

DOI: 10.24850/j-tyca-15-02-03

Artículos

**Evaluación de la eliminación de carbamazepina de  
aguas residuales de hospital en un biofiltro no  
convencional y aplicación de electro-oxidación como  
pretratamiento**

**Assessment of carbamazepine removal from hospital  
wastewater in a non-conventional biofilter and the  
application of electro-oxidation as pre-treatment**

Javier Alejandro Navarro-Franco<sup>1</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6067-7246>

Marco A. Garzón-Zúñiga<sup>2</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0124-0447>

Patrick Drogui<sup>3</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3802-2729>

Blanca Estela Barragán-Huerta<sup>4</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4988-6303>

Juan Manuel Vigueras-Cortés<sup>5</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5599-4944>

Eduardo Lozano-Guzmán<sup>6</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6760-2063>

Francisco Javier Moreno-Cruz<sup>7</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9549-3498>



<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional (IPN), CIIDIR-Durango, México, javinavarrofranco@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional (IPN), CIIDIR-Durango, México, mgarzon@ipn.mx, marco.cuerna@gmail.com

<sup>3</sup>Institute Nationale de Recherche Scientifique Eau Terre et Environnement (INRS-ETE), Université du Quebec, Quebec, QC, Canada G1K 9A9, patrick.drogui@inrs.ca

<sup>4</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Ciudad de México, México, bbarraganh@ipn.mx

<sup>5</sup>Instituto Politécnico Nacional (IPN), CIIDIR-Durango, México, mviguer@ipn.mx

<sup>6</sup>Laboratorio de Farmacognosia, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, elozano@ujed.mx

<sup>7</sup>Laboratorio de Farmacognosia, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, jmoreno251116@gmail.com

Autor para correspondencia: Marco Antonio Garzón-Zúñiga, mgarzon@ipn.mx, marco.cuerna@gmail.com

## Resumen

Las aguas residuales hospitalarias (ARH) contienen fármacos que ocasionan efectos a la salud y el ambiente. Para este estudio se seleccionó la carbamazepina (CBZ) como contaminante modelo para evaluar la eficiencia de remoción de fármacos en un biofiltro no convencional (BF) empacado con astillas de madera (*Prosopis*) y roca porosa (tezontle). La electro-oxidación (EO) como pretratamiento también se evaluó. Se hizo crecer una biopelícula en el BF adaptada al ARH. Posteriormente, el ARH se enriqueció con altas concentraciones de CBZ (1 000 y 10 000  $\mu\text{g/l}$ ). La biomasa del BF no fue inhibida por estas concentraciones de CBZ, ya que la eficiencia de remoción de DQO (73 %) y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (99 %) permanecieron constantes. El BF mostró una importante eliminación de CBZ por adsorción durante el arranque. La cama filtrante tuvo una capacidad de adsorción de 19.84  $\mu\text{g/g}$  ( $C_0 = 10\ 000\ \mu\text{g/l}$ ). Después de la saturación del material filtrante, y operando en estado estable, el BF eliminó el 17.2  $\pm$  7.4 % de CBZ por biotransformación, equivalente a 1 551  $\pm$  664  $\mu\text{g/l}$  de concentración. Esto es mayor que la concentración en la mayoría de los reportes para efluentes de ARH, AR municipales y AR farmacéuticas, que se encuentran entre 0.1 y 890  $\mu\text{g/l}$ . Cuando se aplicó la EO como pretratamiento, la eficiencia de eliminación de CBZ aumentó a 55  $\pm$  5.9 %. En este sistema híbrido, en la EO se biotransformó la CBZ y en el BF se removieron el nitrógeno y la DQO, y presentó desorción de CBZ.

**Palabras clave:** biofiltración no convencional de contaminantes emergentes, soportes naturales para remoción de fármacos, astillas de madera y tezontle para remoción de fármacos, electro-oxidación contaminantes emergentes, aguas residuales de hospital.

## Abstract

Hospital wastewater (HWW) is characterized by a high drug concentration, which can cause endocrine effects and bacterial resistance, among others. For this study, carbamazepine (CBZ) was selected as a contaminant model to evaluate the removal efficiency from HWW of recalcitrant pharmaceuticals in a non-conventional biofilter (BF), packed with a mixture of wood chips (*Prosopis*) and porous rock (pouzzolane). The effect of electro-oxidation (EO) as pre-treatment was assessed as well. A biofilm adapted to the HWW was developed in the BF. The addition of high concentrations of CBZ (1 000 and 10 000  $\mu\text{g/l}$ ) to the influent HWW did not affect the removal efficiency of the BF to remove organic matter (73 %) and ammonia nitrogen (99 %), proving that the biomass was not inhibited by the CBZ's concentration. The BF showed a significant removal of CBZ by adsorption during the start-up. The bed filter showed an adsorption capacity of 19.84  $\mu\text{g/g}$  ( $C_0 = 10\ 000\ \mu\text{g/l}$ ). After the bed filter saturation operated in steady state, the BF removed by biotransformation  $17.2 \pm 7.4\ %$  of CBZ which, in terms of concentration ( $1\ 551 \pm 664\ \mu\text{g/l}$ ), is bigger than the concentration in most of the reports for hospital, pharmaceutical and municipal WW effluents, which are between 0.1 and 890  $\mu\text{g/l}$ . By applying electro-oxidation as a pretreatment, the global removal efficiency of CBZ increased to  $55 \pm 5.96\ %$ . In the hybrid system, the EO biotransformed the CBZ, and in the BF the nitrogen and the COD were removed and showed CBZ desorption.

**Keywords:** Biofiltration for EPs removal, natural supports for pharmaceutical removal, carbamazepine removal; pouzzolane and wood



chips for pharmaceutical removal, electro-oxidation for EPs removal, hospital wastewater.

Recibido: 12/08/2021

Aceptado: 08/07/2022

Publicado Online: 29/08/2022

## Introducción

Las aguas residuales hospitalarias (ARH) provienen de áreas de hospitalización y operación, laboratorios, unidades administrativas, lavanderías y cocinas (Carraro, Bonetta, & Bonetta, 2017). Por lo tanto, sus características son diferentes en comparación con las aguas residuales urbanas o municipales. Las ARH tiene una variedad de sustancias tóxicas o persistentes, como drogas, radionucleótidos, solventes y desinfectantes con componentes médicos. Por lo tanto, se esperan mayores concentraciones de muchos medicamentos debido al consumo de los pacientes ingresados. Algunos autores informaron que los microcontaminantes (p. ej., antibióticos, analgésicos, metales pesados) en las ARH se pueden encontrar en concentraciones desde 1.5 hasta 150 veces, que son más altas que las encontradas en las aguas residuales municipales (ARM) (Klančar, Trontelj, Kristl, Justin, & Roškar, 2016; Verlicchi, Galletti, Petrovic, & Barceló, 2010). Además, las descargas de ARH en el medio ambiente representan un riesgo ecotoxicológico significativo. Por lo tanto, el tratamiento *in situ* de esta agua es deseable

para reducir la contribución de patógenos, virus y bacterias al sistema colector (Verlicchi, Al-Aukidy, & Zambello, 2015). Además, los medicamentos como parte de contaminantes emergentes (CE) o microcontaminantes en el agua son una grave amenaza para la salud humana y el equilibrio ecológico debido a sus riesgos tóxicos, cancerígenos y mutagénicos Garcia-Segura, Ocon, & Chong, 2018; Martín-de-Vidales *et al.*, 2015).

En consecuencia, es esencial eliminar estos microcontaminantes, pero al haber 143 000 compuestos estimados en los sistemas acuáticos, incluidos los fármacos, es inviable la evaluación de cada uno (Sreejon *et al.*, 2017). Como resultado, es necesario centrarse en contaminantes objetivos o contaminantes modelo que ayudarán a evaluar la eliminación de medicamentos recalcitrantes y no recalcitrantes, como los coliformes fecales, que funcionan como un indicador de varios patógenos en el agua.

La carbamazepina (CBZ) es un medicamento utilizado para el tratamiento de la epilepsia, la neuralgia del trigémino, la depresión bipolar y manía. Durante la ingesta de CBZ en humanos, aproximadamente el 72 % de la dosis aplicada se recupera en la orina, y solo el 2 % de esa dosis se encuentra como CBZ inalterada. El 28 %, que es absorbido por el tracto gastrointestinal, se recupera en las heces, siendo el 14 % en forma de metabolitos y el resto como compuesto padre (Cunningham, Perino, D'Aco, Hartmann, & Bechter, 2010; Valdés *et al.*, 2016).

La CBZ se encuentra con frecuencia en las aguas residuales en una amplia gama de concentraciones, desde unos pocos ng/l hasta mg/l (Tabla 1). Durante el tratamiento de aguas residuales en sistemas biológicos convencionales como lodos activados, las eficiencias de

eliminación son en su mayoría inferiores al 10 % (Palo, Domínguez, González, Sánchez-Martin, & Cuerda-Correa, 2014). Sin embargo, de acuerdo con Wang y Wang (2018), con la aclimatación de la biomasa se podría lograr cierta biorremediación. Eficiencias de remoción de CBZ del 22.8 % (equivalentes a 810  $\mu\text{g/l}$  en términos de concentración) se alcanzaron después de que la biomasa se aclimató a diferentes concentraciones (0.2, 1, 5, 10, 15  $\text{mg/l}$ ), lo que demostró que la eliminación de CBZ es difícil incluso en condiciones de aclimatación en lodos activados. Al respecto, se espera que CBZ no registre cambios significativos o degradación durante su conducción entre el punto de generación y la entrada de los sistemas de tratamiento. Por otro lado, hay otros medicamentos que son fácilmente transformables y pueden cambiar de forma significativa su composición antes de llegar a un sistema de tratamiento. Mientras tanto, los fármacos más estables llegan al sistema en una mayor proporción en forma de molécula padre y se puede obtener mejor información de lo que sucede con esta molécula dentro del sistema de tratamiento. Debido a su estabilidad molecular y sus características de hidrofobicidad, algunos autores han propuesto a la CBZ como un buen marcador de actividad antópica en ambientes acuáticos naturales (Clara, Strenn, & Kreuzinger, 2004; Dvory *et al.*, 2018; Hai, Li, Price, & Nghiem, 2011). Por lo tanto, una contribución a este estudio es proponer y utilizar la CBZ como modelo farmacéutico para evaluar la eficiencia de eliminación/transformación y los mecanismos por los que estos ocurren en CEs (productos farmacéuticos) presentes en ARH.

**Tabla 1.** Concentraciones de carbamazepina notificadas para aguas residuales municipales y hospitalarias.

Fuente	Concentración (µg/l)	Tipo de fuente	Referencias
España	≥ 0.400	ARM	Jelic <i>et al.</i> (2011)
Canadá (Ontario)	0.369	ARM	Miao y Metcalfe (2003)
EUA (Las Vegas)	0.232	ARM	Vanderford y Snyder (2006)
Brasil	0.441-0.587	ARH	De-Almeida, Oliveira, Mallmann y Martins (2015)
Japón	0.080-0.120 <	ARH	Azuma <i>et al.</i> (2016)
Canadá (Ontario)	0.018-0.331	ARH	McBean, Salsali, Bhatti y Huang-Jeanne (2018)
Eslovenia	0.194-0.270	ARM	Klančar <i>et al.</i> (2016)
China (Taiwán)	0.339-0.428	ARH	Li and Lin (2015)
Suecia	0.580-2.6	ARM	Dalahmeh, Ahrens, Gros, Wiberg y Pell (2018)
Suiza	0.482	ARM	Sreejon <i>et al.</i> (2017)
Israel	840 ± 190	ARF	Lester, Mamane, Zucker y Avisar (2013)
India	442 080 ± 2 580	ARF	Dwivedi, Morone, Chakrabarti y Pandey (2018)
México (Ciudad de México)	5.68 ± 0.52	ARH	Calderón, Meraz y Tomasini (2019)
España	4.12 ± 0.31	ARH	Mir-Tutusaus <i>et al.</i> (2021)

ARM: agua residual municipal.

ARH: agua residual de hospital.

ARF: agua residual farmacéutica.

## Biofiltración sobre lecho filtrante orgánico (BF)

La BF es un proceso biológico no convencional de filtración por goteo que utiliza biomasa adherida a un material de soporte orgánico, por lo común residuos forestales o agrícolas (Garzón-Zúñiga & Buelna, 2011), lo que lo convierte en un material disponible localmente y de bajo costo en comparación con los materiales de empaque, como los plásticos utilizados en los filtros percoladores. Esta tecnología ha sido evaluada desde hace un par de décadas con diferentes materiales de empaque orgánico para tratar diferentes tipos de aguas residuales, desde industriales hasta municipales, generalmente con eficiencias de eliminación de contaminantes muy altas. Sin embargo, dicha tecnología no ha sido suficientemente evaluada para la eliminación de CE. Solo hay un trabajo que utiliza BF empacado con astillas de madera de *Ficus benjamina* para evaluar la eliminación de metformina y ciprofloxacina en ARM (García-Sánchez, Gutiérrez-Macías, & Estrada-Arriaga, 2019), mostrando resultados prometedores para la eliminación de productos farmacéuticos. Sin embargo, es importante evaluar tal tecnología para la eliminación de CE con otro tipo de astillas de madera y CE más recalcitrantes. El mezquite (*Prosopis* sp.) es un árbol con una distribución muy extendida desde el sur de EUA hasta Argentina (Carrillo-Parra, Hapla, Mai, & Garza-Ocañas, 2011), presente en regiones áridas y semiáridas, lo que lo convierte en una especie disponible en muchos países. Sosa-Hernández, Viguera-Cortés y Garzón-Zúñiga (2016) evaluaron las astillas de madera de *Prosopis* para el tratamiento de ARM. Encontraron altas eficiencias de

eliminación de 92, 78 y 95 % para la demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (TSS), respectivamente, además de cuatro unidades logarítmicas para coliformes fecales. Por lo tanto, sería importante evaluar su capacidad para eliminar los CE. Otro material natural de alta distribución es la roca volcánica conocida como puzolana o tezontle, que es un material interesante para ser utilizado como soporte de biopelícula filtrante debido a su gran porosidad (82 %). El tezontle está disponible en la región central de México, y es ampliamente utilizado para la construcción de edificios y fines ornamentales; se ha utilizado como material estructurante en humedales y también ha demostrado altas eficiencias de eliminación de materia orgánica y nutrientes (Tejeda, Torres-Bojorges, & Zurita, 2017b). Por lo tanto, tanto el mezquite como el tezontle podrían ser una buena opción como material filtrante para la evaluación de un biofiltro no convencional para la eliminación de CBZ.

## Proceso de electro-oxidación (EO)

Las matrices complejas como las ARH tienen compuestos recalcitrantes que podrían ser difíciles de eliminar solo con procesos biológicos. Algunos estudios sugieren utilizar procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POA) para eliminar compuestos recalcitrantes, reducir la materia orgánica o incluso aumentar la biodegradabilidad de los efluentes industriales cuando se usan como pretratamiento, entregando así un efluente más fácil de tratar para un proceso biológico (Thirugnanasambandham & Ganesamoorthy, 2019; Trellu *et al.*, 2016).

Entre los POAs, la electro-oxidación (EO) es uno de los procesos más estudiados debido a su fácil implementación y buen desempeño. Algunos autores han estudiado la EO para la eliminación de la CBZ como el principal proceso de tratamiento. Se han encontrado eficiencias entre el 88 y el 99 % de la eliminación de CBZ para un amplio rango de concentraciones iniciales entre 22 y 10 000  $\mu\text{g CBZ/l}$  (Al-Qaim, Mussa, Yuzir, Abdullah, & Othman, 2018; García-Espinoza, Mijaylova-Nacheva, & Avilés-Flores, 2018; García-Gómez *et al.*, 2014). Sin embargo, estas altas eliminaciones se llevaron a cabo en soluciones sintéticas y los resultados deben validarse con aguas residuales reales. Por otro lado, algunos autores mencionan que los costos de la EO pueden ser altos debido al consumo de energía eléctrica, por lo que se ha recomendado el uso de la EO en combinación con un proceso biológico (sistema híbrido) para hacer más accesible la aplicación de la tecnología (Chettiar & Watkinson, 1983).

## Electro-oxidación más un proceso biológico

La electro-oxidación se ha utilizado como pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de compuestos recalcitrantes de los efluentes de diferentes industrias y posteriormente eliminarlos con éxito mediante un proceso biológico. Hay algunos informes de estudios de degradación de fármacos en un sistema combinado de EO como pretratamiento, seguido de un proceso biológico (Fontmorin *et al.*, 2014; Ouarda *et al.*, 2018; Rodríguez-Nava, Ramírez-Saad, Loera, & González, 2016). Estos estudios muestran resultados diferentes. Por un lado, aquellos que obtienen una baja eliminación durante el proceso de EO y posteriormente con el

proceso biológico logran una eliminación completa de los fármacos. Por otro lado, otros autores reportan una buena eliminación en el proceso de EO y un fenómeno de desorción cuando el efluente pretratado pasa por el proceso biológico.

Por ejemplo, Rodríguez-Nava, Ramírez-Saad, Loera y González (2016) estudiaron la eliminación simultánea de bezafibrato, gemfibrozilo, indometacina y sulfametoxazol (con una concentración de 200 µg/l) de aguas residuales sintéticas en un sistema de EO (operado con electrodo BDD, densidad de corriente de 1.56 mA/cm<sup>2</sup> y 20 min de electrólisis), seguido de un sistema de lodos activados (LA) (operado con TRH 1.29-1.38d), e informan que la EO eliminó más del 50 % de todos los fármacos de forma estable; cuando este efluente fue tratado en el sistema de LA, se eliminó el 100 % de los fármacos y el 83 % en la DQO; pero cuando trataron las aguas residuales sintéticas solo por proceso LA, se observó una eliminación variable, con eficiencias que se mantuvieron por debajo del 40 %.

Por otro lado, Ouarda *et al.* (2018), al evaluar la eliminación de CBZ en una ARH sintética en un proceso de EO seguido de un proceso de biorreactor de membrana (MBR), observaron que el 60 % del CBZ se eliminó durante la EO, pero en el efluente del MBR la eliminación fue negativa debido a un fenómeno de desorción de la CBZ, teniendo una eliminación global del 42 %.

Vale la pena mencionar que se deben tener en cuenta varios factores para obtener estos resultados tan diferentes. Por un lado, los fármacos bezafibrato, gemfibrozilo, indometacina y sulfametoxazol son menos recalcitrantes que la CBZ, pues se ha informado que los primeros

fármacos se eliminan en aproximadamente un 40 % en un sistema de LA (Rodríguez-Nava *et al.*, 2016), mientras que para la eliminación de CBZ se han reportado eficiencias < 10 % en un sistema de LA (Zhang, Geißen, & Gal, 2008). Por otro lado, el tipo de biomasa (suspendida o biopelícula) del proceso biológico en el que se trata el efluente de electroxidación parece influir también, ya que se ha reportado que los sistemas de biofilm pueden ser hasta 500 veces más resistentes en términos de mecanismos de supervivencia y mitigación de variaciones repentinas en pH, temperatura, salinidad, tipo de sustrato y concentración de biocidas (Dzionek, Wojcieszynska, & Guzik, 2016; Freedman *et al.*, 2017). Además, una biopelícula presenta una comunidad más compleja de microorganismos debido a los microambientes aeróbicos, anaeróbicos y anóxicos que pueden estar presentes. Al respecto, hay pocos informes que mencionen que cuando las condiciones anóxicas y una comunidad desnitrificante están presentes, las eficiencias de eliminación de CBZ pueden alcanzar valores más altos que con los obtenidos en los sistemas de LA convencionales (Hai *et al.*, 2011; Tejeda, Barrera, & Zurita, 2017a).

Por lo tanto, la presente investigación busca estudiar, en primer lugar, si efectivamente un sistema de biopelícula —que se sabe que promueve fenómenos de nitrificación y desnitrificación— elimina concentraciones más altas de CBZ que un proceso convencional de LA; y, en segundo lugar, evaluar un sistema combinado de biofiltración con pretratamiento de EO para corroborar si en este tipo de combinación la eficiencia de la eliminación de CBZ mejora o no, dado que se han reportado resultados contradictorios, como ya se mencionó. Por último, otro aspecto novedoso e importante es la realización del estudio utilizando ARH real enriquecida con CBZ y no agua sintética.

Los objetivos de este estudio fueron los siguientes: a) evaluar un biofiltro no convencional (BF) que contiene una biopelícula que crece sobre *Prosopis* y tezontle como lecho filtrante mixto para la eliminación de CBZ, materia orgánica y nitrógeno amoniacal de aguas residuales reales de un hospital (ARH), y b) evaluar un sistema de tratamiento híbrido que combina BF y EO, utilizando EO como pretratamiento.

## Materiales y métodos

### Muestreo y caracterización de aguas residuales hospitalarias (ARH)

Las aguas residuales utilizadas en este estudio se obtuvieron de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de un hospital de la ciudad de Durango, México, con una capacidad de 238 camas. Se tomaron muestras puntuales después del sistema de rejilla y antes del proceso biológico (Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR). Las ARH se recogieron cada semana y se almacenaron en botellas de polipropileno de 20 l y se mantuvieron a 4 °C hasta su uso.

La DQO, SST y SSV se midieron según los métodos 5220 C, 2540 D y 2540 E, de los métodos estándar, respectivamente (APHA, 1991). El nitrógeno amoniacal, el nitrógeno total (NT), el fósforo total (PT) y el ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) se midieron según los métodos 8038, 10072 10127, 8048 de HACH, respectivamente, utilizando un espectrofotómetro HACH DR/3900. Las muestras para la determinación de DQO, NT, PT y  $\text{PO}_4^{3-}$  no

se filtraron, sino que se les permitió sedimentar previo al análisis. La conductividad eléctrica se determinó con un medidor de conductividad TRACER Code 1766 y el pH con un equipo Thermo scientific Orion 3-Star con electrodo de vidrio.

Para probar el proceso de biofiltración bajo diferentes condiciones experimentales y simular altos niveles de contaminación por CBZ encontrados en aguas residuales hospitalarias e industriales (farmacéutica) de entre 0.5 y 442 000  $\mu\text{g/l}$  (Tabla 1), el ARH se enriqueció con CBZ (pureza Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ ). Durante los experimentos, las concentraciones deseadas de CBZ de 1 000 y 10 000  $\mu\text{g/l}$  se ajustaron antes del tratamiento (ver subsección "Etapas del procedimiento experimental": etapas 2 y 3). Se requirió un tiempo de mezcla y agitación de 12 horas para disolver completamente la CBZ en el ARH antes del tratamiento. Para trabajar, se seleccionaron altas concentraciones de CBZ encontradas en ARF, asumiendo que si los procesos a evaluar (EO y BF) pueden tratar de modo eficiente estas altas concentraciones, también pueden tratar concentraciones más bajas reportadas en ARH y ARM.

## Unidad experimental de biofiltro

El biofiltro fue fabricado con policloruro de vinilo (PVC), con una dimensión de 150 cm de altura y un diámetro de 10.5 cm. El biofiltro estaba empacado con dos capas de material filtrante dispuestas verticalmente de la siguiente manera (de arriba a abajo): 36 cm de astillas de madera de mezquite (*Prosopis*), 76 cm de roca volcánica (comúnmente conocida como tezontle) y 12 cm de una capa de grava que funciona como base

para el material filtrante. El volumen de trabajo del líquido dentro de la columna se estima en 9.6 l. La unidad de BF se alimentó con ARH, regulando el caudal utilizando una bomba peristáltica.

Las astillas de madera de mezquite (*Prosopis*) se obtuvieron de desechos de poda de árboles de mezquite de Durango, México. La madera de mezquite se trituró en una máquina astilladora industrial que produce astillas de madera con dimensiones de  $2.33 \pm 0.79$  cm (ancho) x  $1.16 \pm 0.35$  cm (largo) x  $0.44 \pm 0.32$  cm (grosor). Fue necesario tamizar para eliminar trozos de corteza y polvo. El material resultante tuvo una porosidad de  $79 \pm 0.5$  %, una densidad aparente y real de  $246 \pm 2.05$  y  $1\ 118 \pm 40.54$  kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

La roca volcánica de tezontle se obtuvo de un proveedor en el estado de Durango, México, que tuvo las siguientes medidas:  $2.87 \pm 0.54$  de largo;  $2.02 \pm 0.41$  de ancho, y  $1.5 \pm 0.36$  cm de altura;  $65 \pm 0.013$  % de porosidad;  $693 \pm 16$  kg/m<sup>3</sup> de densidad aparente, y  $2\ 002 \pm 72$  kg/m<sup>3</sup> de densidad real. La disposición del lecho de filtración (70 % de tezontle y 30 % de astillas de madera) y la granulometría de los materiales de filtración se seleccionaron porque previamente fueron utilizados con éxito por Zamora-Acevedo (2016), y Garzón-Zúñiga, Viguera-Cortés y Zamora-Acevedo (2021) en un biofiltro para el tratamiento de ARM, logrando eficiencias de eliminación superiores al 90 % de DBO<sub>5</sub>, TSS, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N y más del 80 % de DQO. El tezontle se lavó con agua del grifo antes de agregarse al reactor.

## Configuración experimental de la electro-oxidación

La EO se llevó a cabo en una celda electrolítica fabricada en acrílico con dimensiones de 10 cm (ancho) x 10 cm (largo) x 11 cm (profundidad) con un volumen de trabajo de 1 l y un espacio de electrodo de 1 cm. Este dispositivo utilizó un cátodo de titanio y un ánodo de dióxido de plomo (Ti/PbO<sub>2</sub>) (adquirido de Baoji Qixin Titanium Co., Ltd). Los electrodos tenían 9 cm de ancho y 8 cm de alto. Se seleccionó Ti/PbO<sub>2</sub>, ya que se clasifica como un ánodo no activo (Comninellis & Chen, 2010). Los ánodos de este tipo producen concentraciones más altas de agentes oxidantes, lo que resulta en niveles más altos de descontaminación (Barbosa-Ferreira *et al.*, 2020). Para garantizar la mezcla completa de la solución, se usó una barra magnética a 900 rpm. La fuente de alimentación utilizada fue una fuente de corriente continua (CC), con una capacidad de 30 V y 10 A.

No se agregó solución electrolítica, porque se esperaba que la conductividad eléctrica de las aguas residuales de hospital (como se observó en la caracterización de ARH) fuera suficiente para que se llevara a cabo el proceso. El pH de trabajo fue de  $7.4 \pm 0.4$ .

El tiempo de electrólisis, las relaciones área/volumen del electrodo, y la corriente/cm<sup>2</sup> del electrodo se determinaron en dos pruebas experimentales preliminares de la siguiente manera:

1. La CBZ se degradó durante 120 minutos a diferentes intensidades de corriente (0.5, 1.0, 1.5 A) utilizando un par de electrodos (un cátodo y un ánodo). Este estudio empleó el ánodo Ti/PbO<sub>2</sub> y la matriz de

ARH enriquecida con CBZ a una concentración de 14 000  $\mu\text{g/l}$  y una conductividad de 1 251 S/cm, con agitación magnética a 900 rpm.

2. La CBZ se degradó durante 120 minutos aplicando tres relaciones diferentes de área/volumen de electrodos: 7.2, 14.4 y 21.6  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , equivalente a 1, 2 y 3 pares de electrodos; cada par de electrodos se alimentó con 1 A de corriente.

## Etapas del procedimiento experimental

### Etapa 1. Desarrollo de biomasa en el biofiltro

Los experimentos iniciales se llevaron a cabo para desarrollar biomasa en el biofiltro, el cual se alimentó con ARH cruda (sin adición de CBZ), manteniendo una carga hidráulica superficial (CHS) de 0.2030  $\text{m}^3/\text{m}^2$  d. No se utilizó ningún inóculo. Los microorganismos presentes en ARH se retuvieron en el lecho filtrante y formaron de modo progresivo una biopelícula. El experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente. El influente se alimentó con un caudal de 1.1 ml/min.

Tales condiciones se mantuvieron constantes hasta que el biofiltro mostró un estado estacionario respecto a la eliminación de macrocontaminantes (DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ).

## **Etapas 2. Operación de biofiltro en presencia de alta concentración de CBZ**

Una vez que se desarrolló la biopelícula y el BF logró la estabilidad de eliminación de macrocontaminantes, se alimentó con ARH enriquecida con una concentración relativamente alta de CBZ de 10 000  $\mu\text{g/l}$ . Se eligió dicha concentración porque se sabe que el material filtrante orgánico (astillas de madera) tiene una importante capacidad de adsorción de macro (Garzón-Zúñiga, Lessard, Aubry, & Buelna, 2005) y microcontaminantes (Garzón-Zúñiga, Sandoval-Villasana, & Moeller-Chávez, 2011), y la saturación del lecho filtrante puede durar largos periodos de tiempo. Así, esta alta concentración se seleccionó para saturar los medios en poco tiempo, y ver el efecto de la adsorción y posteriormente el efecto de la degradación biológica. Se aplicó una CHS de 0.2030  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$  durante un periodo de 67 días. La eficiencia de eliminación de DQO y nitrógeno amoniacal se midió para determinar si la concentración relativamente alta de CBZ en ARH causó un efecto negativo en el desempeño de la biopelícula. Una vez que la biopelícula alcanzó la estabilidad de eliminación de estos macrocontaminantes se tomaron muestras puntuales en la entrada y salida de la unidad de biofiltro para las mediciones de las concentraciones de CBZ.

Se esperaba una adsorción importante de CBZ sobre el material filtrante una vez que la CBZ comenzara a agregarse al ARH que alimentaba al biofiltro. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de CBZ del lecho filtrante se estimó aplicando la Ecuación (1):

$$q = \sum_{i=0}^n \frac{(S_0 - S_e) \cdot \Delta t \cdot Q}{M} \quad (1)$$

$q$  = capacidad de adsorción,  $\mu\text{g/g}$ .

$S_0$  = concentración en el influente, CBZ  $\mu\text{g/l}$ .

$M$  = masa del material filtrante, g.

$S_e$  = concentración en el efluente, CBZ  $\mu\text{g/l}$ .

$Q$  = caudal, l/d.

$\Delta t$  = intervalo de tiempo (d) entre el inicio de la adición de CBZ y la saturación de la cama filtrante como eficiencia de remoción igual a cero y antes a un periodo de equilibrio caracterizado por desorción-adsorción.

### Etapa 3. Sistema híbrido

Durante esta etapa, el ARH se adicionó con una concentración de CBZ de 1 000  $\mu\text{g/l}$ , que es inferior a la concentración aplicada en la etapa 2 (10 000  $\mu\text{g/l}$ ), utilizada para saturar el lecho filtrante. Se eligió tal concentración de CBZ porque se encuentra entre las más altas reportadas para aguas residuales farmacéuticas (ARF) en países como Israel, incluso si es más alta que la concentración reportada en ARH en países como Brasil, China y Suecia (Tabla 1). Esta ARH enriquecida con CBZ fue tratada por EO seguido de un proceso de BF. La EO se aplicó en las condiciones operativas presentadas en la sección "Configuración experimental de la electro-oxidación" para transformar la molécula padre de CBZ. El tiempo de reacción de la EO se estableció en 60 min, porque la experimentación

previa mostró que a los 60 min se transformó el máximo % de CBZ (ver resultados, sección "Sistema híbrido"). La EO se realizó utilizando dos pares de electrodos (dos ánodos de Ti/PbO<sub>2</sub> y dos cátodos de titanio) en configuración de malla con dimensiones de 9 cm (ancho) x 8 cm (largo) y un volumen de trabajo de 1 l. La intensidad de corriente aplicada a cada par de electrodos fue de 1.0 A. Al final del proceso de EO se midieron las eficiencias de eliminación para CBZ, DQO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, y el efluente de EO se descargó en un tanque de homogeneización desde donde se alimentó el BF, porque la EO trabajó en modo por lotes y la BF en modo continuo.

El BF se operó con un caudal de aproximadamente 3 l/d, equivalente a un CHS de 0.4060 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d. Esto significa que la unidad de EO tenía que realizar entre 3 y 4 ciclos de tratamiento por día para tener suficiente efluente para alimentar al BF.

## Determinación de carbamazepina (CBZ)

La concentración de CBZ en las soluciones acuosas se midió con un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC), marca Agilent, serie 1260P (ABC Instrumentación, Ciudad de México, México), con una bomba cuaternaria acoplada a un detector de matriz de diodos (DAD). La separación se llevó a cabo en una columna Agilent ZORBAX SB C-18 (4.6 X 100, 3.5 µm). La fase móvil que se utilizó estuvo compuesta por agua HPLC (A) y acetonitrilo (B), lote Fermont 718361, en flujo isocrático de 0.8 ml/min (A 40 % y B 60 % v/v). El volumen de inyección fue de 20 µl. La CBZ se monitoreó a una longitud de onda de 286 nm. El tiempo de retención de CBZ fue de 1.753 min; el límite de detección (LD) y el límite

de cuantificación (LC) fue de 25 y 50  $\mu\text{g/l}$  de CBZ, respectivamente. El rango de la curva de calibración se estableció entre 25 y 1 200  $\mu\text{g/l}$  de CBZ, aplicando un modelo lineal con  $R^2 = 0.9966$ . Se evaluó la precisión y exactitud obteniendo una desviación relativa estándar de  $\pm 15 \%$  (0.4-13.8 %) y un coeficiente de variación de  $\leq 15 \%$  (0.21-6.94 %).

## Mediciones de otros parámetros

La DQO, los SST y los SSV se midieron de acuerdo con los métodos 5220 C, 2540 D y 2540 E de los métodos estándar, respectivamente (APHA, 1991). El nitrógeno amoniacal, el nitrógeno total, el fósforo total y el ortofosfato se midieron de acuerdo con los métodos 8038, 10072 10127, 8048 de HACH, respectivamente, utilizando un espectrofotómetro HACH DR/3900. La conductividad eléctrica se determinó con un medidor de conductividad TRACER Código 1766 y el pH con un equipo Thermo scientific Orion 3-Star con electrodo de vidrio.

## Resultados y discusión

### Caracterización de aguas residuales hospitalarias (HWW)

La caracterización de ARH (Tabla 2) mostró que tiene una alta concentración de nitrógeno total (95 mg NT/l), principalmente en forma de contenido de nitrógeno amoniacal ( $90 \pm 0.4 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/l}$ ), lo que

corresponde a un agua residual con altas concentración, si se compara con aguas residuales domésticas. Por otro lado, el ARH presentó una baja DQO de  $379 \pm 144$  mg DQO/l, que es similar a aguas residuales domésticas de baja a media intensidad de acuerdo con Tchobanoglous, Burton, Franklin, Stensel and Metcalf & Eddy (2003). Además, presentó una alta concentración de SST (870 mg TSS/l) de los cuales la mayor parte son sólidos en suspensión volátiles (730 mg VSS/l). Una característica particular observada es la presencia de una alta conductividad eléctrica entre 1 494 y 2 559  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que equivale aproximadamente de 821.7 a 1 407 mg/l de salinidad (<https://www.landscape.sa.gov.au/mr/publications/measuring-salinity>, 22 de junio de 2021). Esta alta salinidad permite que la EO se lleve a cabo sin la adición de ningún electrolito de soporte (Kumari & Tripathi, 2019).

**Tabla 2.** Principales características químicas de las aguas residuales hospitalarias.

Parámetro	Unidad	Temporada de secas	Temporada de lluvias
Demanda química de oxígeno (COD)	mg/l	379 ± 144	181 ± 71
Nitrógeno total (NT)	mg/l	95 ± 2.3	57 ± 7.2
Nitrógeno amoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	mg/l	90 ± 0.4	49.9 ± 5.5
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/l	4.1 ± 0.9	3.7 ± 0.4
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/l	870 ± 61.8	---
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	mg/l	730 ± 57.4	---
pH		7.4 ± 0.4	7.5 ± 0.2
Conductividad eléctrica	µS/cm	2 559 ± 216	1 494 ± 62
Fosfato total (PT)	mg/l	33 ± 0.8	---
Ortofosfato (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg/l	26 ± 0.1	---
Cloro total	mg/l	0.08 ± 0.01	---
Cloro libre	mg/l	0.065 ± 0.005	---
Carbamazepina	µg/l	< 25	---

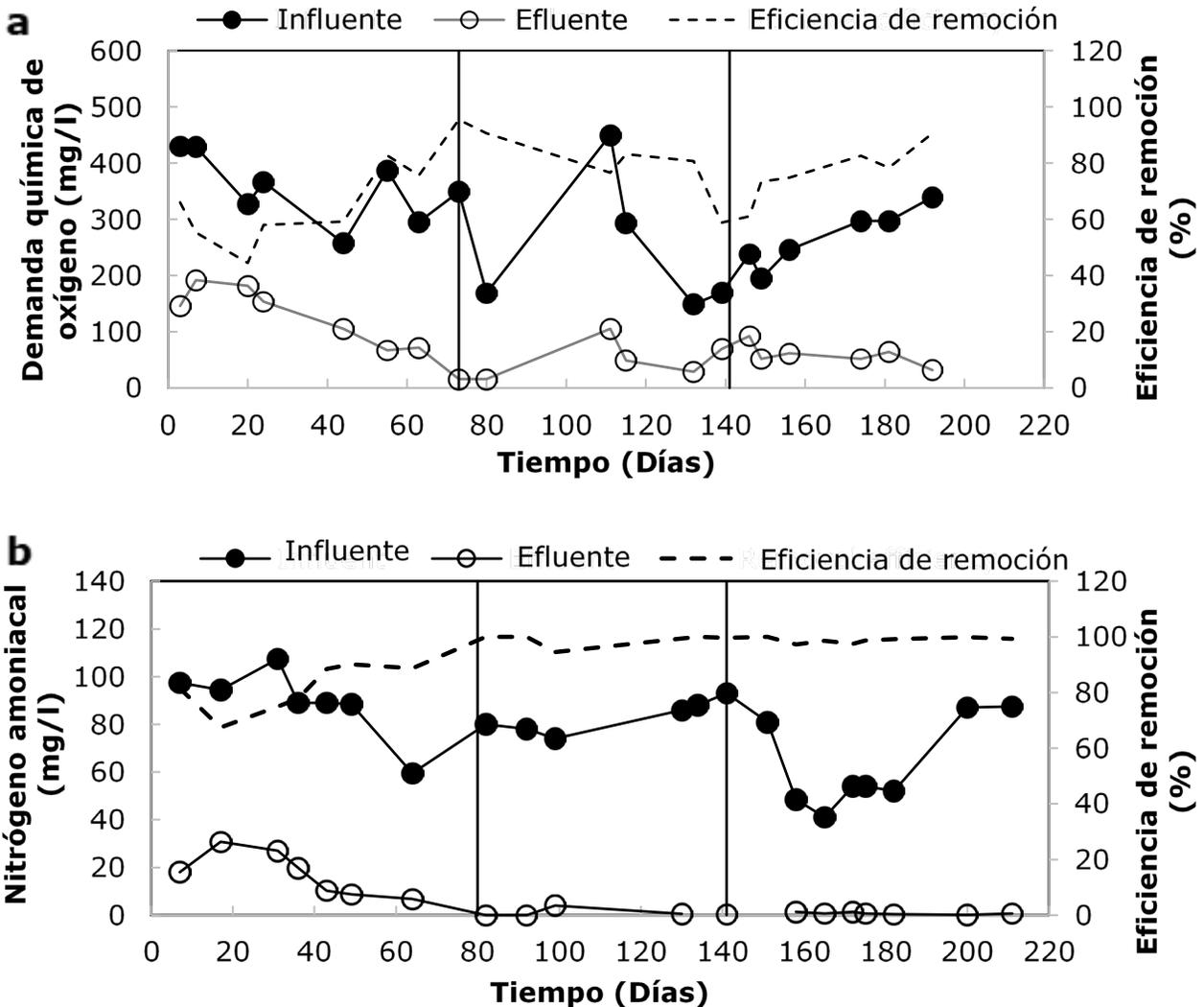
La presencia de CBZ se detectó en el ARH, pero en baja concentración, en el orden de microgramos por litro, por debajo del límite de detección del equipo utilizado (25 µg/l) (Tabla 2). Esto concuerda con el orden de concentración reportado para otras ARH en Suecia, China y

Brasil (Tabla 1). Se sabe que el ARH contiene sustancias tóxicas o persistentes como medicamentos, radionucleótidos, disolventes, metales pesados, desinfectantes, CEs y otros microcontaminantes, todos ellos difíciles de degradar en procesos biológicos. Así, en este trabajo se estudió el efecto de utilizar una EO corta para transformar dichas moléculas en otras moléculas más biodegradables para favorecer una mayor eliminación.

## **Puesta en marcha y estabilización de la operación del biofiltro**

Durante esta etapa, el biofiltro se alimentó con ARH sin adición de CBZ, con un flujo de 1.5 l/d (equivalente a un CHS de  $0.2030 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ ) para desarrollar una biopelícula sobre el material filtrante. Como se puede ver en la Figura 1a, hay un aumento constante en la eficiencia de eliminación de la materia orgánica medida como DQO desde el día 1 hasta el 73 del periodo de operación. Al mismo tiempo, el biofiltro también aumenta su eficiencia de eliminación en nitrógeno amoniacal en un periodo similar del día 1 al 80 (Figura 1b). Se asumió que esto se debió al incremento de la actividad de la biomasa heterótrofa y nitrificante, pues la concentración de DQO y nitrógeno amoniacal en el efluente mostró una curva típica de reducción progresiva entre los días 20 y 70. Tal remoción se asumió que no se debió a una adsorción, porque las curvas típicas de adsorción muestran que inicialmente la concentración en el efluente es baja, asociada con una alta eficiencia de eliminación, y con el tiempo la

concentración del efluente tiende a aumentar por la saturación de los materiales filtrantes.



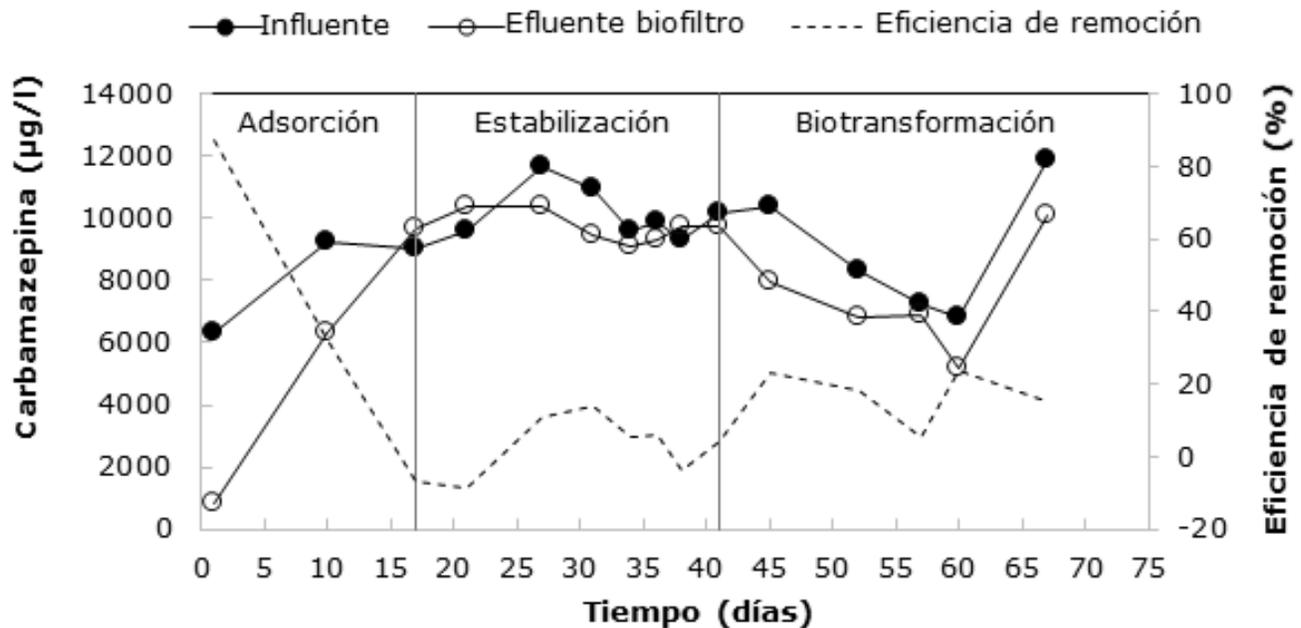
**Figura 1.** a) Demanda química de oxígeno y b) eliminación de nitrógeno amoniacal en biofiltro. Condiciones de funcionamiento: aguas residuales hospitalarias, tasa de carga hidráulica  $0.2030 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ ; concentración inicial de carbamazepina de  $10\,000 \mu\text{g/l}$  desde el día 141.

Posteriormente se puede observar un periodo de estabilización desde el día 73 hasta el 141. Durante este periodo, las eficiencias de eliminación de DQO ( $81 \pm 13 \%$ ) y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ( $99 \pm 2 \%$ ) alcanzaron una meseta, por lo que se asumió que la actividad biológica en el biofiltro alcanzó la fase estacionaria del día 73 al 141.

## Eliminación de CBZ en un proceso de biofiltración

### Efecto de la adición de CBZ sobre la eliminación de macrocontaminantes (DQO y $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) en el biofiltro

Una vez que la biopelícula se formó y el BF operó de manera estable, se evaluó el biofiltro con respecto a la adición de CBZ. A partir del día 141 se empezó a enriquecer el ARH con una concentración de CBZ de 10 000  $\mu\text{g/l}$ . En la Figura 2 (día 141 a 211) se puede observar que a pesar de añadir 10 000  $\mu\text{g/l}$  de CBZ, la concentración inicial presentó cierta variación, siendo la concentración media igual a  $9\,368 \pm 1\,579 \mu\text{g CBZ/l}$ . Es posible que tal variación esté relacionada con un efecto de adsorción de CBZ sobre los sólidos del ARH (Malvar, Santos, Martín, Aparicio, & Alonso, 2020). Ello se debe a que la concentración de SST medida en el ARH fue muy variable y presentó concentraciones tres veces mayores que las de las ARM. Por otro lado, las botellas de polipropileno utilizadas para contener el agua de alimentación también pueden adsorber algo de CBZ (Torres, Dioses-Salinas, Pizarro-Ortega, & De-la-Torre, 2021).



**Figura 2.** Eficiencia de remoción de carbamazepina en un BF después de enriquecer el agua residual de hospital.

La alta concentración inicial de CBZ ( $9\ 368 \pm 1\ 579\ \mu\text{g CBZ/l}$ ) no afectó el desempeño de la biomasa en cuanto a las eficiencias de remoción de la materia orgánica y del nitrógeno amoniacal. En este periodo, la eficiencia de eliminación para DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  fue de  $78.9 \pm 11\ \%$  y  $98.8 \pm 1.5\ \%$ , respectivamente. Para verificar que la adición de CBZ no afectara la actividad de la biomasa, se realizó una prueba ANOVA de un solo factor con una fiabilidad de  $p < 0.05$ . La Tabla 3 muestra el análisis estadístico. El valor F estuvo por debajo del valor crítico de F para las eficiencias de eliminación de DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , lo que demuestra que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las eficiencias de eliminación antes y después de enriquecer el ARH con CBZ. Esto sugiere

que una concentración de CBZ de 10 000  $\mu\text{g/l}$  no inhibió la actividad de los microorganismos para la eliminación de macrocontaminantes (DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ). Sin embargo, se ha reportado que el CBZ tiene efectos negativos en los ecosistemas naturales. Por ejemplo, Lawrence, Swerhone, Wassenaar y Neu (2005) desarrollaron una biopelícula fluvial lótica en un reactor y al agregar 10  $\mu\text{g/l}$  de CBZ se observaron efectos significativos: reducción de la biomasa bacteriana, aumento de la biomasa de algas aumentó y disminución de la producción de exopolímeros. En otro estudio, Tian *et al.* (2019) encontraron una reducción máxima del 69 % en la fecundidad y del 60 % en la fertilidad, al exponer *Daphia magna* a 50  $\mu\text{g/l}$  de CBZ.

**Tabla 3.** Análisis de varianza (ANOVA) para la eliminación de materia orgánica y nitrógeno amoniacal en un biofiltro, con material filtrante natural, antes y después de fortificar las aguas residuales hospitalarias con 10 000  $\mu\text{g/l}$  de carbamazepina.

Parámetro	Eficiencia de remoción antes de fortificar con CBZ (%)	Eficiencia de remoción después de fortificar con CBZ (%)	Valor-F	Valor crítico para valor-F	Probabilidad
Demanda química de oxígeno	80.9 $\pm$ 12.7 (n = 6)	78.9 $\pm$ 11.1 (n = 6)	0.309	4.600	0.587
Nitrógeno amoniacal	98.9 $\pm$ 2.1 (n = 6)	98.8 $\pm$ 1.5 (n = 8)	1.559	4.747	0.236

El hecho de que la biomasa en el biofiltro no se viera afectada bajo una concentración tan alta de CBZ durante un periodo de 70 días podría atribuirse a los siguientes hechos:

1. El biofiltro promueve la formación de varias capas de biopelícula donde coexisten bacterias anaeróbicas, anóxicas y aeróbicas rodeadas de matriz polimérica autoproducida que consiste en polisacáridos, proteínas, ADN y ácidos húmicos comúnmente conocidos como sustancia polimérica extracelular (SPE) (Mazumder, Falkinham, Dietrich, & Puri, 2010). En este sentido, los SPE protegen a las bacterias contra las condiciones ambientales nocivas (Shama & Iffat, 2016; Tuson & Weibel, 2013).
2. Otra posibilidad es que habiendo sido alimentado el biofiltro con HWW, los microorganismos en este efluente, que crecen como una biopelícula en el biofiltro, ya podrían aclimatarse a diferentes productos farmacéuticos, incluido el CBZ. Al respecto, Zhang *et al.* (2020) notificaron cambios en las poblaciones de microorganismos al alimentar un sistema de biopelícula con CBZ.
3. Por otro lado, la CBZ es menos tóxica si se compara con otros fármacos, como la ciprofloxacina y la metformina. Por ejemplo, García-Sánchez *et al.* (2019) encontraron un efecto negativo en la comunidad nitrificante en un biofiltro no convencional similar, empacado con astillas de *Ficus*, tratando las aguas residuales municipales a concentraciones mucho más bajas de ciprofloxacina (5 µg/l) y metformina (100 µg/l).

## Eliminación de CBZ de ARH en el biofiltro

Una vez que el biofiltro presentó una eliminación estable de DQO y  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , se operó con ARH enriquecida con  $10\,000\ \mu\text{g CBZ/l}$  (resultando en una concentración media en el influente de  $9\,368 \pm 1\,579\ \mu\text{g CBZ/l}$ ). Durante 67 días adicionales el biofiltro se alimentó con una CHS de  $0.2030\ \text{m}^3/\text{m}^2\ \text{d}$ . Vale la pena señalar que se registró una alta eficiencia de eliminación de CBZ del 87.4 % durante los primeros días de adición de la CBZ en el ARH cruda debido principalmente a un fenómeno de adsorción. Sin embargo, la eficiencia disminuyó con rapidez durante los siguientes 17 días de operación (Figura 2). Este importante mecanismo de adsorción se ha reportado antes en un biofiltro empacado con una cama filtrante orgánica como el principal mecanismo de eliminación de microcontaminantes. Por ejemplo, moléculas colorantes (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011) o macrocontaminantes como el nitrógeno (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005) hasta que el lecho filtrante queda saturado.

La capacidad de adsorción está en función de diferentes factores, como la concentración inicial, el pH, la temperatura, el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ) y la constante de disociación ácida ( $\text{pK}_a$ ) de la molécula de carbamazepina (Aubertheau *et al.*, 2017; Silva, Jaria, Otero, Esteves, & Calisto, 2019). En este sentido, la CBZ tiene características hidrofílicas y una carga neutra, lo que la convertiría en una molécula difícil de eliminar del agua a través de la adsorción. Sin embargo, las interacciones de hidrofobicidad no siempre dirigen el proceso de adsorción. Por ejemplo, Wunder, Bosscher, Cok y Hozalski (2011) no encontraron una correlación directa entre la capacidad de adsorción de diferentes moléculas farmacéuticas y sus propiedades  $K_{ow}$ , tal y como se

observó en el presente estudio para la CBZ. Otras investigaciones han reportado capacidades de adsorción significativas de CBZ en materiales adsorbentes como el carbono. Por ejemplo, Silva *et al.* (2019) informaron entre 12 600 y 212 000  $\mu\text{g/g}$  para el carbón activado. Tales capacidades serían suficientes para eliminar el CBZ de las aguas residuales durante mucho tiempo dadas las concentraciones reales de esta molécula reportadas en las aguas residuales municipales de hasta 2.6  $\mu\text{g/l}$  (Dalahmeh *et al.*, 2018). En el caso de la roca volcánica, el tezontle, el efecto de adsorción del tamaño de los poros (deposición de las moléculas de CBZ en los poros) puede ser otro mecanismo que ocurre, ya que el tamaño de la molécula CBZ está entre 0.72 y 1.35 nm, y el tamaño de los poros de Tezontle está entre 2 y 50 nm (Punyapalakul & Sitthisorn, 2010; Tejeda *et al.*, 2017a).

La capacidad de adsorción del material filtrante (mezcla de tezontle y astillas de madera de mezquite) para CBZ se calculó en 19.84  $\mu\text{g/g}$  (Figura 2) para una concentración inicial media de  $9\,368 \pm 1\,579$   $\mu\text{g}$  CBZ/l. En un estudio previo, Tejeda *et al.* (2017a) determinaron la capacidad de adsorción del tezontle para CBZ en 3.2  $\mu\text{g/g}$ . Esta diferencia en la capacidad de adsorción debe pertenecer a la combinación de ambos materiales filtrantes: tezontle y astillas de madera de mezquite. Esta importante diferencia entre ambos materiales filtrantes podría explicarse por las características de las astillas de madera de mezquite, como la microporosidad y la carga eléctrica iónica (Garzón-Zúñiga & Buelna, 2011); sin embargo, se recomienda determinar la capacidad de adsorción del tezontle y del mezquite por separado para comprender la contribución de cada material a la capacidad de adsorción del biofiltro utilizado en este estudio.

Después de la saturación del material filtrante, se observó un periodo de equilibrio caracterizado por un fenómeno de desorción y adsorción que duró unos 24 días (Figura 2, día 17 a 41). Durante dicho periodo se observaron esas variaciones iniciales de concentración, lo que produjo un ligero aumento de la eficiencia de eliminación cuando sube la concentración de influentes y viceversa (Figura 2).

Finalmente, a partir del día 41, se alcanzó una eficiencia de eliminación constante. La concentración media de CBZ en el afluente y efluente del día 45 al 67 fue de  $8.935 \pm 2.136 \mu\text{g/l}$  y de  $7.384 \pm 1.804 \mu\text{g/l}$ , respectivamente. Esto muestra una eficiencia de eliminación promedio estable de CBZ de  $17.2 \pm 7.4 \%$  o  $1\ 551 \pm 664 \mu\text{g/l}$ , que puede estar relacionada con la biotransformación, que es relativamente más alta que la mayoría de las eficiencias de eliminación reportadas para procesos de lodos activados, que es inferior al 10 %, y eliminando concentraciones más bajas en el orden de ng/l (Zhang *et al.*, 2008). Vale la pena señalar que incluso si solo se logró el 17 % de la eliminación de CBZ, la eliminación de CBZ en términos de concentración ( $1\ 551 \pm 664 \mu\text{g/l}$ ) es mayor que la concentración que se reporta en la mayoría de los efluentes de ARH, ARM y ARF, que están entre 0.1 y 890  $\mu\text{g/l}$  (Tabla 1).

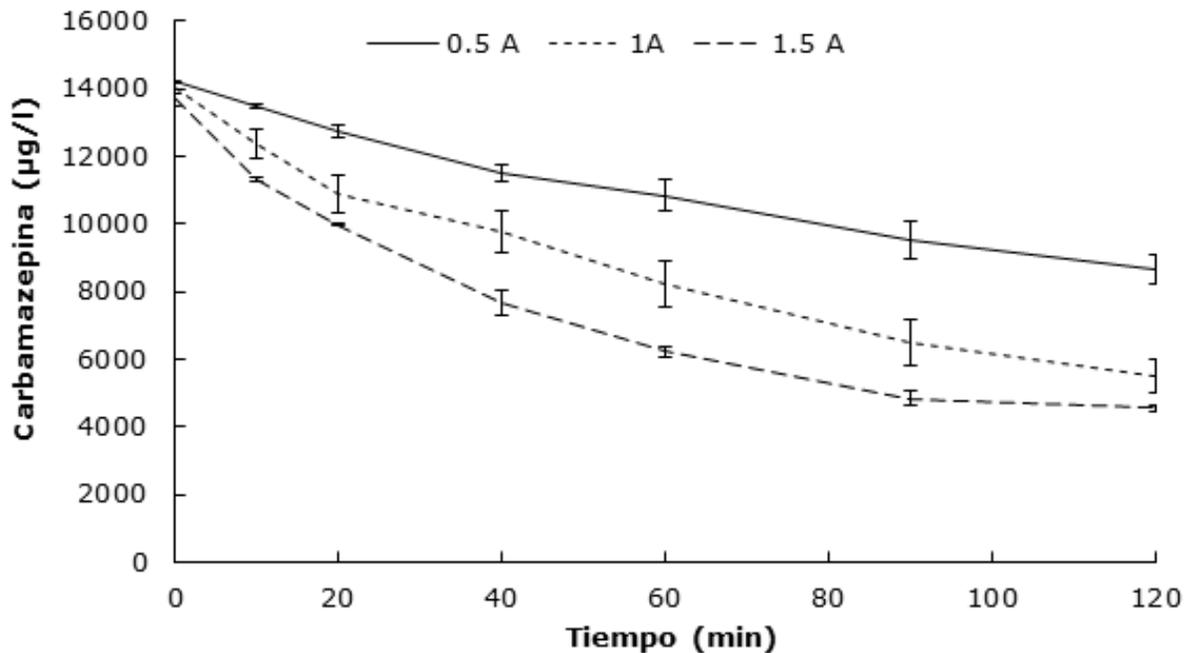
El mejor desempeño en la eficiencia de eliminación de CBZ observado en este estudio en ARH podría estar relacionado con el alto grado de nitrificación alcanzado en este biofiltro, que concuerda con los resultados de algunas investigaciones previas que estudian contaminantes orgánicos emergentes y nitrificación. Por ejemplo, Servos *et al.* (2005), al evaluar 18 PTARs para remoción de 17h-estradiol, afirmaron que podría haber una asociación entre el grado de nitrificación en el sistema de tratamiento y la eliminación de estrógenos. Esta

asociación fue probada antes por Vader *et al.* (2000), quienes compararon lodos con grados de nitrificación bajos y altos, demostrando que aquellos lodos con bajo grado de nitrificación no eran capaces de degradar el 17h-estradiol. Pero el papel de los nitrificantes para biotransformar microcontaminantes orgánicos también es importante para los productos farmacéuticos recalcitrantes como la CBZ. Tran, Urase y Kusakabe (2009) observaron una mejora significativa en la eficiencia de eliminación de CBZ con un lodo activado nitrificante, si se compara con la eficiencia de eliminación encontrada en un lodo activado convencional. El alto grado de nitrificación mejoró la diversidad biológica y las condiciones de crecimiento, lo que resultó en un aumento de las transformaciones biológicas (Lema & Martínez, 2017; Servos *et al.*, 2005). Asimismo, Zhang, Zhu, Szewzyk, Lübbecke y Uwe-Geissen (2017) reportaron una diferencia significativa en la eficiencia de remoción de CBZ cuando se utiliza un consorcio microbiano (más diversidad de microorganismos) desarrollado con aguas residuales reales que cuando se utiliza una comunidad microbiana (menos diversa) en aguas residuales sintéticas.

## **Sistema híbrido: electro-oxidación seguida de biofiltración**

Se realizaron pruebas experimentales preliminares para determinar las mejores condiciones operativas para el proceso de EO. Como se mencionó en la metodología, la CBZ se degradó en 120 minutos a diferentes intensidades de corriente (0.5, 1.0, 1.5 A). Los resultados se presentan en la Figura 3.

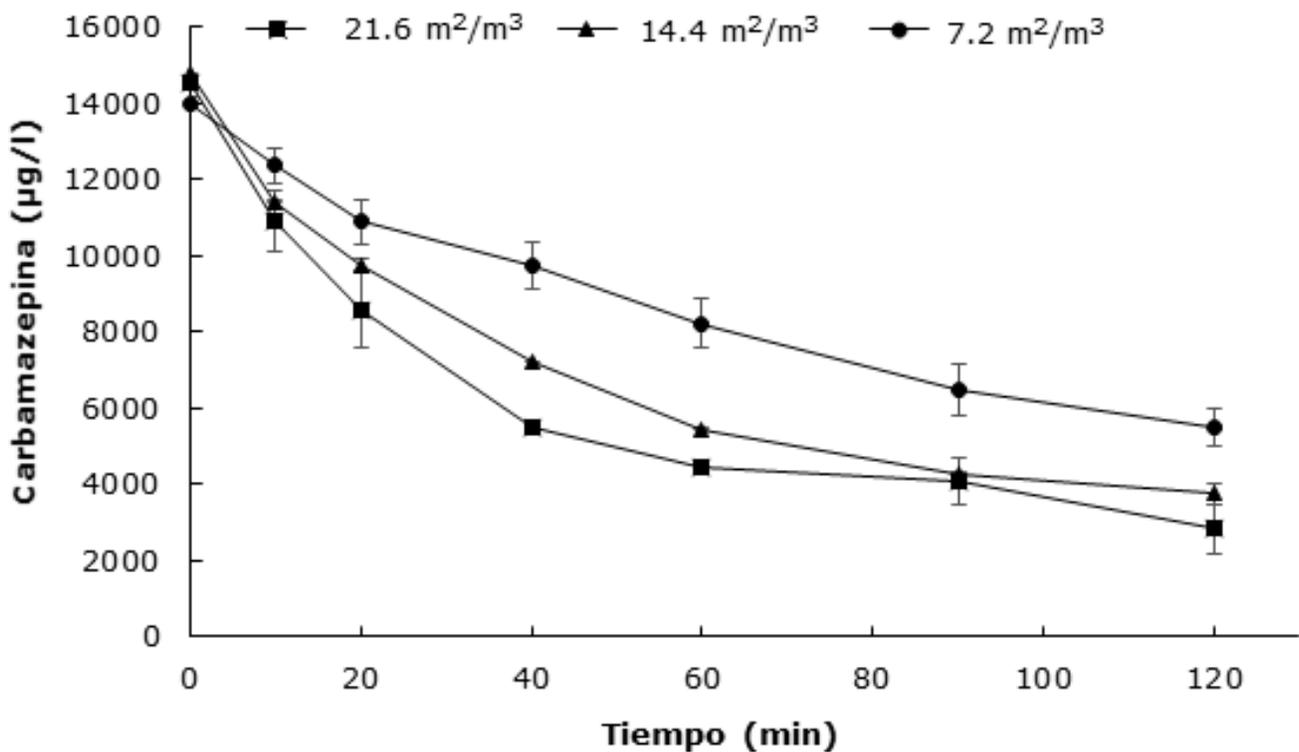




**Figura 3.** Degradación CBZ con diferentes intensidades de corriente. Aplicando una relación A/V de  $7.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

El análisis ANOVA y una prueba de comparación de medias se hizo con el método de Tukey ( $P < 0.05$  = estadísticamente diferente). Dentro de los primeros 10 minutos, ya había diferencias significativas entre 0.5 y 1.5 A ( $P = 0.0188$ ) y estas diferencias siguieron siendo significativas a lo largo de todo el experimento. La diferencia en la eficiencia de eliminación de CBZ entre los tratamientos de 0.5 A y 1.0 A fue significativa a partir de los 60 minutos (60 min,  $P = 0.0041$ ; 90 min,  $P = 0.0145$ ; 120 min,  $P = 0.0098$ ). La diferencia entre 1.0 A y 1.5 A no fue estadísticamente significativa, ya que el valor de  $P$  siempre fue mayor que 0.05. Como resultado de este estudio preliminar, se determinó que, en

experimentos posteriores, la intensidad de corriente debe ser de 1.0 A equivalente a  $13.88 \text{ mA/cm}^2$  y el tiempo de electrólisis debe ser de 60 minutos, que son valores comunes considerados en la literatura reciente. Para seleccionar el valor del área del electrodo por volumen de trabajo del reactor, se realizó una prueba cinética en diferentes tiempos de electrólisis, es decir, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 minutos, utilizando 1, 2 y 3 pares de electrodos equivalentes a tres relaciones A/V diferentes: 7.2, 14.4 y  $21.6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 4.

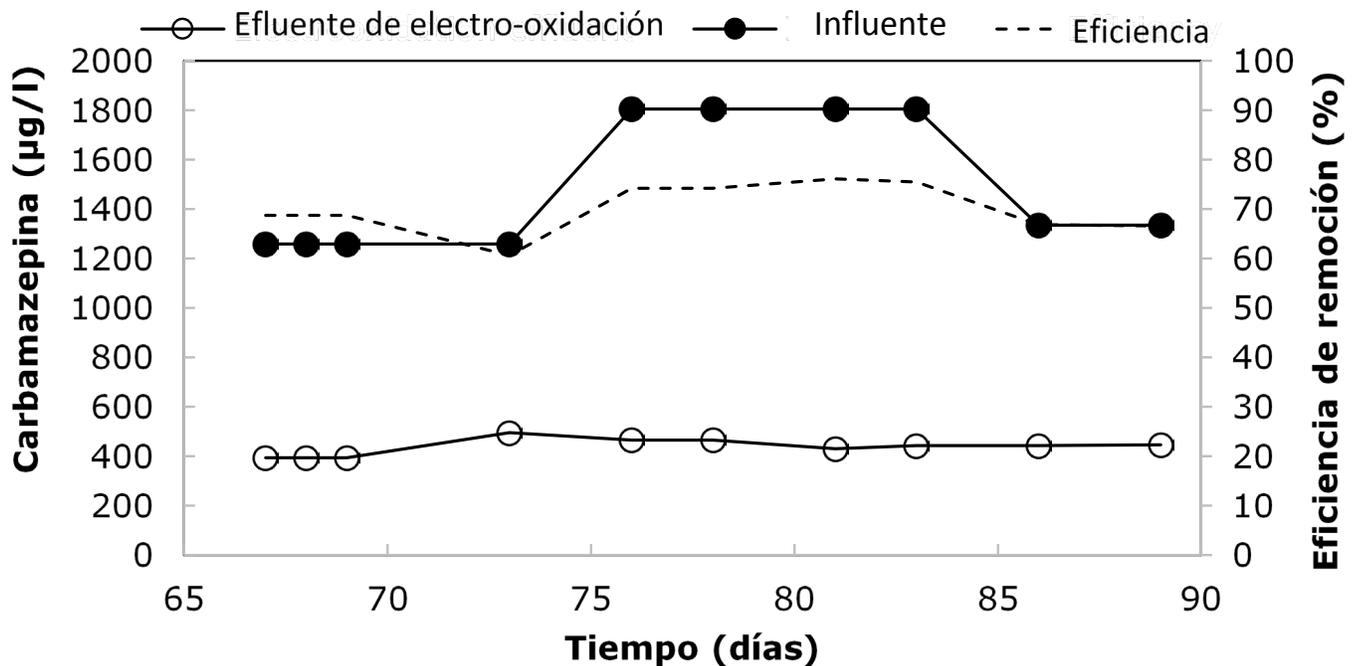


**Figure 4.** Degradación de CBZ con tres diferentes relaciones A/V.

Los resultados se analizaron mediante un análisis de varianza y una prueba de comparación de medias mediante el método de Tukey ( $P = 0.05$ ). A partir de los 40 minutos, las relaciones A/V de los tres grupos comenzaron a diferir significativamente (ANOVA  $P = 0.0086$ ). Durante el experimento, los tratamientos de 14.4 y 21.6  $\text{m}^2/\text{m}^3$  no difirieron estadísticamente, excepto en el min 40 ( $P = 0.0088$ ). Así, se eligió un A/V de 14.4  $\text{m}^2/\text{m}^3$  para llevar a cabo el proceso de OE en este estudio.

## Electro-oxidación como pretratamiento

La concentración inicial en el ARH enriquecida con CBZ fue de entre 1 250 y 1 800  $\mu\text{g}/\text{l}$ , con un valor medio de  $1\,491 \pm 256 \mu\text{g}/\text{l}$  (Figura 5). Esta RH fue tratada por primera vez por EO utilizando un electrodo anódico de  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ , 1.0 A ( $13.88 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) y un tiempo de reacción de 60 min.



**Figura 5.** Electro-oxidación de agua residual de hospital (ARH) enriquecida con carbamazepina (CBZ).

En estas condiciones, la EO tuvo una eficiencia de eliminación promedio de CBZ de 70.0 %, con una desviación estándar de 4.6 % (Figura 5), que está de acuerdo con la degradación de CBZ reportada anteriormente en procesos de EO utilizando AR sintéticas. Por ejemplo, Komtchou, Dirany, Drogui y Bermond (2015) alcanzaron el  $73.2 \pm 0.31$  % con un ánodo BDD y las siguientes condiciones experimentales: 120 min de tratamiento 0.2 A ( $1.8 \text{ mA/cm}^2$ ); concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0.25 mM, pH inicial de 3.0; concentración inicial de CBZ de 12 000  $\mu\text{g/l}$ . Ouarda *et al.* (2018), cuando aplicaron la EO como pretratamiento para la

eliminación de CBZ y venlafaxina, obtuvieron 50 y 66 % de eficiencia, respectivamente.

Del mismo modo, en un proceso de EO, Gurung, Ncibi, Shestakova, & Sillanpää (2018) alcanzaron una eliminación de CBZ del 75.5 % de una fuente de aguas residuales con picos (20 000 µg/l), con un ánodo Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> después de 8 h de electrólisis, 9 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente, pH 6, temperatura de 30 °C y utilizando 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> como electrolito de soporte. Como se puede ver en estas referencias, no se superó el 75 % de eficiencia. Esto podría deberse a limitaciones en el proceso que se han reportado previamente, como reacciones parasitarias en las que el •OH evoluciona a O<sub>2</sub> y deja de oxidar las moléculas recalcitrantes (Hmani, Samet, & Abdelhédi, 2012) o la pasivación de electrodos (Zhu *et al.*, 2010), o el tipo y la cantidad de electrolito de soporte en el ARH sintética. En cuanto al proceso de oxidación de CBZ durante la EO, existen dos mecanismos bien documentados para la degradación de contaminantes orgánicos en un sistema de EO: la oxidación directa y la oxidación indirecta. La oxidación directa tiene lugar en la superficie del ánodo por transferencia directa de electrones de radicales hidroxilo fisioadsorbidos (•OH) formados por la oxidación anódica del agua en la superficie del electrodo (Comninellis & Chen, 2010). La oxidación indirecta ocurre en la matriz líquida donde las especies iónicas como cloruros, sulfatos y carbonatos pueden oxidarse para generar oxidantes intermedios en la solución que oxidan las moléculas orgánicas (Drogui, Blais, & Mercier, 2007). La oxidación directa se ve favorecida con tipos de electrodos "no activos", como los utilizados en este estudio. Sin embargo, y debido a la presencia natural de cloruros en ARH, también se produce la oxidación indirecta. Al respecto, Liu, Hu y

Lo (2019) evaluaron la eliminación de tres fármacos que contenían aminas en aguas residuales sintéticas (simulando un ARH) y encontraron que si se utiliza un soporte electrolítico de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se eliminaba del 59.2 al 71.4 % de los fármacos. Mientras que cuando se utilizó un soporte electrolítico de  $\text{NaCl}$ , que favorece una mayor oxidación indirecta, se lograron eficiencias del 75.8 al 99.6 %. Este aumento está relacionado con la sinergia entre los radicales hidroxilo (oxidación directa) y el cloro activo (oxidación indirecta), siendo la oxidación directa el principal mecanismo de eliminación de fármacos; pero la oxidación indirecta aumentó de forma considerable la eficiencia de eliminación. Esto también fue reportado por Romero-Soto *et al.* (2018), quienes encontraron una eliminación de un antibiótico (cloranfenicol) del 76 % en 12 min con oxidación directa ( $\bullet\text{OH}$ ) y un 24 % adicional debido a la oxidación indirecta. Por lo tanto, teniendo en cuenta que las ARH utilizadas en este estudio tenían una concentración total de cloruro de  $0.08 \pm 0.01$  mg/l y una concentración de cloruro libre de  $0.065 \pm 0.005$  mg/l (Tabla 2), y una conductividad eléctrica de entre  $1\,494 \pm 62$  y  $2\,559 \pm 27$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ , se espera que se produzcan procesos de oxidación directa e indirecta.

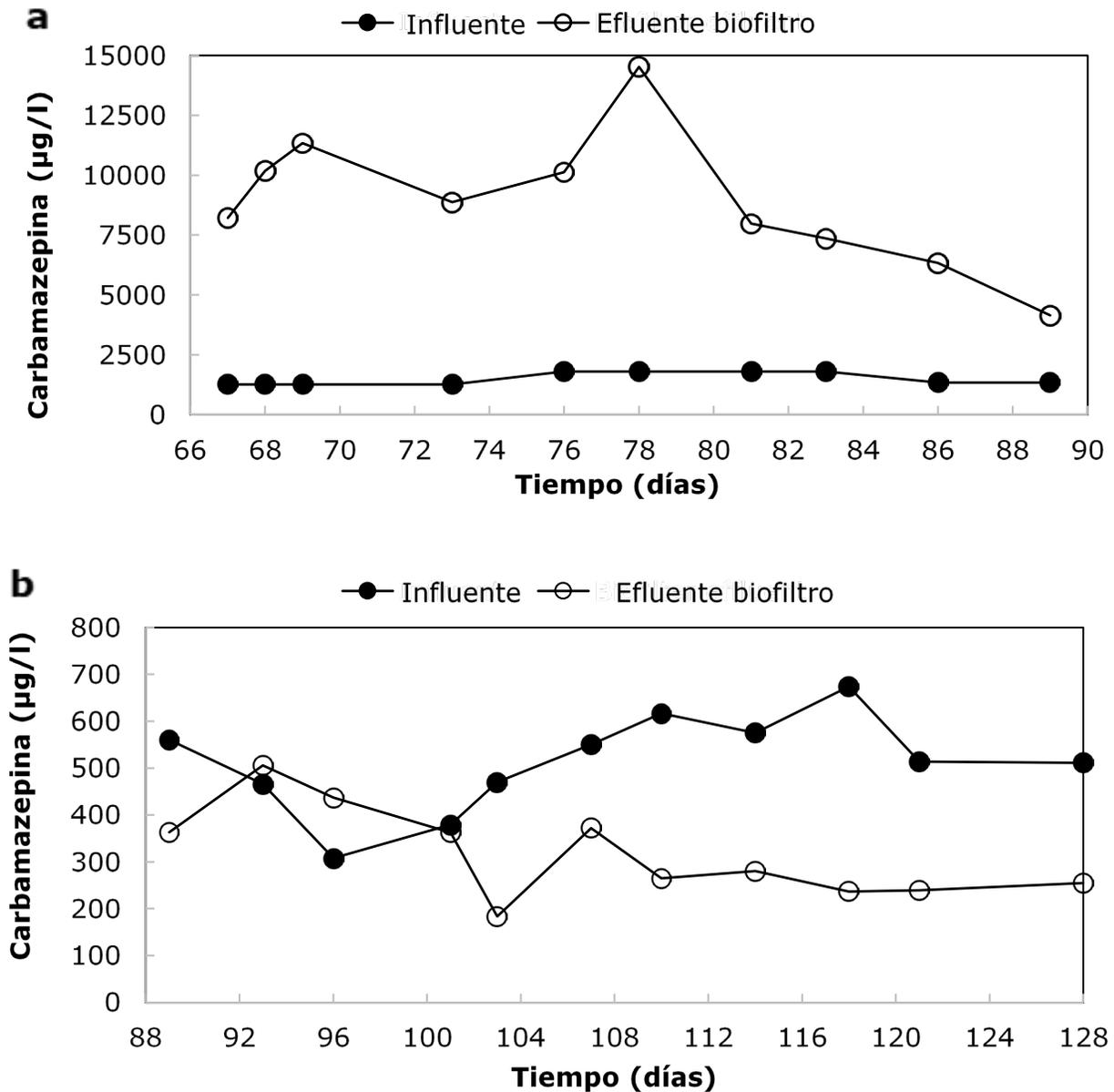
En la degradación de fármacos, la eliminación del compuesto original conlleva una serie de transformaciones en subproductos. En el caso de CBZ, el principal subproducto de transformación es 10,11-EpoxyCBZ (EP-CBZ). Las transformaciones posteriores incluyen la formación de acridina-9-carbaldehído y acridona, que eventualmente continúan su degradación hasta la ruptura de anillos, alcanzando compuestos más simples y su mineralización (García-Espinoza *et al.*, 2018; Mir-Tutusaus *et al.*, 2021). Sin embargo, la mineralización de subproductos requiere largos tiempos de electrólisis y requiere mucha

más energía (Oller, Malato, & Sánchez-Pérez, 2011), lo cual indica que una parte importante de esa eliminación de CBZ del 70 %, medida en el presente estudio, debe transformarse en subproductos que tienen propiedades físicas y químicas diferentes a las del compuesto original, por lo que la adsorción y la toxicidad también diferirán. Por ejemplo, el metabolito principal de CBZ, EP-CBZ, es significativamente más tóxico que su compuesto padre CBZ de acuerdo con Heye *et al.* (2016) y tiene una capacidad de adsorción reducida (Malvar *et al.*, 2020). Por lo tanto, un proceso biológico debe tratar el CBZ y los subproductos restantes; sin embargo, estos últimos se dejaron fuera del alcance del presente estudio. Esto tiene una serie de implicaciones a considerar, entre las principales se encuentran las siguientes: 1) el proceso biológico a aplicar debe ser resistente a los subproductos tóxicos que se generan, probablemente los microorganismos del proceso biológico requieran un periodo de aclimatación para poder eliminar o biotransformar estos subproductos; 2) determinar qué subproductos se pueden formar requiere mucho trabajo para cada molécula, por lo que una forma indirecta de seguir la mineralización o transformación de los subproductos en compuestos más simples y menos dañinos es a través de la toxicidad y el análisis de carbono orgánico total (TOC).

## Biofiltración

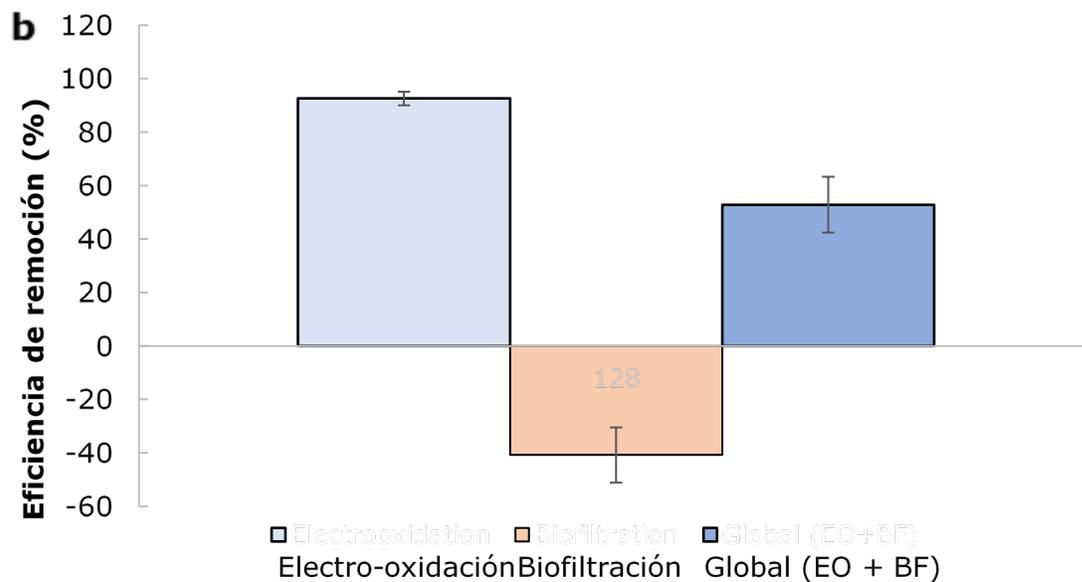
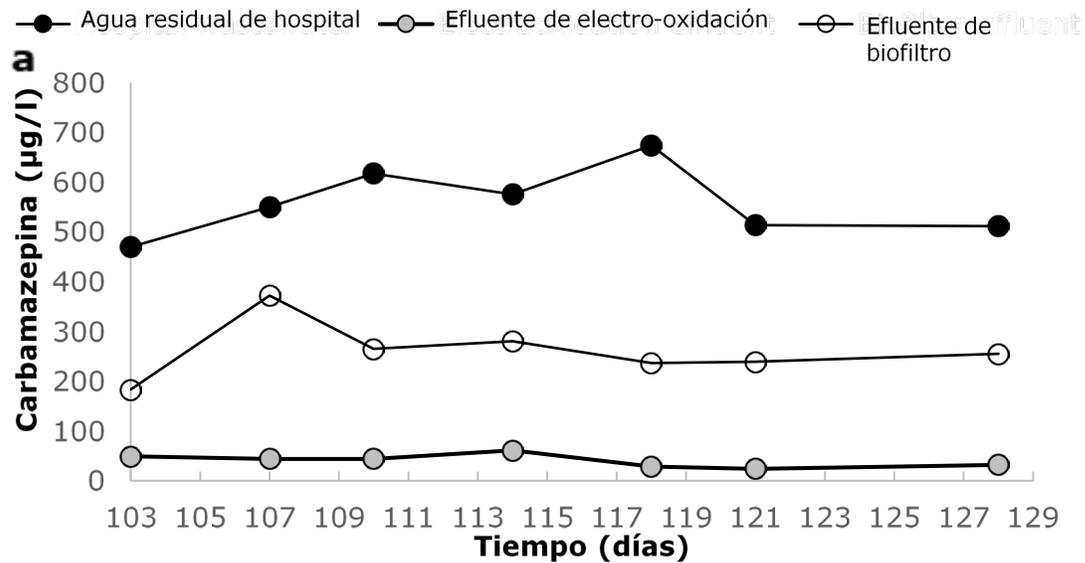
En esta etapa, la misma unidad de biofiltro previamente alimentada con ARH cruda y enriquecida con CBZ (10 000  $\mu\text{g/l}$ ) se alimentó ahora con el efluente EO que contiene una concentración promedio de  $437 \pm 33 \mu\text{g/l}$

de CBZ. Al disminuir la concentración del influente en el BF (ARH pretratada por EO), se esperaba la desorción de la CBZ acumulada en el biofiltro. Para acelerar este proceso, inicialmente la CHS se incrementó de 0.2030 a 0.4060 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d. Después de 11 días de operación, el efluente del biofiltro alcanzó una concentración máxima de CBZ de 14 450 µg/l; luego la desorción disminuyó y alcanzó 4 142 µg/l de concentración residual de CBZ después del día 89 (Figura 6a). A partir del día 89, la velocidad de filtración del efluente EO en la unidad biofiltro se redujo de manera significativa, aplicando de nuevo un CHS de 0.2030 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d. En estas condiciones, la desorción disminuyó de forma drástica mostrando por primera vez un efluente con una concentración de CBZ (360 µg/l) que evidenciaba remoción. A esta etapa siguió un periodo pequeño de un proceso de adsorción/desorción entre los días 89 y 103 del periodo de operación. A partir del día 110, el sistema global (EO + BF) mostró un estado estacionario para la eficiencia de eliminación de CBZ (Figura 6b).



**Figura 6.** Concentración de carbamazepina a la salida de los procesos de electro-oxidación y biofiltración: a) con una carga hidráulica superficial (CHS) de  $0.4060 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ , y b) con una CHS de  $0.2030 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ .

En este periodo, la concentración media del ARH fue de  $1\,830 \pm 235$   $\mu\text{g CBZ/l}$ . La concentración en el efluente EO fue de  $139 \pm 45$   $\mu\text{g CBZ}$   $\mu\text{g/l}$ , y el efluente del BF fue de  $853 \pm 203$   $\mu\text{g CBZ}$   $\mu\text{g/l}$  (Figura 7a). Esto significa que hubo una eficiencia de eliminación del 92 % en la EO. Luego se observó una eficiencia de eliminación negativa de -39 % en el biofiltro, dando una eficiencia de eliminación global final del 53 % (Figura 7b), igual a un valor promedio de 976 CBZ  $\mu\text{g/l}$  eliminados. Esto indicó que, en términos de la eficiencia de eliminación global, el sistema EO + BF aumentó en un 40 % la eficiencia de eliminación en el BF solo, ya que pasó del 17 al 53 % sin y con pretratamiento por EO, respectivamente.



**Figura 7.** a) Concentración de carbamazepina en el ARH cruda, el efluente EO y el efluente del biofiltro; b) eficiencia de eliminación de carbamazepina en el proceso de OE, proceso de biofiltración y eficiencia de eliminación global.

Vale la pena señalar que la eliminación de CBZ en términos de concentración ( $976 \pm 203 \mu\text{g/l}$ ) lograda en este periodo es mayor que la concentración en la mayoría de las concentraciones reportadas para ARH y ARM, que están entre 0.1 y  $5.68 \mu\text{g/l}$ , e incluso es similar a la concentración en algunas ARF (Tabla 1).

Aunque la mejora de la eliminación global de CBZ fue de casi el 40 %, al incluir un proceso de EO como pretratamiento, la eficiencia en el biofiltro disminuyó, porque depende del fenómeno de adsorción-desorción del CBZ, que fue dinámico en el biofiltro después de que el medio filtrante se saturó, y la eficiencia de eliminación final fue impulsada principalmente por la CHS y la concentración de CBZ del influente, lo que causó eficiencias negativas.

La capacidad de adsorción de los medios de empaque es el resultado de unos pocos mecanismos de adsorción que pueden ocurrir de forma simultánea entre el material de empaque y la carbamazepina, incluidos los enlaces pi-pi, las interacciones hidrofóbicas y los enlaces de hidrógeno (Aghababaei, Azargohar, Dalai, Soltan, & Niu, 2021). Parece que una vez que la superficie del medio de empaque ha formado una sola capa por los enlaces de hidrógeno, se pueden formar múltiples capas debido al apilamiento de moléculas CBZ por interacción pi-pi, como lo propone Bizi (2019). Las interacciones pi-pi son enlaces relativamente débiles (Muguruma, 2018), que pueden romperse con facilidad debido a las fuerzas de cruce, como los cambios en la carga hidráulica y modificaciones en la concentración y el pH. Además, el comportamiento multicapa también está bien soportado por el modelo de Freunlich y el modelo SIPS

(una combinación de los modelos de Freunlich y Langmuir), a lo que se ajustó la adsorción de CBZ en el biofiltro. Este es un comportamiento que se ha observado en varios adsorbentes para CBZ (Décima *et al.*, 2021). Por lo tanto, en las condiciones que se dan en los sistemas de tratamiento a escala real, donde la composición o concentración de CBZ es variable, así como el pH e incluso el caudal y por lo tanto la carga hidráulica, se pueden generar las condiciones para que las multicapas de CBZ se desorban fácilmente.

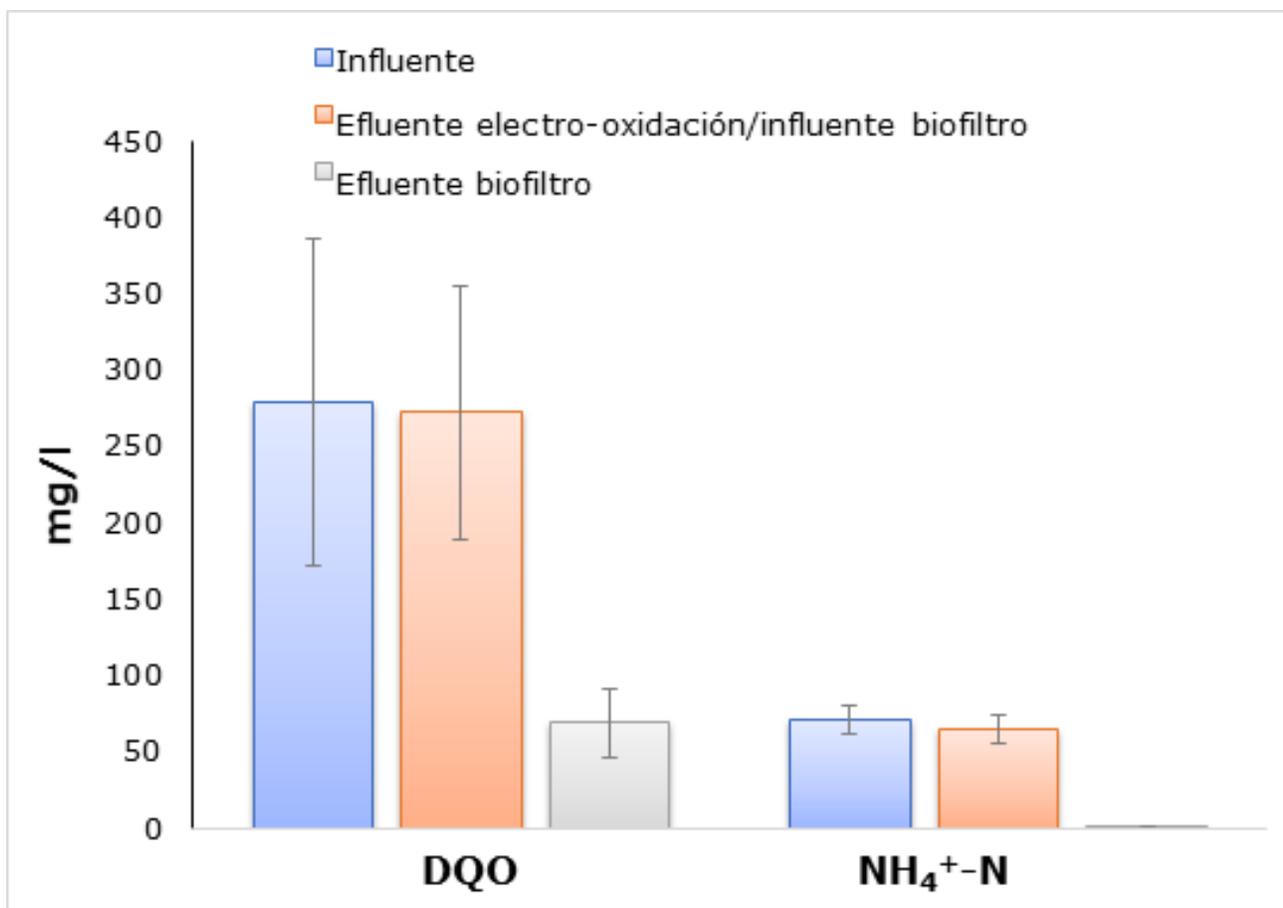
Los resultados observados en este trabajo sobre la desorción de CBZ están más en concordancia con los de autores como Ouarda *et al.* (2018) y Dalahmeh *et al.* (2018), que informaron un fenómeno de desorción durante el tratamiento en un proceso biológico de un efluente pretratado por EO, que con los reportados por Rodríguez-Nava *et al.* (2016), quienes reportaron una eliminación parcial (50 %) de productos farmacéuticos (otros que carbamazepina) por EO como pretratamiento y la eliminación del 100 % mediante el tratamiento del efluente de EO por un proceso biológico de lodos activados.

De acuerdo con estos resultados, sería importante evaluar un sistema híbrido donde la OE es una etapa posterior al tratamiento biológico, para evitar problemas de desorción. En tal sentido, Ouarda *et al.* (2018) encontraron que al usar un MBR, la eliminación de CBZ y venlafaxina es muy limitada (< 10 %), pero al someter el efluente biológicamente pretratado a EO, fue posible eliminar el 100 % de los EPs en 40 min y con 0.5 A (Nb/BDD).

## Eliminación de macrocontaminantes mediante el proceso híbrido (electro-oxidación seguida de biofiltración)

En cuanto a los macrocontaminantes (DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), el sistema combinado (EO + biofiltro) mostró los siguientes resultados: el proceso de EO no eliminó de modo significativo la DQO y el  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Las eficiencias de remoción entre los días 67 y 128 de operación fueron de 2.5 y 16.9 %, respectivamente (Figura 8). Se esperaba una pobre eficiencia de eliminación de DQO, y eso se puede atribuir a los compuestos orgánicos refractarios presentes en ARH que se transforman en parte en moléculas orgánicas menos complejas y más biodegradables que aún se miden como DQO. Durante la eliminación parcial de la DQO en el proceso electroquímico, la biodegradabilidad del efluente a menudo se mejora, lo que permite que un paso biológico posterior se desempeñe mejor. Por ejemplo, Wang, Hou, Zhang, Qi y Wang (2015) encontraron un 48 % de eficiencia de eliminación de DQO en 45 min de electrólisis, aplicando  $75 \text{ mA/cm}^2$ ; pero la  $\text{DBO}_5$  tuvo una eliminación negativa del 64 %, lo que mejoró el valor de  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0.05 a 0.27. Desafortunadamente, en esta investigación no se midió la  $\text{DBO}_5$ , por lo que no fue posible verificar que aumentara después de la EO. Sin embargo, se esperaba que el CBZ y otras moléculas recalcitrantes se transformaran. Por lo común, para mineralizar la DQO con EO como único proceso de tratamiento, se requiere un mayor tiempo de electrólisis y una mayor intensidad de corriente. Por ejemplo, Ghimire *et al.* (2019) eliminaron el 97.6 % de DQO de las aguas residuales domésticas con un experimento de siete horas a 5 V (ánodo Pt) y alcanzó el 10 % de eliminación de DQO con 0.6 V. Martínez-Huitle, Dos-Santos, De-Araújo y Panizza (2012) encontraron

una eliminación del 100 % de DQO en 15 h para efluentes de colorantes utilizando un ánodo BDD, pH 10, 0.25 M HClO<sub>4</sub> y 40 mA/cm<sup>2</sup>. Sin embargo, se han obtenido resultados menos efectivos, por ejemplo, Can (2014) alcanzó un 64.7 % de eliminación de DQO en 6 h de aguas residuales de la industria frutícola con una DQO inicial de 20 713 mg/l.



**Figura 8.** Eliminación de materia orgánica y nitrógeno amoniacal en el sistema global (EO + biofiltro).

Sin embargo, la transformación de sustancias recalcitrantes y una eliminación parcial de DQO y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  en un proceso de OE es benéfico previo a un proceso biológico, de modo que este último pueda continuar la biodegradación de materia orgánica y nutrientes, y así evitar el desperdicio innecesario de productos químicos y energía (Mantzavinos & Psillakis, 2004; Oller *et al.*, 2011). En este estudio, después de la EO, el proceso de biofiltración eliminó un promedio de 73.4 % de DQO y 98.8 % para  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , lo que da una eficiencia de eliminación global (EO + biofiltro) de macrocontaminantes desde el día 67 hasta el día 128 de operación de  $72 \pm 13$  % de DQO y  $98.90 \pm 0.7$  % de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Estos resultados demuestran el beneficio de aplicar un sistema híbrido para la eliminación de contaminantes emergentes y macrocontaminantes, en lugar de un solo proceso biológico o de oxidación avanzada.

## Conclusiones

Una concentración de carbamazepina de 10 000  $\mu\text{g/l}$  no afectó el rendimiento de un biofiltro, empaquetado con astillas de madera de mezquite y roca volcánica en la eliminación de macrocontaminantes al tratar las aguas residuales hospitalarias (ARH) debido a la aclimatación de microorganismos y a las características del lecho filtrante que protege a la comunidad microbiana.

El lecho filtrante mixto utilizado en este estudio (70 % tezontle, 30 % astillas de madera de mezquite, V:V) mostró una capacidad de adsorción para carbamazepina de 19.84  $\mu\text{g/g}$ .

El biofiltro empacado con mezquite y roca volcánica, y alimentado con ARH real (con 10 000  $\mu\text{g}$  CBZ/l) presentó una eficiencia de eliminación de carbamazepina relacionada con la biotransformación de  $17.2 \pm 7.4 \%$ , equivalente a  $1\,551 \pm 664 \mu\text{g}$  CBZ/l de concentración. Esto es mayor que la concentración en la mayoría de los reportes para efluentes de ARH, ARM y ARF, que están entre 0.1 y 890  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

El tratamiento híbrido mediante electro-oxidación, seguido de biofiltración alimentada con ARH real (enriquecida con 1 000  $\mu\text{g}$  CBZ/l), mejoró la eliminación de carbamazepina, alcanzando hasta un  $53 \pm 5 \%$ , y también mejoró la eliminación de materia orgánica y nitrógeno amoniacal alcanzando un  $72 \pm 13 \%$  y un  $99 \%$ , respectivamente. Sin embargo, el proceso de biofiltración presentó un fenómeno de desorción influenciado por cambios en la concentración y la velocidad de filtración, lo que llevó a eficiencias de eliminación negativas en el proceso biológico.

Se recomienda evaluar un sistema híbrido que aplique la electro-oxidación como postratamiento después de la biofiltración para mejorar la eliminación de CBZ, evitando el proceso de desorción causado por cambios en la concentración inicial de CBZ del efluente utilizado para alimentar la unidad de biofiltración y/o debido a cambios en la CHS.

Una consideración muy importante es el hecho de que se generarán varios metabolitos durante la degradación de CBZ. Dado que los subproductos pueden ser difíciles de medir y monitorear, las pruebas de toxicidad o el análisis COT pueden ayudar a garantizar que el tratamiento proporcione un efluente seguro para organismos con diferentes niveles de complejidad trófica. Se deben hacer esfuerzos en esta dirección no sólo con CBZ sino con cualquier contaminante emergente.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran que no tienen conflicto de intereses.

## Agradecimientos

Este estudio fue financiado por el Instituto Politécnico Nacional (SIP 20171847; 20170184 SIP; SIP 20180337) Asimismo, Javier Navarro Franco fue apoyado con una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt). También agradecemos el apoyo del Instituto de Investigaciones Científicas y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Juárez, estado de Durango, México.

## Referencias

- Aghababaei, A., Azargohar, R., Dalai, A. K., Soltan, J., & Niu, C. H. (2021). Effective adsorption of carbamazepine from water by adsorbents developed from flax shives and oat hulls: Key factors and characterization. *Industrial Crops and Products*, 170. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113721
- Al-Qaim, F. F., Mussa, Z. H., Yuzir, A., Abdullah, M. P., & Othman, M. R. (2018). Full factorial experimental design for carbamazepine removal using electrochemical process: A case study of scheming the pathway degradation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(8), 1721–1731. DOI: 10.21577/0103-5053.20180047

- APHA, American Public Health Association. (1991). Standard methods for the examination of water and wastewater (11th ed.). *American Journal of Public Health and the Nations Health*, 51(6), 940. DOI: 10.2105/AJPH.51.6.940-a
- Aubertheau, E., Stalder, T., Mondamert, L., Ploy, M. C., Dagot, C., & Labanowski, J. (2017). Impact of wastewater treatment plant discharge on the contamination of river biofilms by pharmaceuticals and antibiotic resistance. *Science of the Total Environment*, 579, 1387-1398. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.136
- Azuma, T., Arima, N., Tsukada, A., Hiram, S., Matsuoka, R., Moriwake, R., Ishiuchi, H., Inoyama, T., Teranishi, Y., Yamaoka, M., Mino, Y., Hayashi, T., Fujita, Y., & Masada, M. (2016). Detection of pharmaceuticals and phytochemicals together with their metabolites in hospital effluents in Japan, and their contribution to sewage treatment plant influents. *Science of the Total Environment*, 548-549, 189-197. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.157
- Barbosa-Ferreira, M., Souza, F. L., Muñoz-Morales, M., Sáez, C., Cañizares, P., Martínez-Huitle, C. A., & Rodrigo, M. A. (2020). Clopyralid degradation by AOPs enhanced with zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 392(January), 122282. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122282
- Bizi, M. (2019). Activated carbon and the principal mineral constituents of a natural soil in the presence of Carbamazepine. *Water (Switzerland)*, 11(11). DOI: 10.3390/w11112290

- Calderón, A., Meraz, M., & Tomasini, A. (2019). Pharmaceuticals present in urban and hospital wastewaters in Mexico City. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 41(2), 105-112. DOI: 10.3103/s1063455x19020073
- Can, O. T. (2014). COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 65-73. DOI: 10.1080/19443994.2013.781545
- Carraro, E., Bonetta, S., & Bonetta, S. (2017). Hospital wastewater: Existing regulations and current trends in management. In: Verlicchi, P. (ed.). *Hospital wastewaters. The handbook of environmental chemistry*. Vol. 60. Springer, Cham. DOI: 10.1007/698\_2017\_10
- Carrillo-Parra, A., Hapla, F., Mai, C., & Garza-Ocañas, F. (2011). Durabilidad de la madera de *Prosopis laevigata* y efecto de sus extractos en hongos que degradan la madera. *Madera y Bosques*, 17(1), 7-21. DOI: 10.21829/myb.2011.1711151
- Chettiar, M., & Watkinson, A. P. (1983). Anodic oxidation of phenolics found in coal conversion effluents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61(4), 568-574. DOI: 10.1002/cjce.5450610411
- Clara, M., Strenn, B., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38(4), 947-954. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.058

- Comninellis, C., & Chen, G. (eds.). (2010). *Electrochemistry for the Environment*. New York, USA: Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-0-387-68318-8
- Cunningham, V. L., Perino, C., D'Aco, V. J., Hartmann, A., & Bechter, R. (2010). Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 56(3), 343-351. DOI: 10.1016/j.yrtph.2009.10.006
- Dalahmeh, S., Ahrens, L., Gros, M., Wiberg, K., & Pell, M. (2018). Potential of biochar filters for onsite sewage treatment: Adsorption and biological degradation of pharmaceuticals in laboratory filters with active, inactive and no biofilm. *Science of the Total Environment*, 612, 192-201. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.178
- De-Almeida, C. A. A., Oliveira, M. S., Mallmann, C. A., & Martins, A. F. (2015). Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 17192-17201. DOI: 10.1007/s11356-015-4948-y
- Décima, M. A., Marzeddu, S., Barchiesi, M., Di Marcantonio, C., Chiavola, A., & Boni, M. R. (2021). A review on the removal of carbamazepine from aqueous solution by using activated carbon and biochar. *Sustainability (Switzerland)*, 13(21). DOI: 10.3390/su132111760
- Drogui, P., Blais, J., & Mercier, G. (2007). Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents on Engineering*, 1(3), 257-272. DOI: 10.2174/187221207782411629

- Dvory, N. Z., Livshitz, Y., Kuznetsov, M., Adar, E., Gasser, G., Pankratov, I., Lev, O., & Yakirevich, A. (2018). Caffeine vs. carbamazepine as indicators of wastewater pollution in a karst aquifer. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(12), 6371-6381. DOI: 10.5194/hess-22-6371-2018
- Dwivedi, K., Morone, A., Chakrabarti, T., & Pandey, R. A. (2018). Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3681-3689. DOI: 10.1016/j.jece.2016.12.054
- Dzionek, A., Wojcieszńska, D., & Guzik, U. (2016). Natural carriers in bioremediation: A review. *Electronic Journal of Biotechnology*, 23, 28-36. DOI: 10.1016/j.ejbt.2016.07.003
- Fontmorin, J. M., Siguié, J., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Soutrel, I., & Amrane, A. (2014). Combined electrochemical treatment/biological process for the removal of a commercial herbicide solution, U46D®. *Separation and Purification Technology*, 132, 704-711. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.06.024
- Freedman, D. E., Riley, S. M., Jones, Z. L., Rosenblum, J. S., Sharp, J. O., Spear, J. R., & Cath, T. Y. (2017). Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 18, 29-40. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.05.008

- García-Espinoza, J. D., Mijaylova-Nacheva, P., & Avilés-Flores, M. (2018). Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. *Chemosphere*, 192, 142-151. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.147
- García-Gómez, C., Drogui, P., Zaviska, F., Seyhi, B., Gortáres-Moroyoqui, P., Buelna, G., Neira-Sáenz, C., Estrada-Alvarado, M., & Ulloa-Mercado, R. G. (2014). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/BDD electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 732, 1-10. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.08.032
- García-Sánchez, L., Gutiérrez-Macías, T., & Estrada-Arriaga, E. B. (2019). Assessment of a *Ficus benjamina* wood chip-based aerated biofilter used for the removal of metformin and ciprofloxacin during domestic wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(6), 1870-1879. DOI: 10.1002/jctb.5962
- García-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48-67. DOI: 10.1016/j.psep.2017.09.014
- Garzón-Zúñiga, M. A., & Buelna, G. (2011). Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Water Science and Technology*, 64(5), 1169-1177. DOI: 10.2166/wst.2011.425

- Garzón-Zúñiga, M. A., Sandoval-Villasana, A. M., & Moeller-Chávez, G. E. (2011). Decolorization of the AO24 azo dye and reduction of toxicity and genotoxicity in trickling biofilters. *Water Environment Research*, 83(2), 107-115. DOI: 10.2175/106143010x12780288627977
- Garzón-Zúñiga, M., Lessard, P., Aubry, P., & Buelna, G. (2005). Nitrogen elimination mechanisms in an organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environmental Technology*, 26(4), 361-372. DOI: 10.1080/09593332608618552
- Garzón-Zúñiga, M. A., Vigueras-Cortés, J. M., Zamora-Acevedo, A. E. (2021). *Patente No. MX/a/2017/015629. Título No. 387824. Nombre: Biofiltro empacado con roca volcánica acondicionada con material orgánico para el tratamiento de aguas residuales*. Ciudad de México, México: Instituto Politécnico Nacional.
- Ghimire, U., Jang, M., Jung, S. P., Park, D., Park, S. J., Yu, H., & Oh, S. E. (2019). Electrochemical removal of ammonium nitrogen and cod of domestic wastewater using platinum coated titanium as an anode electrode. *Energies*, 12(5). DOI: 10.3390/en12050883
- Gurung, K., Ncibi, M. C., Shestakova, M., & Sillanpää, M. (2018). Removal of carbamazepine from MBR effluent by electrochemical oxidation (EO) using a Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 329-338. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.09.017
- Hai, F. I., Li, X., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. *Bioresource Technology*, 102(22), 10386-10390. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.019

- Heye, K., Becker, D., Lütke-Eversloh, C., Durmaz, V., Ternes, T. A., Oetken, M., & Oehlmann, J. (2016). Effects of carbamazepine and two of its metabolites on the non-biting midge *Chironomus riparius* in a sediment full life cycle toxicity test. *Water Research*, 98, 19-27. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.071
- Hmani, E., Samet, Y., & Abdelhédi, R. (2012). Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes. *Diamond and Related Materials*, 30, 1-8. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.08.003
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 45(3), 1165-1176. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.010
- Klančar, A., Trontelj, J., Kristl, A., Justin, M. Z., & Roškar, R. (2016). Levels of Pharmaceuticals in Slovene municipal and hospital wastewaters: A preliminary study. *Arhiv Za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 67(2), 106-115. DOI: 10.1515/aiht-2016-67-2727
- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Bermond, A. (2015). Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15), 11513-11525. DOI: 10.1007/s11356-015-4345-6
- Kumari, V., & Tripathi, A. K. (2019). Characterization of pharmaceuticals industrial effluent using GC-MS and FT-IR analyses and defining its toxicity. *Applied Water Science*, 9(8), 1-8. DOI: 10.1007/s13201-019-1064-z

- Lawrence, J. R., Swerhone, G. D. W., Wassenaar, L. I., & Neu, T. R. (2005). Effects of selected pharmaceuticals on riverine biofilm communities. *Canadian Journal of Microbiology*, 51(8), 655-669. DOI: 10.1139/w05-047
- Lema, J. M., & Martinez, S. S. (2017). *Innovative wastewater treatment & resource recovery technologies: Impacts on energy, economy and environment*. IWA Publishing. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=aNYoDwAAQBAJ>
- Lester, Y., Mamane, H., Zucker, I., & Avisar, D. (2013). Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. *Water Research*, 47(13), 4349-4356. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.059
- Li, S. W., & Lin, A. Y. C. (2015). Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. *Chemosphere*, 139, 190-196. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.010
- Liu, Y. J., Hu, C. Y., & Lo, S. L. (2019). Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 366(August 2018), 592-605. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.037
- Malvar, J. L., Santos, J. L., Martín, J., Aparicio, I., & Alonso, E. (2020). Approach to the dynamic of carbamazepine and its main metabolites in soil contamination through the reuse of wastewater and sewage sludge. *Molecules* (Basel, Switzerland), 25(22). DOI: 10.3390/molecules25225306

- Mantzavinos, D., & Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(5), 431-454. DOI: 10.1002/jctb.1020
- Martín-de-Vidales, M. J., Millán, M., Sáez, C., Pérez, J. F., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2015). Conductive diamond electrochemical oxidation of caffeine-intensified biologically treated urban wastewater. *Chemosphere*, 136, 281-288. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.077
- Martínez-Huitle, C. A., Dos-Santos, E. V., De-Araújo, D. M., & Panizza, M. (2012). Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674, 103-107. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.02.005
- Mazumder, S., Falkinham, J. O., Dietrich, A. M., & Puri, I. K. (2010). Role of hydrophobicity in bacterial adherence to carbon nanostructures and biofilm formation. *Biofouling*, 26(3), 333-339. DOI: 10.1080/08927010903531491
- McBean, E., Salsali, H., Bhatti, M., & Huang-Jeanne, J. (2018). Beta-blockers and antidepressants: Contributions to municipal wastewaters from hospitals and residential areas. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 2(3), 144-159. DOI: 10.26502/jesph.96120034

- Miao, X. S., & Metcalfe, C. D. (2003). Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(15), 3731-3738. DOI: 10.1021/ac030082k
- Mir-Tutusaus, J. A., Jaén-Gil, A., Barceló, D., Buttiglieri, G., Gonzalez-Olmos, R., Rodriguez-Mozaz, S., Caminal, G., & Sarrà, M. (2021). Prospects on coupling UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with activated sludge or a fungal treatment for the removal of pharmaceutically active compounds in real hospital wastewater. *Science of the Total Environment*, 773, 145374. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145374
- Muguruma, H. (2018). Biosensors: Enzyme immobilization chemistry. In: *Encyclopedia of interfacial chemistry: Surface science and electrochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13486-9
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141-4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

- Ouarda, Y., Tiwari, B., Azais, A., Vaudreuil, M. A., Ndiaye, S. D., Drogui, P., Tyagi, R. D., Sauvé, S., Desrosiers, M., Buelna, G., & Dubé, R. (2018). Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. *Chemosphere*, 193, 160-169. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.010
- Palo, P., Domínguez, J. R., González, T., Sánchez-Martin, J., & Cuerda-Correa, E. M. (2014). Feasibility of electrochemical degradation of pharmaceutical pollutants in different aqueous matrices: Optimization through design of experiments. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49(7), 843-850. DOI: 10.1080/10934529.2014.882652
- Punyapalakul, P., & Sitthisorn, T. (2010). Removal of ciprofloxacin and carbamazepine by adsorption on functionalized mesoporous silicates. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 69, 546-550.
- Rodríguez-Nava, O., Ramírez-Saad, H., Loera, O., & González, I. (2016). Evaluation of the simultaneous removal of recalcitrant drugs (bezafibrate, gemfibrozil, indomethacin and sulfamethoxazole) and biodegradable organic matter from synthetic wastewater by electro-oxidation coupled with a biological system. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(23), 2964-2974. DOI: 10.1080/09593330.2016.1172669

- Romero-Soto, I. C., Dia, O., Leyva-Soto, L. A., Drogui, P., Buelna, G., Díaz-Tenorio, L. M., Ulloa-Mercado, R. G., & Gortáres-Moroyoqui, P. (2018). Degradation of Chloramphenicol in synthetic and aquaculture wastewater using electrooxidation. *Journal of Environmental Quality*, 47(4), 805-811. DOI: 10.2134/jeq2017.12.0475
- Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S. A., & Ternes, T. A. (2005). Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336(1-3), 155-170. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.05.025
- Shama, S., & Iffat, N. (2016). *Role of the biofilms in wastewater treatment. Microbial biofilms. Importance and applications*. DOI: 10.5772/63499
- Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2019). Adsorption of pharmaceuticals from biologically treated municipal wastewater using paper mill sludge-based activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 13173-13184. DOI: 10.1007/s11356-019-04823-w
- Sosa-Hernández, D. B., Viguera-Cortés, J. M., & Garzón-Zúñiga, M. A. (2016). Mesquite wood chips (*Prosopis*) as filter media in a biofilter system for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 73(6), 1454-1462. DOI: 10.2166/wst.2015.595

- Sreejon, D., Nillohit-Mitra, R., Jing, W., Adnan, K., Tulip, C., & Madhumita, B. R. (2017). Micropollutants in wastewater: Fate and removal processes, physico-chemical wastewater treatment and resource recovery. In: *Physico-chemical wastewater treatment and resource recovery*. Vol. I (Issue tourism, p. 13). DOI: 10.5772/65644
- Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2023). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4a ed.). New York, USA: McGraw-Hill Education.
- Tejeda, A., Barrera, A., & Zurita, F. (2017a). Adsorption capacity of a volcanic rock -used in constructed wetlands- for carbamazepine removal, and its modification with biofilm growth. *Water* (Switzerland), 9(9). DOI: 10.3390/w9090721
- Tejeda, A., Torres-Bojorges, Á. X., & Zurita, F. (2017b). Carbamazepine removal in three pilot-scale hybrid wetlands planted with ornamental species. *Ecological Engineering*, 98, 410-417. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.04.012
- Thirugnanasambandham, K., & Ganesamoorthy, R. (2019). Dual treatment of milk processing industry wastewater using electro fenton process followed by anaerobic treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(12), 1-10. DOI: 10.1515/ijcre-2019-0074
- Tian, Y., Xia, X., Wang, J., Zhu, L., Wang, J., Zhang, F., & Ahmad, Z. (2019). Chronic toxicological effects of carbamazepine on daphnia magna straus: Effects on reproduction traits, body length, and intrinsic growth. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103(5), 723-728. DOI: 10.1007/s00128-019-02715-w

- Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la-Torre, G. E. (2021). Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. *Science of the Total Environment*, 757, 143875. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143875
- Tran, N. H., Urase, T., & Kusakabe, O. (2009). The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1051-1057. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.114
- Trellu, C., Ganzenko, O., Papirio, S., Pechaud, Y., Oturan, N., Huguenot, D., van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2016). Combination of anodic oxidation and biological treatment for the removal of phenanthrene and tween 80 from soil washing solution. *Chemical Engineering Journal*, 306, 588-596. DOI: 10.1016/j.cej.2016.07.108
- Tuson, H. H., & Weibel, D. B. (2013). Bacteria-surface interactions. *Soft Matter*, 9(18), 4368-4380. DOI: 10.1039/C3SM27705D.Bacteria-surface
- Vader, J. S., Van Ginkel, C. G., Sperling, F. M. G. M., De-Jong, J., De-Boer, W., De-Graaf, J. S., Van Der Most, M., & Stokman, P. G. W. (2000). Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 41(8), 1239-1243. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00556-1

- Valdés, M. E., Huerta, B., Wunderlin, D. A., Bistoni, M. A., Barceló, D., & Rodríguez-Mozaz, S. (2016). Bioaccumulation and bioconcentration of carbamazepine and other pharmaceuticals in fish under field and controlled laboratory experiments. Evidences of carbamazepine metabolization by fish. *Science of the Total Environment*, 557-558, 58-67. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.045
- Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2006). Analysis of pharmaceuticals in water by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 40(23), 7312-7320. DOI: 10.1021/es0613198
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2015). What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. *Science of the Total Environment*, 514, 467-491. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.020
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), 416-428. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005
- Wang, C. R., Hou, Z. F., Zhang, M. R., Qi, J., & Wang, J. (2015). Electrochemical oxidation using BDD anodes combined with biological aerated filter for biotreated coking wastewater treatment. *Journal of Chemistry*, 2015. DOI: 10.1155/2015/201350

- Wang, S., & Wang, J. (2018). Degradation of emerging contaminants by acclimated activated sludge. *Environmental Technology* (United Kingdom), 39(15), 1985-1993. DOI: 10.1080/09593330.2017.1345989
- Wunder, D. B., Bosscher, V. A., Cok, R. C., & Hozalski, R. M. (2011). Sorption of antibiotics to biofilm. *Water Research*, 45(6), 2270-2280. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.013
- Zamora-Acevedo, Á. E. (2016). *Evaluación de la eficiencia de un sistema de biofiltración con cama mixta de material orgánico e inorgánico para el tratamiento de aguas* (thesis Master's degree). Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México.
- Zhang, X., Song, Z., Hao-Ngo, H., Guo, W., Zhang, Z., Liu, Y., Zhang, D., & Long, Z. (2020). Impacts of typical pharmaceuticals and personal care products on the performance and microbial community of a sponge-based moving bed biofilm reactor. *Bioresource Technology*, 295(October 2019), 122298. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122298
- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.086
- Zhang, Y., Zhu, H., Szewzyk, U., Lübbecke, S., & Uwe Geissen, S. (2017). Removal of emerging organic contaminants with a pilot-scale biofilter packed with natural manganese oxides. *Chemical Engineering Journal*, 317, 454-460. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.095

Zhu, X., Ni, J., Wei, J., Xing, X., Li, H., & Jiang, Y. (2010). Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 493-498. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.062