno en un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 100 mg CaCO₃ L⁻¹, tratado en un sistema de ozonificación continua que trabaja a diferentes flujos y en varios reciclos

Reciclos	0			1			2		
	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm	Tiempo [min]	Área [mAU]	ppm
530,4	6,657	5 047 648	12,52	5,843	4 776 415	11,85	5,707	4 692 412	11,64
	6,557	5 019 192	12,45	5,800	4 782 830	11,86	5,668	4 681 752	11,61
	6,475	5 013 338	12,44	5,752	4 795 244	11,89	5,627	4 631 694	11,49
Promedio	6,563	5 026 726	12,470	5,798	4 784 830	11,868	5,667	4 668 619	11,58
595,7	6,003	5 030 924	12,48	5,488	4 660 505	11,56	5,388	4 543 138	11,27
	5,947	5 012 755	12,44	5,460	4 687 205	11,63	5,355	4 475 131	11,10
	5,895	5 003 262	12,41	5,422	4 684 735	11,62	5,320	4 484 842	11,12
Promedio	5,948	5 015 647	12,442	5,457	4 677 482	11,601	5,354	4 501 037	11,16
666,1	5,585	4 943 570	12,26	6,397	4 532 642	11,24	6,180	4 467 770	11,08
	5,555	4 941 518	12,26	6,332	4 576 145	11,35	6,117	4 434 219	11,00
	5,518	4 948 235	12,27	6,257	4 533 306	11,24	6,050	4 445 803	11,02
Promedio	5,553	4 944 441	12,27	6,33	4 547 364	11,28	6,116	4 449 264	11,03
1 408,7	5,285	4 634 059	11,49	5,178	3 837 869	9,51	5,075	3 244 152	8,03
	5,237	4 646 002	11,52	5,132	3 799 244	9,42	5,045	3 354 966	8,31
	5,210	4 719 194	11,70	5,103	3 968 101	9,84	5,027	3 355 333	8,31
Promedio	5,244	4 666 418	11,57	5,138	3 868 405	9,59	5,049	3 318 150	8,22

ANEXO IX

CROMATOGRAMAS OBTENIDOS EN EL EQUIPO HPLC DE LA MEZCLA DE LOS PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN ESTUDIO

A continuación se presenta un ejemplo de los cromatogramas obtenidos en el equipo HPLC. En la Figura AIX.1 se presenta el cromatograma de un efluente que contiene los compuestos farmacéuticos en estudio antes de ser tratado en el sistema de ozonificación continua.

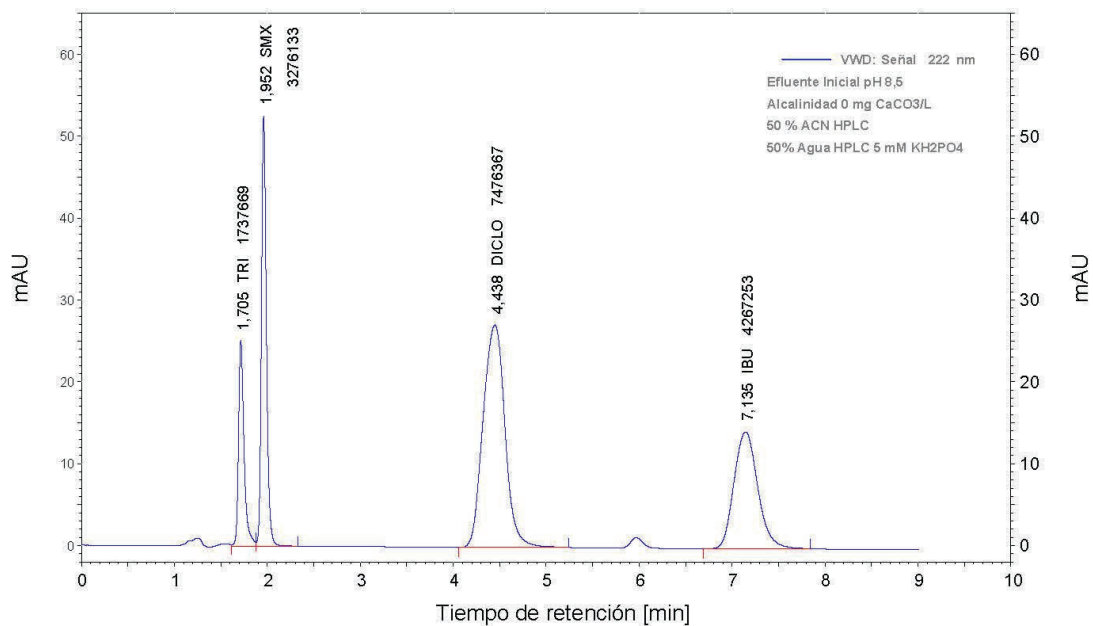


Figura AIX.1. Cromatograma del análisis por HPLC de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad $0 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ antes de ser tratado en un sistema de ozonificación continua que trabajó a diferentes flujos y en varios reciclos

En la Figura AIX.2 se presenta el cromatograma de efluente antes mencionado luego de ser tratado en el sistema de ozonificación continua, a un flujo de $1\,408,7 \text{ mL min}^{-1}$ correspondiente a una velocidad de giro de la bomba peristáltica de 400 rpm y 2 reciclos en el sistema.

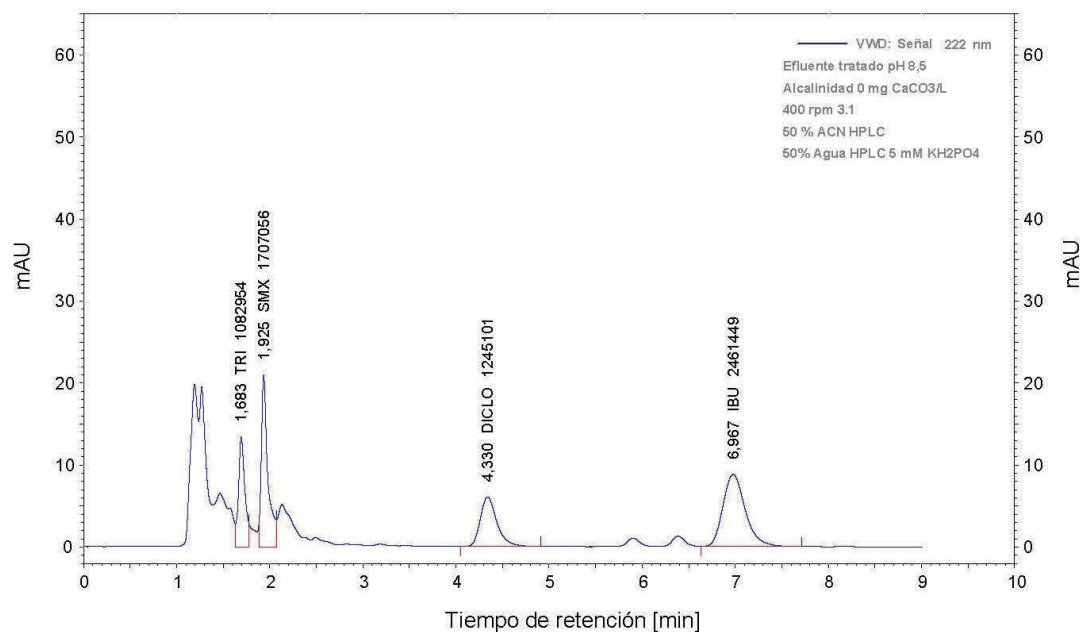


Figura AIX.2. Cromatograma del análisis por HPLC de un efluente a pH 8,5 y alcalinidad 0 mg CaCO₃ L⁻¹ tratado en un sistema de ozonificación continua que trabajó a un flujo de 1 408,7 mL min⁻¹ y 2 reciclos

ANEXO X

RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE VARIANZA EN EL PROGRAMA STATGRAPHICS CENTURION XVI

Se realizó un diseño experimental multinivel en el programa STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.18, para cada fármaco con 4 variables de entrada: pH con dos niveles, alcalinidad con 3 niveles, velocidad de la bomba peristáltica con 5 niveles y reciclos con 3 niveles. Este estudio permitió obtener los análisis de varianza para los productos farmacéuticos en estudio que se presentan en las tablas AX.1, AX.2, AX.3. Los valores de $P < 0,05$; presentan un efecto estadísticamente significativo en ppm con un 95,0% de nivel de confianza.

Tabla AX.1. Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de sulfametoxazol en el sistema de ozonificación continua

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Reciclo	74,2024	1	74,2024	262,67	0,0000
B: Velocidad	494,501	1	494,501	1750,48	0,0000
C: Alcalinidad	100,516	1	100,516	355,82	0,0000
D: pH	3,93615	1	3,93615	13,93	0,0002
AA	0,606015	1	0,606015	2,15	0,1443
AB	34,5464	1	34,5464	122,29	0,0000
AC	0,821708	1	0,821708	2,91	0,0893
AD	0,0902272	1	0,0902272	0,32	0,5725
BB	21,6957	1	21,6957	76,80	0,0000
BC	3,01035	1	3,01035	10,66	0,0012
BD	3,02402	1	3,02402	10,70	0,0012
CC	7,79761	1	7,79761	27,60	0,0000
CD	4,92363	1	4,92363	17,43	0,0000
blocks	0,119202	2	0,0596011	0,21	0,8099
Total error	71,7536	254	0,282495		
Total (corr.)	821,544	269			

R-cuadrado = 91,266 %

Error estándar de la estimación = 0,531502

Estadístico de Durbin-Watson = 0,817108 (P=0,0000)

R-cuadrado (ajustado por d.f.) = 90,7502 %

Error absoluto promedio = 0,419672

Lag 1 autocorrección residual = 0,590824

Tabla AX.2. Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de diclofenaco en el sistema de ozonificación continua

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Reciclo	271,363	1	271,363	242,49	0,0000
B: Velocidad	1610,53	1	1610,53	1439,17	0,0000
C: Alcalinidad	140,397	1	140,397	125,46	0,0000
D: pH	246,247	1	246,247	220,05	0,0000
AA	1,82702	1	1,82702	1,63	0,2025
AB	144,008	1	144,008	128,68	0,0000
AC	3,72416	1	3,72416	3,33	0,0693
AD	0,609005	1	0,609005	0,54	0,4614
BB	71,8787	1	71,8787	64,23	0,0000
BC	0,86338	1	0,86338	0,77	0,3806
BD	11,1658	1	11,1658	9,98	0,0018
CC	25,4932	1	25,4932	22,78	0,0000
CD	0,200667	1	0,200667	0,18	0,6723
blocks	0,251096	2	0,125548	0,11	0,8939
Total error	284,244	254	1,11907		
Total (corr.)	2812,8	269			

R-cuadrado = 89,8946 %

Error estándar de la estimación = 1,05786

Estadístico de Durbin-Watson = 1,00024 (P=0,0000)

R-cuadrado (ajustado por d.f.) = 89,2979 %

Error absoluto promedio = 0,824699

Lag 1 autocorrección residual = 0,491394

La tabla de ANOVA divide la variabilidad de la variable de respuesta en partes separadas para cada uno de los efectos. Luego evalúa la significación estadística de cada efecto, donde se comparó el cuadrado medio contra una estimación del error experimental. En este caso, 8 efectos tienen los valores de p inferior a 0,05; lo que indica que estos presentan efectos estadísticamente significativos, con un nivel de confianza del 95 %.

Para el caso del ibuprofeno, el valor estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 91,26 % de la variabilidad de la variable de salida correspondiente a la concentración final de los productos farmacéuticos. El valor estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para la comparación de modelos con diferentes números de variables independientes, es 90,75 %. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos a ser

0,531. El error absoluto promedio de 0,419 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) pone a prueba los residuos para determinar si existe alguna correlación significativa en función del orden en el que aparecen en el archivo de datos. Ya que el valor-P es menos del 5,0%, es una indicación de la posible correlación serial al nivel significativo del 5,0%.

Tabla AX.3. Resultados del análisis de varianza de las variables experimentales sobre la disminución de la concentración de ibuprofeno en el sistema de ozonificación continua

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Reciclo	74,2024	1	74,2024	262,67	0,0000
B: Velocidad	494,501	1	494,501	1750,48	0,0000
C:Alcalinidad	100,516	1	100,516	355,82	0,0000
D:pH	3,93615	1	3,93615	13,93	0,0002
AA	0,606015	1	0,606015	2,15	0,1443
AB	34,5464	1	34,5464	122,29	0,0000
AC	0,821708	1	0,821708	2,91	0,0893
AD	0,0902272	1	0,0902272	0,32	0,5725
BB	21,6957	1	21,6957	76,80	0,0000
BC	3,01035	1	3,01035	10,66	0,0012
BD	3,02402	1	3,02402	10,70	0,0012
CC	7,79761	1	7,79761	27,60	0,0000
CD	4,92363	1	4,92363	17,43	0,0000
blocks	0,119202	2	0,0596011	0,21	0,8099
Total error	71,7536	254	0,282495		
Total (corr.)	821,544	269			

R-cuadrado = 91,266 %

Error estándar de la estimación = 0,531502

Estadístico de Durbin-Watson = 0,817108 (P=0,0000)

R-cuadrado (ajustado por d.f.) = 90,7502 %

Error absoluto promedio = 0,419672

Lag 1 autocorrección residual = 0,590824

ANEXO XI

BALANCE MASA DE LA PLANTA PILOTO DE PROCESO DE OZONIFICACIÓN CONTINUA

Se evaluaron los costos de una planta piloto que trate 3 m³ de un efluente contaminado con productos farmacéuticos en una jornada de trabajo equivalente a 8 horas diarias.

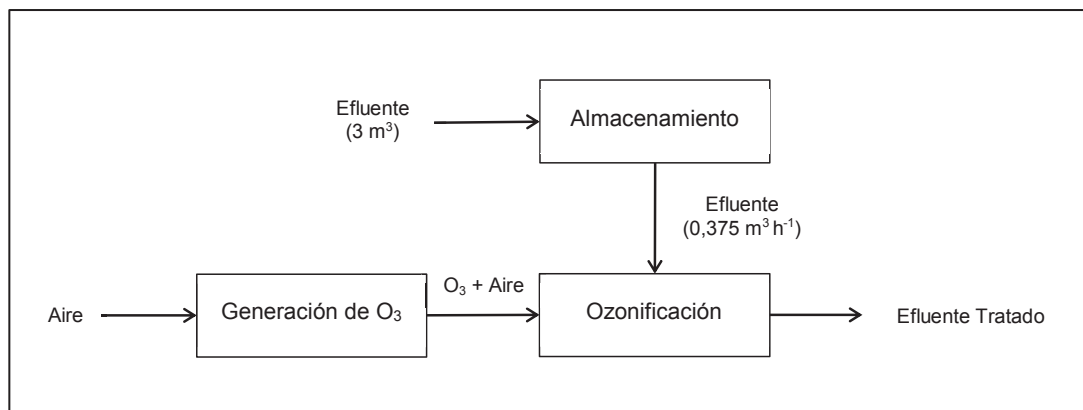


Figura AXI.1. Esquema del proceso de ozonificación continua para el balance de masa de la planta piloto

- Cálculo del flujo del efluente tratado en la planta piloto

$$\frac{\text{Volumen del efluente}}{\text{tiempo de operación}} = \frac{3 \text{ m}^3}{8 \text{ h}} \times \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{\text{h}}{60 \text{ min}} = 6,25 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

Se asumirá un efluente contaminado con la misma carga que el efluente sintético preparado en el presente trabajo: 7 ppm de sulfametoxazol, 13 ppm de diclofenaco y 10 ppm de ibuprofeno.

El generador de ozono empleado en este estudio proporcionó una dosis de ozono de 1,944 g O₃ h⁻¹ como lo indica el Anexo VI, pero por efecto de la caída de la presión, solo se permitió el ingreso del 31,83 % de esta dosis al venturi, tal como fue calculado en el Anexo VII, es decir 0,619 g O₃ h⁻¹. Esta cantidad de ozono logró

una remoción de 80,90 % de sulfametoxazol, 84,38 % de diclofenaco y 44,26 % de ibuprofeno

La planta piloto propuesta tratará un flujo de $6,25 \text{ L min}^{-1}$, es decir 4,5 veces más que el tratado en el presente trabajo que fue de $1,408 \text{ L min}^{-1}$, y se planea que no exista recirculación, de esta manera deberá ingresar más de tres veces la cantidad de ozono definida en este trabajo. Se consideró que la cantidad de ozono que debía ingresar en una concentración correspondiente a 5 veces superior a la que se empleó para el caso que existían reciclos. Esta mayor cantidad de ozono permitirá una mayor cantidad de remoción de los compuestos farmacéuticos, puesto que el ozono no solo reacciona con estos también reacciona con los productos secundarios que se forman.

De esta manera, la cantidad de ozono que se requiere para degradar las sustancias farmacéuticas se calcula a continuación, para lo cual se tomó un factor de sobredimensionamiento del 15%.

$$\frac{0,619 \text{ g O}_3}{\text{h}} \times 4,5 \times 5 \times 1,15 = 16,01 \frac{\text{g O}_3}{\text{h}}$$

Se requiere de un equipo que genere esa cantidad de ozono y se encontró uno ofertado por la empresa OzonoSistem, Ingeniería del ozono S. L. se eligió esta empresa ya que el equipo genera ozono a partir de aire, lo que conlleva a disminuir los costos de insumos. El equipo cuenta con un concentrador de oxígeno y un compresor.

Los diseños más recientes de generadores de ozono emplean frecuencias medias y altas, más que altos voltajes y bajas frecuencias. Si se emplea aire para generar ozono, el generador producirá aire seco que contiene entre 1,0 y 3,5 % de ozono en peso, mientras que cuando es empleado un suministro de oxígeno o un concentrador del mismo, la concentración de ozono sería del 8,0 al 9,0 % en peso (Wang et al., 2005, p. 345).


Es así que la cantidad de aire que se requiere para la generación de la cantidad necesaria de ozono será:

$$\frac{16,01 \text{ g O}_3}{\text{h}} \times \frac{100 \text{ g Aire}}{8 \text{ g O}_3} = 200,13 \frac{\text{g Aire}}{\text{h}}$$

El peso molecular del aire seco considerando una composición de 79 % de N₂ y 21 % de O₂ es 28,97 g mol⁻¹, y considerando condiciones normales, es decir 0 °C de temperatura y 1 atm de presión, el volumen molar normal del aire seco sería 22,4 L mol⁻¹. Se puede considerar que dado el pequeño ingreso de ozono en el sistema de ozonificación continua no se modifica estos valores de manera considerable.



$$\frac{200,13 \text{ g Aire}}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ mol}}{28,97 \text{ g Aire}} \times \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 154,74 \frac{\text{L Aire}}{\text{h}} = 2,58 \frac{\text{L Aire}}{\text{min}}$$


En esta planta piloto se empleará un venturi de ½" marca Mazzei ® modelo 384, y en función de los datos del catálogo, se aprecia que para un flujo de 6,25 L min⁻¹ de efluente que circularán a través del venturi a una presión operacional en la entrada del inyector de 2,46 kg cm⁻², se generará una caída de presión hasta alcanzar una presión a la salida del inyector de 0,26 kg cm⁻², lo que permitirá el ingreso de 2,58 L min⁻¹ de aire.



ZonoSistem
Ingeniería del Ozono S.L.

fabricante de generadores de ozono



Teléfono 34 956 85 47 83
info@zonosistem.com
www.zonosistem.com

Presupuesto	1 150142
--------------------	----------

FECHA	C.I.F./N.I.F.	CLIENTE	PAG.
23/02/2015	3095	1 de 1	

LE ATIENDE: SERGIO SANCHEZ TORRES TELF.: 633 333 748

SU REFERENCIA:

CLIENTE			
ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL			
DIEGO IVÁN ROJAS			

CODIGO	DESCRIPCIÓN	UND	PRECIO	DTO.	TOTAL
FABGAGZO.0006	PLANTA DE GENERACIÓN DE OZONO COMPLETA GZO2L7 GENERADOR DE OZONO TIPO B, 20GO3/H, 1200W. INCLUYE CONCENTRADOR DE OXGENO, COMPRESOR EXENTO ACEITE, CONDENSADORA, FILTRO PARTICULAS, CUADRO DE PROTECCIÓN Y CONTROL, CAUDALÍMETRO, PRESOSTATO, MANÓMETRO. INCLUYE MANUAL DE USUARIO. REF. GZO2L7-1V4-107-N2S3A1-R9-113	1	6.408,00		6.408,00
AC.HIDRO.0003	CRTL. HIDRO, PROT (16A)230V- DEPÓSITO CUADRO ELÉCTRICO ESTANCO IP65, COMPUESTO POR DIFERENCIAL GENERAL + MAGNETOTÉRMICO BOMBA1P + MAGNETOTÉRMICO OZONO1P + CONTACTOR + PROGRAMADOR HORARIO 24H. ARRANQUE Y PARADA PROGRAMADA, SIEMPRE Y CUANDO EXISTA NIVEL DE AGUA. RECOMENDADO PARA LA INSTALACIÓN DE SISTEMAS HIDRO EN DEPÓSITOS Y ALJIVES. INCLUYE NIVEL (5M) Y MANUAL DE CONEXIONADO. REF. C2.E2.V2	1	245,00		245,00
COMEMBAL.0038	PALET JAULA HIDRO.84. BASE=700X700. ALTURA=1680MM	1	80,00		80,00
SERTRANS.0002	ENVIO INTERNACIONAL (PENDIENTE DE COTIZAR)	1			

PLAZO DE ENTREGA	BASE IMPONIBLE 6.733,00
VALIDEZ OFERTA	21 % I.V.A. 1.413,93
PORTES Debidos	5,20 % R.E. 0,00
	TOTAL: 8.146,93 €

FORMA DE PAGO
(CLIENTE) TRANSFERENCIA

OBSEVACIONES

Gracias por confiar en nosotros

CUENTA DE PAGOS POR TRANSFERENCIA-> SANTANDER-> IBAN ES71 0049 0122 8826 1183 0282

INGENIERÍA DEL OZONO, S.L.U.
CIF: B72018450

P.I. Salinas Poniente, C/Alfred Nobel, Nave 7, B Buzón 9

Puerto de Santa María 11500 Cádiz, España

1

Figura AXII.2. Cotización del generador de ozono. OzonoSistem Ingeniería del ozono S. L. (2015). Fecha de emisión 2015-02-19. Lic. Sergio Sánchez



COTIZACIÓN No.

00022018

KM. 4 1/2 VIA DAULE CALLE 4TA. 100 MT.AV.FERNANDEZ
 RUC: 0992376538001
 PBX GYE: 6026390

SUC. QUITO: 6026390

Cliente: C002601 - ROJAS RODRIGUEZ DIEGO IVAN	Fecha: Guayaquil, 16 marzo 2015
R.U.C.: 1718492646	Contacto: ROJAS RODRIGUEZ DIEGO IVAN
Teléfono: 0984044229	Atención: DIEGO IVAN ROJAS
Dirección: LADRON DE GUEVERA E11-253, QUITO 170517	Ciudad: QUITO

Tenemos el agrado de poner a vuestra consideración los precios de los siguientes equipos/servicios.

REFERENCIA: BOMBA DOSIFICADORA IWAKI LKN

ITEM	DESCRIPCION	CANT	PRECIO	DESC	TOTAL
1	BOMBU00022 B. DOSIFICADORA LKN 57A-VC MARCA: IWAKI / USA MODELO: LKN57A-VC CAUDAL MAX: 114.3 GPH= 432 LPH PRESION MAX: 45 PSI SUCCION Y DESCARGA: 1" NPT REGULACION DE IMPULSOS: 10 al 100% APLICACION: ACIDOS CUERPO PARTES HUMEDAS: PVC, PTFE VALVULAS BOLA: CE ASIENTOS VALVULAS: FKM DIAFRAGMA: PTFE+EPDM VISCOSIDAD: 1000 Cps MOTOR ELECTRICO: POTENCIA: 1/3HP - 1 ph - 115/230 V - 60 HZ - TEFC VELOCIDAD DE OPERACION: 1725 RPM	1.00	2,672.103	15 %	2,271.288

CONDICIONES GENERALES DE VENTAS

FORMA DE PAGO: Contado -

SUBTOTAL:	2,271.28
IVA(+):	272.55
TOTAL:	2,543.83

VALIDEZ DE LA OFERTA: 15 DIAS

TIEMPO DE ENTREGA: INMEDIATO SALVO VENTA PREVIA

*Cualquier información adicional no dude en contactarnos, con gusto lo ayudaremos.

*** Su descuento en esta Cotización es de: \$400.82 ***

Si esta cotización es aceptada por favor copiar su orden de compra via electrónica al correo: ventas1@inducom-ec.com

Atentamente,

ALMACEN GUAYAQUIL

Ext:111

Móvil: 097047202 / 092718867

E-mail: ventas1@inducom-ec.com

EMITIR ORDEN DE COMPRA A NOMBRE DE:
 IMPORTADORA Y DISTRIBUIDORA COMERCIAL INDUCOMCC S.A.
 RUC: 0992376538001

Usuario: TECNICO4
 Fecha/hora imp.: 16/03/2015 13:42:37

Figura AXII.3. Cotización de la bomba peristáltica marca Iwaki. INDUCOM (2015).
 Fecha de emisión 2015-03-21. Ing. Jimmy Ordoñez