



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“EVALUACIÓN DE UN SISTEMA HÍBRIDO FENTON-HUMEDAL SUBSUPERFICIAL PARA LA DEGRADACIÓN DEL METRONIDAZOL PRESENTE EN AGUA CONTAMINADA”

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:
DONOVAN RICARDO RAMIREZ CARRANZA
No. CONTROL:
1928D1241

DIRECTOR DE TESIS:
DR. CARLOS ALFONSO GARCIA IBARRA

CODIRECTOR DE TESIS:
DR. RICARDO BERISTAIN CARDOSO

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 15/Enero/2026
DEPI-3200-007/2026

DONOVAN RICARDO RAMÍREZ CARRANZA
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis Titulado: **"EVALUACIÓN DE UN SISTEMA FENTON-HUMEDAL SUBSUPERFICIAL PARA LA DEGRADACIÓN DEL METRONIDAZOL PRESENTE EN AGUA CONTAMINADA"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo Institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Educación, integridad y ciencia"


JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JSJ/mccl



2026
año de
Margarita
Maza



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149,
Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx
toluca.tecnm.mx



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

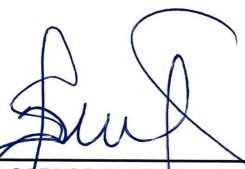
Meteppec, Edo. de México, 12/Diciembre/2025
DEPI-3200-690/2025

DR. JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

PRESENTE

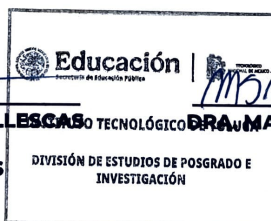
Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la Tesis denominada "EVALUACIÓN DE UN SISTEMA FENTON-HUMEDAL SUBSUPERFICIAL PARA LA DEGRADACIÓN DEL METRONIDAZOL PRESENTE EN AGUA CONTAMINADA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. DONOVAN RICARDO RAMÍREZ CARRANZA con número de control 1928D1241 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DR. CARLOS ALFONSO GARCÍA IBARRA
DIRECTOR DE TESIS


DR. RICARDO BERISTAIN CARDOSO
CODIRECTOR DE TESIS


DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS




DRA. MARIA SONIA MIREYA MARTÍNEZ
GALLEGOS
REVISORA DE TESIS


DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
REVISOR DE TESIS


DRA. GEHOVANA GONZÁLEZ BLANCO
REVISORA DE TESIS

ccp. Archivo
JSJ/mcc



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Dedicatoria

A mis padres y hermano, por su apoyo incondicional para poder concluir esta etapa tan importante en mi vida.

A mi esposa e hija, quienes representan mi más grande razón de superación, me ayudaron y apoyaron hasta lograr concluir este proceso.

A mi abuelito, que desde lo más alto me está viendo y puede apreciar la conclusión de esta etapa de mi vida.



Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), por el apoyo económico brindado durante los 8 semestres de estudios de doctorado. Esperando la satisfactoria continuidad de su importante labor en el fomento y desarrollo de la Ciencia y la Tecnología en beneficio de la superación de nuestro país, entrego esta tesis producto del esfuerzo de dicho organismo.

Al Tecnológico Nacional de México, por el proyecto aprobado con clave 9446.20-P, titulado “Degradación del metronidazol por el proceso Fenton”, por el financiamiento del proyecto de esta tesis.

A mi directora de tesis, Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda, investigadora del Instituto Tecnológico de Toluca, a mi codirector, al Dr. Ricardo Beristain Cardoso de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Lerma (UAM-L) y a mi comité tutorial por confiar en mi trabajo a lo largo del desarrollo de esta tesis, por sus consejos, enseñanzas y por la amistad otorgada. Al Dr. Carlos Alfonso García Ibarra, quien, ante el proceso de jubilación de la Doctora Macedo Miranda, se integra como director de tesis.

Resumen

El presente estudio evaluó el efecto del proceso Fenton como pretratamiento para la eliminación de Metronidazol (MNZ) acoplado a un sistema de fitorremediación utilizando *Scirpus lacustris* como macrófita. Se realizaron estudios donde se evaluaron ambos procesos de tratamiento por separado y determinar así, su potencial individual en la remoción del MNZ. Primeramente, se evaluó la degradación del MNZ utilizando el proceso Fenton con agitación en estudios por lotes. Cinco concentraciones iniciales de MNZ (0.5, 5, 10, 15 y 20 mg/L), tres concentraciones de Fe^{2+} (2.94, 5.88 y 11.76 μM), tres pH (3.5, 5 y 7) y una concentración de H_2O_2 de 29.4 μM fueron evaluados a un tiempo de reacción de 5 min. Las mejores condiciones experimentales para degradar 0.5 mg MNZ/L al 99% fueron 2.94 μM de Fe^{2+} y un pH de 3.5. El pH óptimo para la degradación del MNZ fue de 3.5, independientemente de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ evaluada. Por otro lado, se evaluó la degradación del MNZ en agua residual doméstica simulada con concentraciones altas y bajas de amonio, alcanzando eficiencias de degradación del MNZ inferiores al 40% y 63% respectivamente, en las cinco concentraciones de MNZ. Se utilizaron tres modelos cinéticos para estudiar los perfiles de degradación de MNZ, como el modelo cinético de primer orden, segundo orden y BMG (Behnajady-Modirshahla-Ghanbary). El modelo cinético de BMG fue el mejor modelo para describir la degradación de MNZ por el proceso Fenton. Los resultados experimentales en agua doméstica simulada mostraron una competencia de los radicales hidroxilos entre la DQO, amonio y MNZ, teniendo mayor afinidad por el MNZ. Posteriormente, se evaluó la remoción del MNZ en sistemas de fitorremediación utilizando la macrófita *Scirpus lacustris*, en las 5 concentraciones evaluadas mostró la capacidad de remover el MNZ en un periodo de 28 días, siendo de un 81-93%. El tratamiento Fenton-fitorremediación mejoró la remoción del contaminante emergente en un 15-20% en las concentraciones de 5 a 20 mg MNZ/L, con remociones de 94-99%. Se observó que el MNZ no presentó un efecto tóxico sobre el crecimiento de las macrófitas. Por último, el sistema de tratamiento híbrido Fenton-Humedal subsuperficial mostró una mejor capacidad de remoción

que el humedal subsuperficial con una concentración inicial de 5 mg MNZ/L y un TRH de 7 días, obteniendo eficiencias de 89 y 41% respectivamente. En ambos sistemas se obtuvieron eficiencias de remoción de la DQO cercanas al 90%. El tratamiento Fenton afectó la actividad nitrificante del humedal subsuperficial, disminuyendo las eficiencias de remoción de amonio de 70 a 53%. Finalmente, el sistema híbrido a mostrado tener la capacidad de remover de manera simultanea el MNZ, la DQO y el amonio de un agua residual doméstica simulada.

ABSTRACT

The present study evaluated the effect of the Fenton process as pretreatment for metronidazole (MNZ) removal coupled with a phytoremediation system using *Scirpus lacustris* as macrophyte. Studies were performed where both treatment processes were evaluated separately and their individual potential in MNZ removal was determined. Firstly, MNZ degradation was evaluated using the Fenton process with agitation in batch studies. Five initial concentrations of MNZ (0.5, 5, 10, 15 and 20 mg/L), three concentrations of Fe^{2+} (2.94, 5.88 and 11.76 μM), three pH (3.5, 5 and 7) and a H_2O_2 concentration of 29.4 μM was evaluated at a reaction time of 5 min. The best experimental conditions to degrade 0.5 mg MNZ/L to 99% were 2.94 μM of Fe^{2+} and a pH of 3.5. The optimal pH for MNZ degradation was 3.5, regardless of the molar ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ evaluated. On the other hand, MNZ degradation in simulated domestic wastewater with high and low ammonium concentrations was evaluated, reaching MNZ degradation efficiencies of less than 40% and 63% respectively, in the five MNZ concentrations. Three kinetic models were used to study MNZ degradation profiles, such as the first-order kinetic model, second-order and BMG (Behnajady-Modirshahla-Ghanbary). The BMG kinetic model was the best model to describe the degradation of MNZ by the Fenton process. Experimental results in simulated domestic water showed a competition of hydroxyl radicals between COD, ammonium and MNZ, having higher affinity for MNZ. Subsequently, MNZ removal was evaluated in phytoremediation systems using the macrophyte *Scirpus lacustris*, in the 5 concentrations evaluated showed the ability to remove MNZ within 28 days, being 81-93%. Fenton-phytoremediation treatment improved the removal of the emerging contaminant by 15-20% at concentrations of 5 to 20 mg MNZ/L, with removals of 94-99%. MNZ was found to have no toxic effect on macrophyte growth. Finally, the Fenton-Wetland subsurface hybrid treatment system showed better removal capacity than the subsurface wetland with an initial concentration of 5 mg MNZ/L and a 7-day HRT, getting efficiencies of 89% and 41% respectively. COD removal efficiencies of close to 90 per cent were achieved in both systems. Fenton treatment affected the nitrifying activity of the subsurface wetland,



reducing ammonium removal efficiencies from 70% to 53%. Finally, the hybrid system has shown the ability to simultaneously remove MNZ, COD and ammonium from a simulated domestic wastewater.

Índice

Resumen	iii
ABSTRACT	v
Relación de tablas	ix
Relación de figuras	xi
Introducción	1
1. Fundamentos	3
1.1. Aguas residuales	3
1.2. Composición de las aguas residuales	3
1.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	3
1.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	4
1.5. Presencia de contaminantes emergentes en aguas residuales	4
1.5.1. Metronidazol	5
1.5.2. Sistemas de tratamiento para la remoción del metronidazol presente en aguas residuales	8
1.6. Proceso de Oxidación Avanzada (POA)	8
1.6.1. Proceso Fenton	9
1.6.2. Ruta de degradación del metronidazol mediante radicales $\cdot\text{OH}$	9
1.7. Cinéticas químicas	11
1.7.1. Cinética de primer orden	11
1.7.2. Cinética de segundo orden	12
1.7.3. Modelo BMG (Behnajady, Modirshahla y Ghanbary)	12
1.8. Sistemas de fitodepuración	13
1.8.1. Humedales construidos	13
1.8.2. Humedal construido de flujo subsuperficial	14
1.8.3. Degradación de fármacos mediante humedales subsuperficiales	14
1.9. Implementación de procesos tipo Fenton y humedales artificiales en el tratamiento de fármacos presentes en agua contaminada	15
2. Metodología	20
2.1. Proceso Fenton	21
2.1.1. Estudios cinéticos del proceso Fenton en cultivos por lote	21

2.1.2. Estudios cinéticos con agua residual doméstica simulada en cultivos por lote.	22
2.2. Evaluación de la fitoremediación del MNZ	22
2.2.1. Fitoremediación del MNZ con <i>Scirpus lacustris</i>	22
2.3. Evaluación del sistema híbrido en continuo	23
2.4. Técnicas analíticas	25
3. Resultados.....	26
3.1. Efecto de la concentración de Fe (II) y MNZ en la degradación del metronidazol en cultivos por lote	26
3.2. Efecto del pH en la degradación del metronidazol en cultivos por lote	32
3.3. Evaluación de la degradación del MNZ presente en un agua residual doméstica simulada, en cultivos por lote.	34
3.3.1. Estudios control	34
3.3.2. Degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada que contiene una concentración alta de amonio	36
3.3.3. Degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada que contiene una concentración baja de amonio	39
3.4. Evaluación en la fitoremediación del MNZ mediante <i>Scirpus lacustris</i> sin y con pretratamiento Fenton	43
3.4.1. Fitoremediación del metronidazol	43
3.4.2. Fitoremediación del MNZ mediante <i>Scirpus lacustris</i> con pretratamiento Fenton	48
3.4.3. Tolerancia de <i>Scirpus lacustris</i> al metronidazol	52
3.5. Evaluación en la remoción del MNZ presente en un agua residual doméstica simulada mediante un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial	57
3.5.1. Fitoremediación del MNZ mediante un humedal subsuperficial.....	57
3.5.2. Remoción de MNZ mediante un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial.....	59
Conclusiones	67
Aportaciones	69
Fuentes consultadas	71

Relación de tablas

Tabla 1.5.1.1. Propiedades físicas y químicas del MNZ.	7
Tabla 3.1.1. Tasas de degradación volumétrica en cultivos en lotes (* mg MNZ/L-min).	29
Tabla 3.1.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ.....	31
Tabla 3.3.1.1. Concentraciones iniciales y eficiencias de degradación de la DQO y NH_4^+ , en un tiempo de reacción de 5 minutos.	34
Tabla 3.3.1.2. Concentraciones iniciales y eficiencias de degradación de DQO y NH_4^+ , en un tiempo de reacción de 5 minutos.	35
Tabla 3.3.2.1. Eficiencias de degradación del MNZ, DQO y NH_4^+ del agua residual doméstica simulada con una concentración inicial de NH_4^+ de 186 mg/L.	37
Tabla 3.3.2.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ presente en agua residual doméstica simulada.	37
Tabla 3.3.2.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG.	38
Tabla 3.3.3.1. Eficiencias de degradación del MNZ, DQO y NH_4^+ del agua residual doméstica simulada con una concentración inicial de NH_4^+ de 55 mg/L.	41
Tabla 3.3.3.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ presente en un agua doméstica simulada.....	41
Tabla 3.3.3.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG	42
Tabla 3.4.1.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la remoción del MNZ mediante fitoremediación.	46
Tabla 3.4.1.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG. Fitoremediación.....	47
Tabla 3.4.2.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la remoción del MNZ mediante Fenton- Fitoremediación.....	50



Tabla 3.4.2.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG. Fenton-Fitoremediación	51
Tabla 3.4.3.1. Peso húmedo y seco, inicial y final, y tasa de crecimiento relativa (TCR) de <i>Scirpus lacustris</i> expuestas a MNZ.	55
Tabla 3.4.3.2. Peso húmedo y seco, inicial y final, y tasa de crecimiento relativa (TCR) de <i>Scirpus lacustris</i> expuestas a MNZ pretratado con Fenton.	55
Tabla 3.5.1.1. Concentración inicial y final, tasa de carga y descarga y eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ . Humedal subsuperficial.	57
Tabla 3.5.2.1. Concentración inicial y final, tasa de carga y descarga y eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ . Sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial.	60

Relación de figuras

Figura 1.5.1.1. Estructura química y diagrama de especiación de MNZ en solución acuosa en función del pH de la solución.	7
Figura 1.6.2.1. Ruta propuesta en la degradación del MNZ	10
Figura 1.9.1. Estudio comparativo en la degradación de fármacos por procesos tipo Fenton y humedales construidos.....	15
Figura 3.1.1. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios por lotes. A) 0.5 mg MNZ/L; B) 5 mg MNZ/L.....	27
Figura 3.1.2. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios por lotes. A) 10 mg MNZ/L; B) 15 mg MNZ/L.....	28
Figura 3.1.3. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios en lotes. 20 mg MNZ/L.	29
Figura 3.1.4. Gráficos de superficie (A) e interacción (B) para la degradación de MNZ a las diferentes concentraciones de Fe^{2+} y MNZ evaluadas en los cultivos por lotes.	30
Figura 3.1.5. Previsión de la concentración de MNZ por el modelo BMG. 2.94 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 y concentración de MNZ de 0.5 a 20 mg/L.	31
Figura 3.2.1. Eficiencia de degradación del MNZ a diferentes relaciones molares (MR) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en función del pH. MR 0.10 (2.94 μM $\text{Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M}$ H_2O_2 y 0.5 mg MNZ/L); MR 0.40 (11.76 μM $\text{Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M}$ H_2O_2 y 5 mg MNZ/L); MR 0.20 (5.88 μM $\text{Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M}$ H_2O_2 y 10 mg MNZ/L).....	33
Figura 3.3.2.1. Perfiles de degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada en estudios por lote. Condiciones iniciales: 0.5 mg MNZ/L, 2.94 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 5 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 10 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 15 mg MNZ/L, 2.94 μM de Fe^{2+} , 11.76 μM de H_2O_2 ; 20 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ..	36
Figura 3.3.2.2. Comportamiento del modelo cinético BMG a las diferentes concentraciones iniciales de MNZ. Exper: experimental; Model: modelo.....	38
Figura 3.3.3.1. Perfiles de degradación del metronidazol presente en el agua simulada en estudios en lote. Condiciones iniciales: 0.5 mg MNZ/L, 2.94 μM de	

Fe²⁺, 29.4 µM de H₂O₂; 5 mg MNZ/L, 11.76 µM de Fe²⁺, 29.4 µM de H₂O₂; 10 mg MNZ/L, 11.76 µM de Fe²⁺, 29.4 µM de H₂O₂; 15 mg MNZ/L, 2.94 µM de Fe²⁺, 11.76 µM de H₂O₂; 20 mg MNZ/L, 11.76 µM de Fe²⁺, 29.4 µM de H₂O₂. 40

Figura 3.3.3.2. Comportamiento del modelo cinético BMG a las diferentes concentraciones iniciales de MNZ. Exper: experimental; Model: modelo..... 42

Figura 3.4.1.1. Eficiencia de remoción y concentración del MNZ con sistema de fitoremediación con y sin plantas. 0.5 mg MNZ/L..... 44

Figura 3.4.1.2. Eficiencia de remoción y concentración del MNZ con sistema de fitoremediación con y sin plantas. A) 5 mg MNZ/L; B) 10 mg MNZ/L; C) 15 mg MNZ/L; D) 20 mg MNZ/L. 45

Figura 3.4.1.3. Comportamiento del modelo cinético BMG en la remoción de MNZ por fitoremediación. Exper: experimental; Model: modelo. 47

Figura 3.4.2.1. Eficiencias de remoción del MNZ mediante los procesos Fenton y fitoremediación. 49

Figura 3.4.2.2. Eficiencias de remoción del MNZ mediante los procesos de Fenton-Fitoremediación y fitoremediación con y sin plantas..... 49

Figura 3.4.2.3. Comportamiento del modelo cinético BMG en la remoción de MNZ por Fenton-Fitoremediación. Exper: experimental; Model: modelo. 51

Figura 3.4.3.1. Peso húmedo, peso seco y tasa de crecimiento relativa (TCR) de Scirpus lacustris. a) Exposición con MNZ sin pretratamiento Fenton; b) Exposición de MNZ con pretratamiento Fenton..... 53

Figura 3.4.3.2. Peso húmedo, peso seco y tasa de crecimiento relativa (TCR) de Scirpus lacustris sin MNZ (Control). 54

Figura 3.4.3.3. Perfiles del incremento de peso de las plantas con respecto al tiempo. a) Exposición con MNZ sin pretratamiento Fenton; b) Exposición de MNZ con pretratamiento Fenton. 56

Figura 3.5.1.1. Perfiles de carga y descarga de MNZ en el afluente y efluente del humedal subsuperficial. 58

Figura 3.5.1.2. Perfiles de carga y descarga de la DQO y NH₄⁺ en el afluente y efluente del humedal subsuperficial. 58



Figura 3.5.2.1. Perfiles de carga y descarga de MNZ en el afluente y efluente del sistema Fenton-humedal subsuperficial.	60
Figura 3.5.2.2. Perfiles de carga y descarga de la DQO y NH_4^+ en el afluente y efluente del sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial.	61
Figura 3.5.2.3. Eficiencias de remoción del MNZ mediante proceso híbrido Fenton-Humedal subsuperficial.....	61
Figura 3.5.2.4. Eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ mediante el proceso híbrido Fenton-Humedal subsuperficial y Humedal subsuperficial.....	62

Introducción

En la última década se han encontrado compuestos farmacéuticos en los afluentes y efluentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) (Wang & Wang, 2016). La presencia de estos contaminantes en los efluentes de las PTARs se debe a que los métodos convencionales no tienen la capacidad de eliminarlos, además de que no existen regulaciones federales y/o límites máximos permisibles para su descarga (Angali & Shanthakumar, 2019).

El MNZ es un antibiótico de baja biodegradabilidad y alta solubilidad en agua, lo que hace que su degradación sea difícil y a veces imposible. Se sospecha que el MNZ, junto con otros fármacos antibacterianos, son cancerígenos y mutagénicos (Aboudalle *et al.*, 2018; Nasseh *et al.*, 2019). Por otro lado, este contaminante ha sido detectado en aguas superficiales y residuales, por ejemplo, en un lago de Nigeria se encontraron altos niveles de MNZ de hasta 34 mg/L (Yakubu, 2017). Es común encontrar concentraciones bajas, por ejemplo, en algunos países de América y Europa se han reportado concentraciones de 0.006 a 24.5 µg/L en aguas residuales municipales, hospitales y fábricas de producción de fármacos (Ramos, 2009).

En la literatura, existe información centrada en la eliminación de MNZ mediante procesos de oxidación avanzada (POA), que reportan altas eficiencias de eliminación. El proceso Fenton, que forma parte de los POA, se utiliza para la oxidación total o parcial de los contaminantes refractarios, que posteriormente se pueden acoplar a procesos biológicos para lograr una degradación total; de este modo, se reducen los costos de operación. El Fenton es un excelente tratamiento químico para la ruptura de estructuras químicas complejas, en el que el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), responsable de la oxidación de la materia orgánica, se genera a partir de la reacción química entre sales de hierro y peróxido de hidrógeno (Nasseh *et al.*, 2019; Shemer *et al.*, 2006). Por otro lado, un humedal subsuperficial es un sistema de fitodepuración de aguas residuales, estos eliminan los contaminantes presentes en el agua mediante varios procesos que incluyen sedimentación,

degradación microbiana, acción de plantas, absorción y reacciones químicas (Delgadillo *et al.*, 2010). Sin embargo, son escasos los trabajos que han realizado estudios optimizando el proceso Fenton para la degradación de productos farmacéuticos como el MNZ y su acoplamiento con un proceso biológico para realizar un tratamiento más completo.

Con base a lo anterior, el presente trabajo tuvo como objetivo general evaluar un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial para la degradación del metronidazol presente en agua contaminada. Los objetivos específicos fueron: evaluar la oxidación del metronidazol en solución acuosa por el proceso Fenton en cultivos por lote; evaluar la oxidación por el proceso Fenton en cultivos por lote del metronidazol en un agua residual doméstica simulada; evaluar la oxidación del metronidazol en un agua residual doméstica real por el proceso Fenton en cultivos por lotes; instalar un humedal subsuperficial de flujo horizontal con *Scirpus lacustris* y grava; determinar el efecto del metronidazol sobre el crecimiento de *Scirpus lacustris*; y por ultimo evaluar el efecto del metronidazol presente en un agua residual doméstica simulada en el sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial, a un TRH de 7 días. La hipótesis planteada para el presente trabajo fue: “En un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial se mejorará la degradación del metronidazol”. Teniendo como alcance del proyecto, el establecer una alternativa de tratamiento para la degradación del metronidazol presente en agua contaminada mediante un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial con el fin de poder eliminar este y otros compuestos de características similares, evitando su presencia en el agua dulce y así frenar los efectos negativos que pueden generar en seres vivos.

1. Fundamentos

1.1. Aguas residuales

Las aguas residuales, son aquellas son aguas de composición variada, proveniente de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas (NOM-002-SEMARNAT-1996). Es importante conocer las características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales para el diseño de la PTAR y su buen funcionamiento. Por otro lado, aún no se tiene contemplado dentro de estas características la presencia de contaminantes emergentes (CE); los cuales están siendo una fuente más de contaminación del agua y del medio ambiente.

1.2. Composición de las aguas residuales

Entre los contaminantes de mayor interés en el tratamiento de las aguas residuales y de mayor importancia en su remoción se encuentran los sólidos suspendidos, materia orgánica biodegradable (determinado por la DBO_5 y DQO), microorganismos patógenos, nutrientes (como nitrógeno y fósforo), compuestos tóxicos (compuestos orgánicos o inorgánicos que puedan generar carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o elevada toxicidad), materia orgánica recalcitrante (detergentes, fenoles, pesticidas, fármacos, etc.), metales pesados y sólidos inorgánicos disueltos (como calcio, sodio y sulfato). Su remoción es vital debido a que se convierten en potenciales transportadores de muchas enfermedades y pueden trastornar el medioambiente (Delgadillo *et al.*, 2010).

1.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

La DBO_5 es la estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un período de 5 días (NMX-AA-028-SCFI-2001; Vashisht *et al.*, 2020). Este parámetro proporciona información sobre la fracción biodegradable de la carga

orgánica presente en el agua (Jouanneau *et al.*, 2014). La DBO_5 tiene tres aplicaciones principales:

- Es un indicador de la descarga de aguas residuales y el procedimiento de tratamiento de residuos con las regulaciones actuales.
- En las plantas de tratamiento de aguas residuales, la relación entre DBO_5 y DQO (demanda química de oxígeno) nos proporciona el índice de biodegradabilidad del agua residual.
- La relación DBO_5/DQO es un indicador del tamaño de una planta de tratamiento de aguas residuales requerida para una ubicación específica.

1.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la oxidación química de sustancias susceptibles de origen inorgánico y orgánico presentes en un agua contaminada (UINC, 2006). La determinación de este parámetro se realiza mediante métodos empíricos, el cual lo hace eficiente gracias a la capacidad de analizar las aguas residuales en un par de horas, en lugar de los cinco días requeridos para la DBO_5 . Esta característica hace que la evaluación analítica de la DQO sea más popular y útil a pesar de que también involucra la oxidación de la materia inorgánica (Viana *et al.*, 2011). Los valores de la DQO se usan comúnmente para monitorear las aguas residuales antes (afluente) y después (efluente) de su tratamiento, por lo tanto, la confiabilidad de este parámetro es de suma importancia para proteger el medio ambiente y sobre todo reducir gastos en el diseño e instalación de las plantas de tratamiento.

1.5. Presencia de contaminantes emergentes en aguas residuales

Los contaminantes emergentes (CEs) son considerados como compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medioambiente, han pasado en gran medida inadvertidas. Estos compuestos se han detectado en el ambiente, así como en las fuentes de abastecimiento de agua. En comparación con los contaminantes convencionales, las concentraciones de los CE suelen ser bajas

(η g/L a mg/L) y no existe una normativa ambiental ni estándares de vertimiento que los regule (Vashisht *et al.*, 2020; Lofrano *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2017; Gil *et al.*, 2012).

Los CEs comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales. Las PTARs convencionales no están diseñadas para eliminarlos, motivo que se vuelve una preocupación científica y ambiental, además de que existe una limitada información sobre los posibles efectos que pueden causar a la salud de las personas y al medio ambiente (Gil *et al.*, 2012; Vashisht *et al.*, 2020).

La mayoría de los productos farmacéuticos presentes en aguas residuales municipales provienen principalmente de efluentes de hospitales. Por ejemplo, en el Hospital Universidad del Norte en Barranquilla, Colombia, detectaron que las sustancias de mayor uso son los analgésicos y antiinflamatorios (ibuprofeno y diclofenaco, principalmente), así mismo, otros medicamentos como la aspirina, antisépticos como el triclosán, hormonas como el estriol y la estrona, estimulantes como la cafeína, y otras drogas de uso lícito en centros hospitalarios como la morfina (Gil *et al.*, 2012). Por otro lado, en diferentes hospitales de Europa se han detectado ciprofloxacina y ampicilina en concentraciones de entre 0.7 a 124.5 μ g/L y entre 20 a 80 μ g/L, respectivamente. A pesar de que se llegan a diluir los efluentes hospitalarios con las aguas residuales municipales, estos reducen moderadamente la concentración de antibióticos, ya que este tipo de agua residual también contienen algunos fármacos y desinfectantes procedentes de hogares, veterinarias, y en menor medida, del ganado; por lo que es importante identificar y evaluar nuevos métodos de tratamiento de aguas residuales, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de CEs a un bajo costo de operación (Lofrano *et al.*, 2020).

1.5.1. Metronidazol

El MNZ es un tipo de antibiótico que se usa ampliamente en toda Europa para el tratamiento de infecciones causadas por bacterias anaerobias y protozoos.

El MNZ tiene propiedades antiinflamatorias y antibacterianas, siendo uno de los antibióticos más utilizados en el mundo (Shemer *et al.*, 2006; Nasseh *et al.*, 2019). Este antibiótico es utilizado principalmente en el tratamiento de enfermedades infecciosas y como agente antiparasitario en alimentos de pollo y pescado. La mayor parte de la dosis administrada de metronidazol se excreta a través de la orina, alrededor del 6 al 18 % de la dosis se excreta como metronidazol no modificado, el 24 al 28 % como el metabolito principal 1-(2-hidroxietil)-2-hidroximetil-5-nitroimidazol, el 12 al 20 % como ácido 2-metil-5-nitroimidazol-l-acético y el 8 al 12 % se excreta como l-(hidroxietil)-2-carboxi-5 nitroimidazol. El 14% de la dosis se excreta por las heces. Cuando el metronidazol y los metabolitos se excretan a través de las heces, los microorganismos intestinales los activan a los intermedios reactivos, siendo el metabolito 1-(2-hidroxietil)-2-hidroximetil-5-nitroimidazol, en alguno de los casos, el más activo que el compuesto original (Lanzky & Haning-Snrensen, 1997; Nolasco-Gómez, 2014).

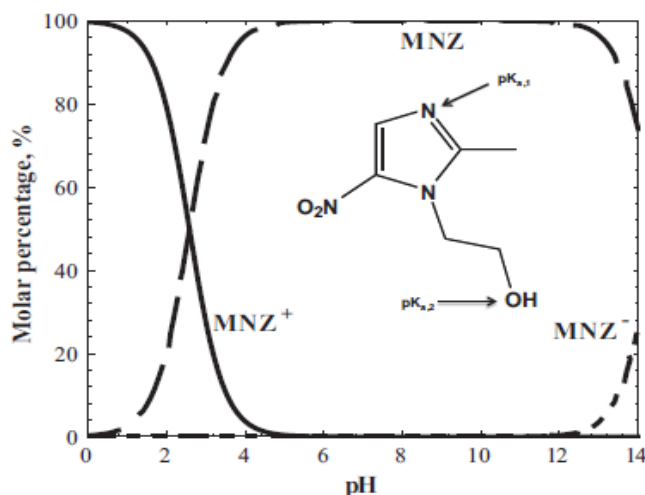
La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha reportado mutaciones letales, carcinogenicidad y genotoxicidad en animales, pero aún no se ha demostrado su carcinogenicidad en seres humanos, sin embargo, se induce daño en el ADN en los linfocitos humanos (Nasseh *et al.*, 2019; Ré *et al.*, 1997). Así mismo, puede presentar problemas ambientales que incluyen efectos adversos sobre bacterias nitrificantes del suelo, alteraciones en los procesos de plantas de tratamiento que usan bacterias (por ejemplo, producción de metano), efectos tóxicos en los ecosistemas acuáticos y terrestres, y como consecuencia, interferencia en la cadena trófica (Lanzky & Haning-Snrensen, 1997).

Por otra parte, se ha detectado su presencia en aguas residuales tratadas y se caracteriza por su baja biodegradabilidad y su alta solubilidad en agua, es lo que hace difícil y a veces imposible eliminarlo mediante los métodos convencionales de tratamiento (Aboudalle *et al.*, 2018; Nasseh *et al.*, 2019). En la Tabla 1.5.1.1. se presentan las propiedades físicas y químicas del metronidazol.

Tabla 1.5.1.1. Propiedades físicas y químicas del MNZ.

Nombre	1-β-hidroxietil-2-metil-5-nitroimidazol
Fórmula química	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Peso molecular	171.15 g/mol
Solubilidad en agua	9.5 g/L
Log K _{ow}	-0.02
K _H	1.69x10 ⁻¹¹ atm/m ³ /mol
pK _{a1}	2.58
pK _{a2}	14.44
Vp	4.07x10 ⁻⁷ mm Hg

Como se puede observar en la Tabla 1.5.1.1, la solubilidad del MNZ es de 9.5 g/L en agua, a 25°C. La baja presión de vapor (Vp) y la constante de Henry (K_H) indican que el MNZ no se difunde fácilmente a la atmósfera y no es volátil (Ramos, 2009). La alta solubilidad y el bajo coeficiente de partición octanol-agua (Log K_{ow}) indican una alta distribución en la fase acuosa, así como una mayor movilidad (Briones *et al.*, 2016; Ramos, 2009).


Figura 1.5.1.1. Estructura química y diagrama de especiación de MNZ en solución acuosa en función del pH de la solución.

La Figura 1.5.1.1. muestra la estructura del MNZ, el cual tiene la forma de un anillo que pertenece a la familia del nitroimidazol (Shemer *et al.*, 2006); así mismo, se presenta el diagrama de especiación del MNZ en solución acuosa en función del pH, donde el MNZ neutro predominará en un intervalo de pH de 4 a 12, las especies protonadas en un pH inferior a 4, y las especies aniónicas a un pH superior de 12 (Corrales-Alvarado *et al.*, 2014).

1.5.2. Sistemas de tratamiento para la remoción del metronidazol presente en aguas residuales

En las últimas décadas se han estudiado diferentes métodos para eliminar diferentes tipos de antibióticos como el MNZ en soluciones acuosas, entre ellos se encuentran los procesos biológicos, la sorción, productos químicos como Fenton, Sono-Fenton y electro-Fenton, degradación foto catalítica, degradación catalítica a nanoescala de partículas de hierro de valencia cero, ozonización, oxidación electroquímica y tecnología de electro-reducción. Sin embargo, cada uno de estos métodos tienen sus ventajas y desventajas, donde la mayoría de los casos limitan su uso. Tal es el caso de los procesos biológicos, los cuales requieren de largos tiempos de reacción y sus eficiencias son bajas, sólo tienen un ligero efecto en la depuración de estos contaminantes, siendo aproximadamente de 10–20% la eficiencia de remoción, y en los procesos adsorción solo retienen los contaminantes, no los degrada, es decir, sólo desplaza la contaminación de un sitio a otro (Xia *et al.*, 2019; Nasseh *et al.*, 2019).

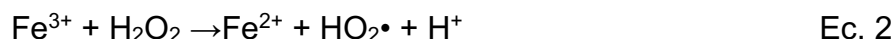
1.6. Proceso de Oxidación Avanzada (POA)

Los POA se definen como procesos de oxidación que implican la generación de radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en cantidad suficiente para reaccionar con los compuestos orgánicos del medio (Babuponnusami & Muthukumar, 2013; Martins *et al.*, 2021). Los POA se han considerado como una alternativa o complemento adecuado para el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables. Estos procesos generan una reacción altamente oxidante con el radical hidroxilo que es capaz de degradar y mineralizar contaminantes orgánicos presentes en el agua residual. Sin duda alguna, los POA presentan ser la vía más prometedora cuando

los contaminantes orgánicos son resistentes los tratamientos biológicos convencionales (Herrera-Melián, 2012; Behrouzeh *et al.*, 2020).

1.6.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton consiste en la adición de la sal de un metal de transición, comúnmente iones de hierro (ion ferroso Fe^{2+}) en un medio ácido, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para promover la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en radicales $\cdot\text{OH}$ el cual se forma de acuerdo con el siguiente sistema de reacciones (Queiros *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2021):



El ion de Fe^{2+} se oxida con peróxido de hidrógeno a Fe^{3+} (Ec. 1), posteriormente el ion de Fe^{3+} se reduce de nuevo a Fe^{2+} (Ec. 2), siendo el efecto una desproporción del peróxido de hidrógeno para formar dos especies de radicales (hidroxilo $\cdot\text{OH}$ e hidroperoxil $\text{HO}_2\cdot$) y agua (en forma de $^-\text{OH} + \text{H}^+$); en síntesis, el proceso Fenton se basa en la formación de especies oxidantes reactivas capaces de degradar eficientemente sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en un agua residual (MacDonald, 2017; Zhang *et al.*, 2019).

1.6.2. Ruta de degradación del metronidazol mediante radicales $\cdot\text{OH}$

Existen estudios donde reportan rutas de degradación del MNZ con diferentes procesos de oxidación avanzada. Por ejemplo, Aboudalle *et al.* (2018), Ammar *et al.* (2016) y Pérez *et al.* (2015) utilizando electro-Fenton, foto-Fenton y fotoelectro-Fenton, respectivamente, reportaron que la eliminación del MNZ es compleja y conduce a varios intermedios heterocíclicos. En la Figura 1.6.2.1 se presenta una ruta para la degradación del antibiótico mediante radicales $\cdot\text{OH}$ propuesta por Ammar *et al.*, (2016).

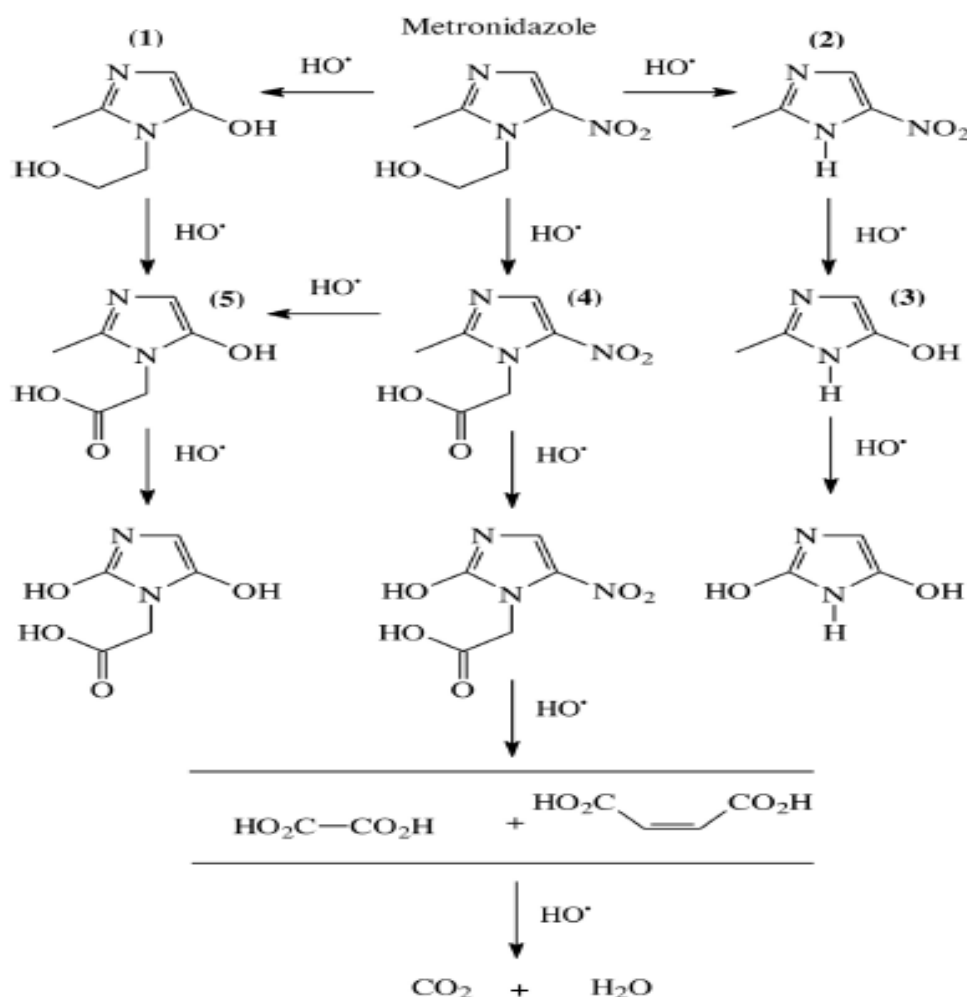


Figura 1.6.2.1. Ruta propuesta en la degradación del MNZ

Fuente: Ammar *et al.*, 2016.

En esta ruta, solo es considerado el radical $\bullet\text{OH}$ como agente oxidante. La molécula del MNZ sufre una hidroxilación seguida de desnitración obteniendo el compuesto 1-hidroxietil-2-metil-5-hidroxiimidazol (1) o una escisión del hidroxietilo formando el compuesto 2-metil-5-nitroimidazol (2) (Aboudalle *et al.*, 2018; Ammar *et al.*, 2016). Este último compuesto también puede experimentar la misma secuencia para formar el 5-hidroxi-2-metil-imidazol (3). Por otra parte, los radicales $\bullet\text{OH}$ podrían atacar el grupo hidroxietilo produciendo el compuesto 2-metil-5-nitroimidazol-1-il-ácido acético (4). Una oxidación adicional de compuesto (1) ó (4) produce el compuesto (5). La oxidación adicional de los intermedios heterocíclicos cede a

ácidos carboxílicos como el oxálico y el maleico/fumárico hasta llegar a su completa mineralización (Ammar *et al.*, 2016; Ammar, 2016; Pérez *et al.*, 2015).

1.7. Cinéticas químicas

La cinética química es la parte de la fisicoquímica que se enfoca en el estudio de la velocidad de reacción y de cómo esta se modifica bajo ciertas variables, como son la temperatura, la presión, difusión, fenómenos de superficie, etc. (LEVENSPIEL, 2000).

1.7.1. Cinética de primer orden

Las reacciones de primer orden son aquellas donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactivo limitante (LEVENSPIEL, 2000). La expresión de la velocidad de reacción para esta cinética está dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] \quad \text{Ec. 4}$$

Separamos variables:

$$-\frac{d[C]}{[C]} = k_1 dt \quad \text{Ec. 5}$$

Integramos:

$$-\int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = k_1 \int_{t=0}^{t=1} dt \Rightarrow -(\ln[C] - \ln[C]_0) = k_1 t \quad \text{Ec. 6}$$

Finalmente tenemos:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -k_1 t \quad \text{Ec. 7}$$

Donde C y C_0 son las concentraciones del contaminante en el tiempo t , respectivamente, y k_1 es el coeficiente de velocidad específica. Al graficar $\ln(C/C_0)$ versus t se obtiene una línea recta que pasa por el origen. Si los datos experimentales no se ajustan bien a la línea, se debe probar otra ecuación de velocidad, ya que la reacción de primer orden no se ajusta satisfactoriamente a los datos (LEVENSPIEL, 2000).

1.7.2. Cinética de segundo orden

Las reacciones de segundo orden, la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de una sola especie de las que intervienen en la reacción (LEVENSPIEL, 2000). La expresión de la velocidad de reacción para esta cinética está dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2 [C]^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Separamos variables:

$$-\frac{d[C]}{[C]^2} = k_2 dt \quad \text{Ec. 9}$$

Integramos:

$$-\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{d[C]}{[C]^2} = k_2 \int_{t=0}^{t=1} dt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{[C]}\right) \Big|_{[C]_0}^{[C]} = k_2(t) \Big|_{t=0}^{t=1} \quad \text{Ec. 10}$$

Es decir:

$$-\left[\left(-\frac{1}{[C]}\right) - \left(-\frac{1}{[C]_0}\right)\right] = k_2(t - 0) \quad \text{Ec. 11}$$

Tenemos:

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} = k_2 t \quad \text{Ec. 12}$$

Donde C y C_0 son las concentraciones del contaminante en el tiempo t , respectivamente, y k_2 es el coeficiente de velocidad específica. La representación gráfica de la expresión obtenida, la inversa de la concentración de C frente al tiempo t nos debe dar una línea recta de pendiente igual a k .

1.7.3. Modelo BMG (Behnajady, Modirshahla y Ghanbary)

Es un modelo cinético desarrollado por Behnajady, Modirshahla y Ghanbary en (2007), para describir la velocidad de reacción en diferentes condiciones de reacción. El modelo matemático para simular la velocidad de reacción es la siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{m + bt} \quad \text{Ec. 13}$$

donde C es la concentración del contaminante en el tiempo t , y C_0 es la concentración inicial del contaminante en el tiempo $t = 0$; m y b son dos constantes características relacionadas con la velocidad de reacción y la capacidad de oxidación. Para resolver las constantes de la Ec. 13 se puede linealizar:

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = m + bt \quad \text{Ec. 14}$$

Al graficar $t/(1 - C/C_0)$ versus t , se obtiene una línea recta con una intersección de m y una pendiente de b .

1.8. Sistemas de fitodepuración

La fitodepuración es un sistema de tratamiento basada en plantas que extrae y elimina los contaminantes presentes en un ecosistema. Estos sistemas son económicamente factibles, ambiental y ecológico con aplicabilidad a gran escala (Manisha *et al.*, 2022). La tecnología de fitodepuración es eficiente, respetuosa con el medio ambiente y rentable en comparación con otras tecnologías de tratamiento. Sin embargo, se ha criticado este sistema por ser una tecnología que consume mucho tiempo y depende en gran medida del clima. Por esta razón, se debe considerar aplicarlo como un proceso final después de un tratamiento preliminar.

Actualmente, los humedales construidos representan enfoques innovadores y prometedores para proteger el medio ambiente y esto los coloca a la vanguardia de las soluciones sostenibles propuestas para el tratamiento de aguas residuales en los países en desarrollo (Mohammed *et al.*, 2021).

1.8.1. Humedales construidos

Los humedales artificiales son sistemas de fitodepuración de aguas residuales, los cuales consisten en un cultivo de macrófitas enraizadas sobre un lecho poroso. Las macrófitas son plantas herbáceas que se pueden desarrollar en el agua y suelos con diferente grado de saturación (García & Leal, 2016). La acción de las macrófitas

hace posible las interacciones físicas, químicas y biológicas, a través de las cuales el agua residual es depurada progresiva y lentamente (Delgadillo *et al.*, 2010).

1.8.2. Humedal construido de flujo subsuperficial

En los humedales subsuperficiales (flujo horizontal y vertical), mediante el lecho filtrante se obtienen mayores tasas de reacción. Los procesos que intervienen en la remoción de contaminantes son los procesos físicos (filtración, sedimentación y fisisorción), químicos (precipitación, quimisorción, hidrólisis, oxidación y reducción) y biológicos (interacción de especies vegetales y microorganismos adheridos a las raíces de las plantas), por lo tanto, son las macrófitas, los microorganismos y el medio filtrante los que tienen influencia directa sobre cada uno de los procesos mencionados, así mismo, el medio filtrante provee el soporte y la superficie para su desarrollo, y así reducir anaeróbicamente los contaminantes orgánicos en CO₂ y CH₄ (Delgadillo *et al.*, 2010; CONAGUA, 2016c; Chen *et al.*, 2019).

1.8.3. Degradación de fármacos mediante humedales subsuperficiales

Dado que algunos compuestos farmacéuticos no son removidos en su totalidad mediante el tratamiento convencional de aguas residuales se han buscado tecnologías alternativas de bajo costo de mantenimiento y operación para remediar este problema, especialmente para las regiones de bajos recursos. Es por esto por lo que los humedales artificiales siendo de bajos costos en construcción, operación y mantenimiento están siendo atractivos para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos presentes en las aguas residuales (Zhang *et al.*, 2011). En años recientes, se ha reportado buenas eficiencias de los humedales artificiales para la degradación de los contaminantes convencionales tales como la DQO, DBO, nitrógeno, fósforo e incluso contaminantes emergentes (Chen *et al.*, 2016). Por ejemplo, los productos farmacéuticos comúnmente investigados en humedales artificiales son diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico, triclosán, carbamazepina y cafeína, obteniendo eficiencias medias de eliminación de 23%, 53%, 30%, 61%, 82%, 48%, 25% y 90%, respectivamente (Li *et al.*, 2014). Sin embargo, debido a la viabilidad que presentan estos sistemas naturales en el

tratamiento de fármacos presentes en aguas residuales es un campo de aplicación amplio y muy reciente, además de que se requiere de una mayor comprensión integral en las eficiencias de eliminación, así como los mecanismos de remoción, las influencias del diseño, los factores ambientales y los riesgos de toxicidad (Chen *et al.*, 2016).

1.9. Implementación de procesos tipo Fenton y humedales artificiales en el tratamiento de fármacos presentes en agua contaminada

En la literatura existen diversos trabajos enfocados en la degradación de contaminantes farmacéuticos mediante diferentes sistemas de tratamiento. Por lo que, en el presente trabajo se estudia la degradación del antibiótico metronidazol (MNZ) en un sistema híbrido conformado por un módulo Fenton y un humedal subsuperficial. En la Tabla 1.9.1. se presenta un estudio comparativo de trabajos de investigación que se han enfocado en la degradación del MNZ y diferentes fármacos. Este estudio se divide en tres apartados: (1) el tratamiento del MNZ mediante procesos tipo Fenton, (2) sistemas híbridos en el tratamiento de fármacos y aguas residuales, y (3) el tratamiento de fármacos mediante humedales artificiales.

Figura 1.9.1. Estudio comparativo en la degradación de fármacos por procesos tipo Fenton y humedales construidos.

Tratamiento del metronidazol mediante procesos tipo Fenton						
Fuente	Proceso	Condiciones Fenton		Parámetros determinados		Resultados (ER%)
		[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[MNZ] _i	(DBO ₅ /DQO) _i	
Shemer <i>et al.</i>, 2006.	Fenton y foto-Fenton	1 mg/L (29.4 μM)	2.94 μM 5.88 μM 11.76 μM	6 μM	N/R	53% 73% 76%
Aboudalle <i>et al.</i>, 2018.	Electro-Fenton y lodos activados	---	0.1 mmol/L	100 mg/L	0	100% de MNZ a 0.07 mA/m ² en 20 min (electro-Fenton)
Xia <i>et al.</i>, 2019.	Fenton y Electro-Fenton	75 mmol/min	3.89 g/L	1000 mg/L	0.17	40% de MNZ

						53.4% de DQO	
Martins et al., 2021.	Foto-Fenton	65 mmol	1) 0.2 g/L 2) 0.07 g/L (giniita)	10 mg/L	---	1) 91.2% 2) 72.5%	
Humedales construidos acoplados a procesos tipo Fenton en el tratamiento de fármacos y aguas residuales.							
Fuente	Proceso	Condiciones Fenton		Condiciones del humedal		Contaminante tratado [Ci]	Resultados (ER%)
		[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Macrófita	TRH (Días)		
Antoniadis et al., 2010.	Oxidación foto-catalítica y humedal artificial	2125 mg/L	28 mg/L	<i>Typha spp.</i>	6	1) DQO [1200 mg/L] 2) P-PO ₄ ³⁻ [13 mg/L] 3) NH ₄ ⁺ [77.5 mg/L] 4) NO ₃ ⁻ [2 mg/L]	1) 98.6% 2) 90.9% 3) 65% 4) 42%
Inagaki et al., 2016.	Fito-Fenton	2.8 µmol	5 mg/L	<i>Spirodela polyrhiza</i>	8	17α-etinilestra diol (EE2) [100 µg/L]	90%
Rajusha et al., 2020.	Fito-Fenton	---	6.6 mg/L	<i>Phragmites australis</i>	7	Sulfametoxazol (SMX) [---]	86%
Humedales construidos en el tratamiento de fármacos presentes en aguas residuales.							
Fuente	Proceso	Condiciones del humedal		Fármacos tratados		Resultados (ER%)	
		Macrófita	TRH (días)	Fármaco	[Ci]		
Choi et al., 2016.	Humedal sub-superficial	<i>Phragmites australis</i>	2.4	Sulfametoxazol Sulfatiazol Sulfametazina Trimetoprima Tetraciclina Oxitetraciclina Clortetraciclina Enrofloxacin	11,583 µg/L 57,833 µg/L 30,033 µg/L 673.3 µg/L 69.5 µg/L 48.83 µg/L 16,100 µg/L 262.16 µg/L	49.43% 81.86% 85% 2.32% <10% <10% 29.47% 27.26%	

Chen et al., 2016.	Humedal sub-superficial (Flujo horizontal)	a) <i>Thalia dealbata</i> b) <i>Iris tectorum maxim</i>	4	Eritromicina Monensina Clarithromicina Leucomicina Sulfametoxazol Trimetoprima Sulfametazina Sulfapiridina	8,370 ng/L 80.5 ng/L 70.3 ng/L 37.5 ng/L 30.6 ng/L 12.2 ng/L 9.48 ng/L 6.09 ng/L	a)98 b)100% a)88 b)80% a)88 b)78% a)100 b)100% a)70 b)58% a)90 b)90% a)100 b)100% a)10 b)10%
Chen et al., 2019.	Humedal híbrido aireado	<i>Iris tectorum maxim</i>	2/por módulo	Sulfamonometoxina Sulfametazina Sulfameter Trimetoprim Norfloxacin Ofloxacin Enrofloxacin Eritromicina Roxitromicina Oxitetraciclina Lincomicina	5,100 ng/L 4,500 ng/L 4,050 ng/L 4,510 ng/L 4,500 ng/L 5,600 ng/L 5,300 ng/L 6,240 ng/L 5,800 ng/L 5,000 ng/L 5,990 ng/L	90% 37% 88% 90% 100% 100% 100% 99% 98% 95% 73%
N/R: no reportado; (DBO ₅ /DQO) _i : índice de biodegradabilidad; TRH: Tiempo de Residencia Hidráulica.						

En la Tabla 1.9.1, sección 1, se presentan las condiciones de operación, así como los principales resultados de los autores que estudiaron la degradación del MNZ mediante procesos tipo Fenton. Shemer *et al.* (2006) estudiaron la comparación de los procesos Fenton y foto-Fenton para la degradación de 6 µM de MNZ, empleando diferentes concentraciones de Fe²⁺. Los autores observaron una mejora al aumentar la concentración de los iones ferrosos, donde lograron con 11.76 µM de Fe²⁺ una remoción de MNZ del 76-94%, en un período de reacción de 5 min.

Aboudalle *et al.* (2018), implementaron un sistema discontinuo electro-Fenton como pretratamiento acoplado a un reactor biológico (lodos activados). Los autores reportaron una degradación total de MNZ (100 mg/L) a 0.07 mA/cm después 20 minutos de electrólisis. Sin embargo, el índice de biodegradabilidad (relación DBO₅/DQO) aún era bajo, para poder incorporarlo al proceso biológico (0.24). Por otro lado, el índice de biodegradabilidad aumentó de 0.44 a 0.60 después de 1 y 2 horas de electrólisis, respectivamente.

Xia *et al.* (2019), realizaron una comparación de los procesos Fenton y electro-Fenton para la degradación de 1000 mg MNZ/L de un agua residual industrial. Los autores reportaron una eficiencia de remoción de la DQO de 62.6% en un tiempo de reacción de 15 min. El índice de biodegradabilidad aumentó de 0.17 a 0.45 bajo las siguientes condiciones de operación del proceso electro-Fenton: densidad de corriente de 30 mA/cm², dosificación de 75 mmol H₂O₂/L, pH 3 y un tiempo de agitación de 2.5 h.

Martins *et al.* (2021) evaluaron el proceso foto-Fenton para la degradación de MNZ en solución acuosa utilizando tres cationes alcalinos diferentes como catalizadores (Li⁺, Na⁺ y K⁺), sintetizados con partículas de Fe₅(PO₄)₄(OH)₃ · 2H₂O (giniita). Los autores reportaron una mayor eficiencia de degradación con las partículas de Na-giniita (0.2 g/L de giniita), siendo este del 92.1% a una concentración 10 mg MNZ/L y bajo radiación solar durante 9 horas. Así mismo, lograron una mineralización de MNZ del 71.5 %. Cabe mencionar, que en la literatura son escasos los estudios con agua residual industrial o municipal. Por otro lado, los autores señalan que los procesos de oxidación avanzada podrían ser incorporados en una planta de tratamiento como una etapa de pretratamiento antes del tratamiento biológico.

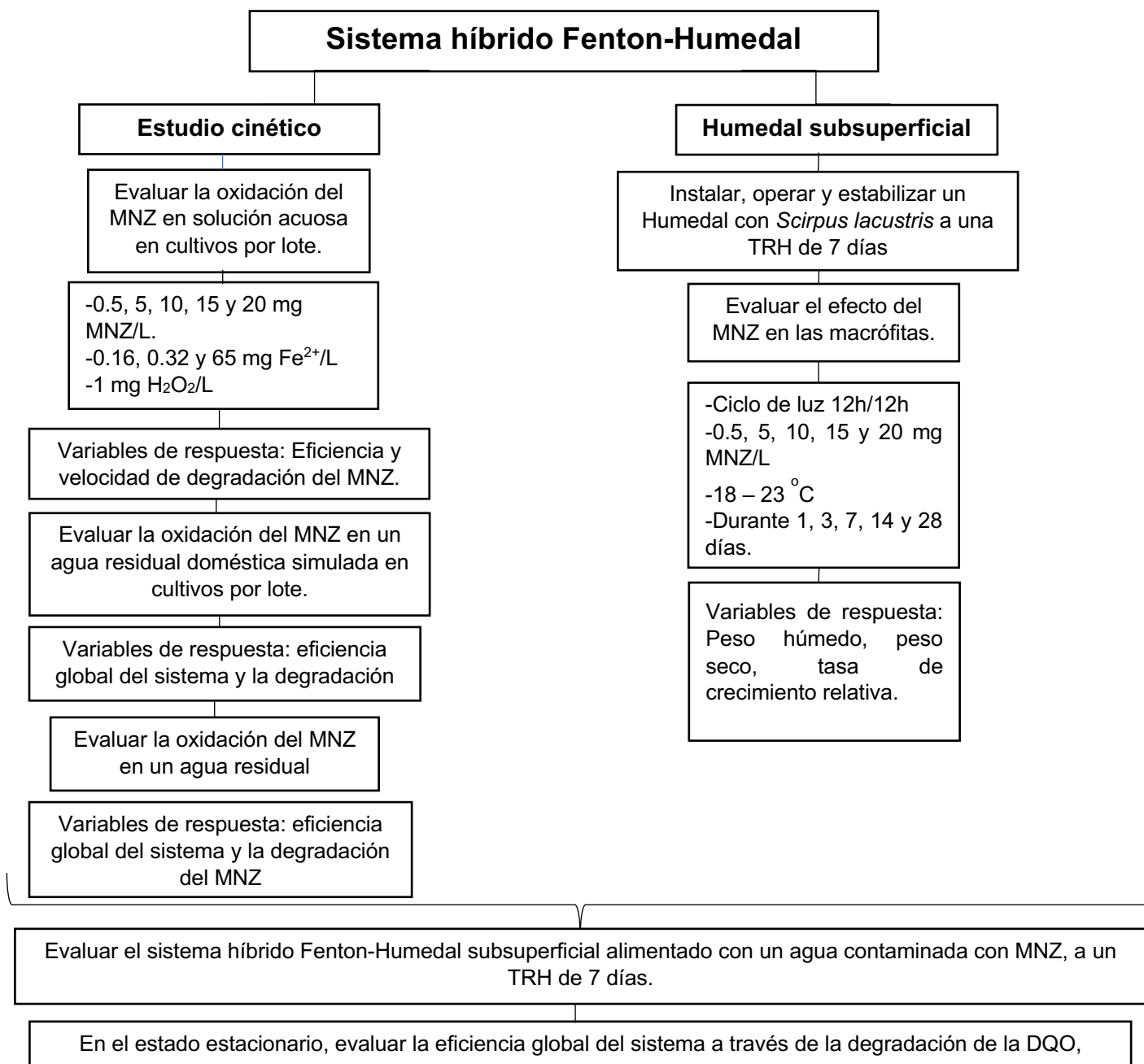
En la segunda sección de la Tabla 1.9.1 se presentan los trabajos de sistemas híbridos con procesos tipo Fenton acoplados a un humedal subsuperficial para el tratamiento de fármacos y aguas residuales. Estos sistemas híbridos han demostrado un potencial para la remoción simultánea de la DQO, NH₄⁺, NO₃⁻ y P-PO₄³⁻. Por ejemplo, Antoniadis *et al.* (2010) observaron eficiencias de remoción de 98.6% y 90.9% de la DQO y P-PO₄³⁻, respectivamente. Por otro lado, se han utilizado para la remoción de algunos fármacos; por ejemplo, Inagaki *et al.* (2016) y Rajusha *et al.* (2020) mediante el proceso fito-Fenton lograron una remoción del 90 y 86% de 17 α -etinilestradiol y Sulfametoxazol, respectivamente.

Finalmente, en la última sección presen la remoción de fármacos mediante sistemas de humedales. Estos trabajos muestran evidencias de que los humedales artificiales tienen la capacidad para la remoción de sustancias farmacéuticas presentes en

aguas residuales. Por ejemplo, Choi *et al.* (2016) observaron que los fármacos que mejor se eliminaron fueron el sulfatiazol y sulfametazina, con eficiencias de remoción mayores al 80%. Chen *et al.* 2016 y 2019, observaron una remoción de 100% de los siguientes fármacos: sulfametazina, norfloxacin, ofloxacin y enrofloxacin. Cabe mencionar, que en los trabajos anteriores no se presenta una evidencia clara de los mecanismos involucrados en la degradación de los fármacos, es decir, ¿los fármacos se acumularon en las plantas? ¿Los fármacos precipitaron dentro del sistema? ¿Los fármacos se adsorbieron en el sustrato? ¿Los fármacos se biodegradaron por los microorganismos presentes en la rizosfera? ¿Qué procesos biológicos están involucrados? Es importante contestar esta serie de cuestionamientos con la finalidad de diseñar sistemas que realmente garanticen la mineralización o la neutralización de los compuestos farmacéuticos antes de que lleguen a los cuerpos receptores de agua.

2. Metodología

A continuación, se presenta un diagrama general de las actividades que se realizarán en el proyecto de investigación.



Esquema 1. Diagrama general de actividades.

2.1. Proceso Fenton

2.1.1. Estudios cinéticos del proceso Fenton en cultivos por lote

Todos los experimentos por lote se llevaron a cabo en un vaso de precipitados con 100 mililitros de solución de metronidazol a una concentración inicial de 0.5, 5, 10, 15 y 20 mg/L. Para la reacción Fenton se siguió la metodología propuesta por Shemer *et al.*, (2006); donde se utilizaron una concentración de 1 mg/L de H_2O_2 (29.4 μM), iones ferrosos (como sal de sulfato ferroso) a diferentes concentraciones iniciales de 0.16 mg/L (2.94 μM), 0.32 mg/L (5.88 μM) y 0.65 mg/L (11.76 μM). Tres valores de pH (3.5, 5 y 7) fueron también evaluados. Las soluciones se agitaron suavemente para mantener la homogeneidad, durante un período de 5 minutos, por duplicado. Se tomaron muestras a diferentes tiempos (0, 30, 60, 150, 240 y 300 seg.) en cada una de las dosificaciones del Fenton y metronidazol.

El modelo de Gompertz fue usado como herramienta matemática para ajustar los datos experimentales, y el programa Origin Pro8.0 para obtener los parámetros cinéticos y velocidades de degradación. Se utilizaron los siguientes modelos cinéticos para evaluar la degradación del MNZ; el de primer orden, de segundo orden y Behnajady-Modirshahla-Ghanbary (BMG), respectivamente (Ertugay & Acar, 2017).

$$C_t = C_o e^{-k_1 t} \dots\dots\dots \text{Eq. 1}$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \dots\dots\dots \text{Eq. 2}$$

$$\frac{t}{1 - \left(\frac{C_t}{C_o}\right)} = m + bt \dots\dots\dots \text{Eq. 3}$$

Donde, C_o (concentración inicial de MNZ), C_t (concentración de MNZ en función del tiempo), t (tiempo), k_1 y k_2 (constantes cinéticas), m y b (es decir, velocidad de reacción inicial y máxima capacidad de oxidación, respectivamente) (Ertugay & Acar, 2017). Para analizar los resultados obtenidos durante la degradación del MNZ se utilizaron el método Tukey's y el diseño factorial estadístico con un nivel de significancia de 0.05 mediante el uso del software estadístico Minitab 18.

2.1.2. Estudios cinéticos con agua residual doméstica simulada en cultivos por lote.

Todos los experimentos por lote se llevaron a cabo con las condiciones de operación que mostraron mejores resultados de los estudios cinéticos establecidos en la sección 2.1.1. El agua doméstica simulada alimentado en el proceso Fenton estuvo compuesto por (g/L): KH_2PO_4 (1.0), K_2HPO_4 (1.0), $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (0.6), NH_4Cl (0.5) y una solución de compuestos químicos suministrada a 0.3 ml/L. La solución de elementos traza contenía (en g/L): EDTA (5.0), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.57), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.54), MnCl_2 (5), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.1), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.6), $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.0) y FeCl_3 (5.0). Para evaluar el proceso, se determinaron las constantes cinéticas de oxidación del metronidazol, las eficiencias de degradación, así como las eficiencias de la DQO y amonio.

2.2. Evaluación de la fitoremediación del MNZ

2.2.1. Fitoremediación del MNZ con *Scirpus lacustris*

Las macrófitas *Scirpus lacustris* se tomaron de los humedales naturales ubicados en Lerma de Villada, y se colocaron en recipientes de acrílico con un volumen de 2.5 L y se empleó grava como medio de soporte. Para el estudio del crecimiento de las plantas en presencia de metronidazol se siguió la metodología propuesta por Cui *et al.*, (2016). Las plantas se cultivaron bajo un ciclo de luz-oscuridad de 12h/12h, y una temperatura de 18-25°C. Las macrófitas se aclimataron a las condiciones ambientales por un periodo de dos meses, antes de exponerlas al metronidazol o a los subproductos generados por el tratamiento Fenton. El tratamiento Fenton se realizó con las mejores condiciones descritas en la sección 2.1.3. Se evaluaron diferentes concentraciones iniciales del metronidazol (0.5, 5, 10, 15 y 20 mg/L) en periodos de exposición de 1, 3, 7, 14 y 28 días, con y sin las macrófitas (solo grava). Se evaluó un control bajo las mismas condiciones sin metronidazol. La solución nutritiva que se le proporcionó a las plantas fue la misma que se utilizó para simular el agua residual doméstica, descrita en la sección 2.1.2.

En cada período estudiado se realizaron determinaciones de peso húmedo, peso seco y la tasa de crecimiento relativo (TCR). Para la recolección de plantas, se eligieron y cortaron 5 cm de 3 tallos de cada sistema de fitodepuración; posteriormente se pesaron y se registró el peso húmedo. Para los cálculos del peso seco, los tallos que se cortaron y se secaron en un horno a 70 °C por 72 h. La TCR se determinó con base en el aumento del peso húmedo después de 1, 3, 7, 14 y 28 días de exposición, y con el empleo de la Ec. (4) (Mohammed *et al.*, 2021):

$$TCR \text{ (día}^{-1}\text{)} = \frac{(\ln C_f - \ln C_i)}{\text{día}} \quad \text{Ec. 4}$$

donde, C_i representa el peso húmedo inicial (g) y C_f representa el peso húmedo final (g), después de la exposición del MNZ en las macrófitas.

2.3. Evaluación del sistema híbrido en continuo

En esta etapa se evaluó un sistema híbrido Fenton-humedal subsuperficial, en continuo, en un agua residual doméstica simulada (descrita en la sección 2.2.1), contaminada con una concentración de 5 mg MNZL, a un TRH de 7 días. En el estado pseudo-estacionario se determinó la eficiencia global del sistema para la degradación de la DQO, amonio y metronidazol. El proceso Fenton se realizó con una concentración de H_2O_2 de 29.4 μM y ion ferroso de 11.76 μM , a pH 3. Se operó en un reactor de 20 litros en un tiempo de 16 horas con 40 minutos. Se instalaron dos humedales subsuperficiales en contenedores de acrílico de 100 litros y utilizando la macrófitas *Scirpus lacustris* y grava como medio de soporte, teniendo un volumen de operación de 40 litros. El primer humedal subsuperficial recibió efluente del proceso Fenton mientras que el segundo recibió de forma directa el agua contaminada con metronidazol. Se evaluaron las eficiencias de remoción de MNZ, DQO y amonio por módulo y global.

En cada humedal se determinaron las tasas de carga (MLR) y eliminación de masa (MRR) del MNZ, la DQO y del amonio con el empleo de las Ec. 5 y 6, respectivamente (Werakoon *et al.*, 2020):

$$MLR = C_i \times HLR \quad \text{Ec. 5}$$

$$MRR = (C_i - C_f) \times HLR \quad \text{Ec. 6}$$

Donde, C_i y C_f representan las concentraciones iniciales y finales, respectivamente, y HLR (hydraulic loading rate) que es la velocidad de carga hidráulica.

El modelo cinético de primer orden para humedales de flujo horizontal se implementó para la determinación del coeficiente de velocidad de eliminación de primer orden (K_v), para evaluar la eliminación del MNZ, la DQO y amonio dentro de los sistemas de fitodepuración (Gajewska *et al.*, 2020):

$$C_f/C_i = e^{-K_v t} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde, t se refiere al tiempo de retención hidráulica (TRH).

Se determinó la OTR (oxygen transfer rate) que es la tasa teórica de transferencia de oxígeno para conocer la cantidad de oxígeno disponible para la oxidación eficiente de la DQO y el amonio en los sistemas de fitodepuración (Alayu & Leta, 2021):

$$OTR = q \times (0.7 \times [DQO_i - DQO_f] + 4.3 \times [(N - NH_4^+)_i - (N - NH_4^+)_f]) \quad \text{Ec. 8}$$

Donde $[DQO_i - DQO_f]$ representa la DQO (mg/L) eliminada y $[(N - NH_4^+)_i - (N - NH_4^+)_f]$ representa el nitrógeno de amonio (mg/L) nitrificado dentro de los humedales. En literatura la DBO se ha utilizado tradicionalmente como medida directa de la materia orgánica biodegradable oxidada en los sistemas de fitodepuración, sin embargo, en estudios recientes han utilizado la DQO en lugar de DBO utilizando un factor de conversión de 0.7 como medida de materia orgánica biodegradable. El factor 4.3 se deriva de la estequiometría de la oxidación del amoníaco con oxígeno, es decir, 1 g de amoníaco requiere 4.3 g de O_2 (Platzer, 1999; Kantawanichkul *et al.*, 2009; Alayu & Leta, 2021). Para analizar los resultados obtenidos se utilizaron el método

Tukey's y el diseño factorial estadístico con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) mediante el uso del software estadístico Minitab 18.

2.4. Técnicas analíticas

Para la determinación de amonio se utilizó un electrodo selectivo del ion amoniaco (Phoenix Electrode Co.). La determinación de metronidazol se realizó mediante espectroscopia UV-vis utilizando un espectrofotómetro de doble haz, GENESYS 10S UV-Vis, Thermo Scientific, EE. UU., a una longitud de onda de 320 nm. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de metronidazol fueron 0.043 y 0.13 mg/L, respectivamente. La DQO se determinó por espectrofotometría, por el método de reflujo cerrado (HACH-Espectrofotómetro) [APHA, 1998].

3. Resultados

3.1. Efecto de la concentración de Fe (II) y MNZ en la degradación del metronidazol en cultivos por lote

La Figura 3.1.1. muestra los perfiles de degradación del metronidazol a 0.5 y 5 mg MNZ/L. Se observó un comportamiento cinético similar en todas las concentraciones de Fe^{2+} evaluadas, ya que no se observó una diferencia significativa en las tasas de degradación (Tabla 3.1.1.). En todos los estudios evaluados a una concentración inicial de 0.5 mg MNZ/L, las eficiencias de degradación alcanzadas fueron del 99%. En la literatura es escasa o nula la información con respecto a la degradación de MNZ en concentraciones bajas. Por ejemplo, Shemer *et al.* (2006) reportaron a una concentración de 1 mg MNZ/L y con las mismas concentraciones de hierro evaluadas en el presente trabajo, que las eficiencias de degradación fueron bajas, de 53, 73 y 76%, respectivamente. En el presente trabajo, a una concentración inicial de 5 mg MNZ/L, tanto las eficiencias como las tasas de degradación mejoraron debido al incremento de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Las tasas de degradación obtenidas fueron de 2 ± 0.1 , 4 ± 0.50 y 6 ± 1.5 mg MNZ/L-min, respectivamente, mientras que las eficiencias de degradación fueron de $49 \pm 6\%$, $73 \pm 16\%$ y $94 \pm 6\%$, respectivamente. A pesar de que el comportamiento cinético mejoró, las eficiencias de degradación fueron bajas con respecto al estudio con 0.5 mg MNZ/L.

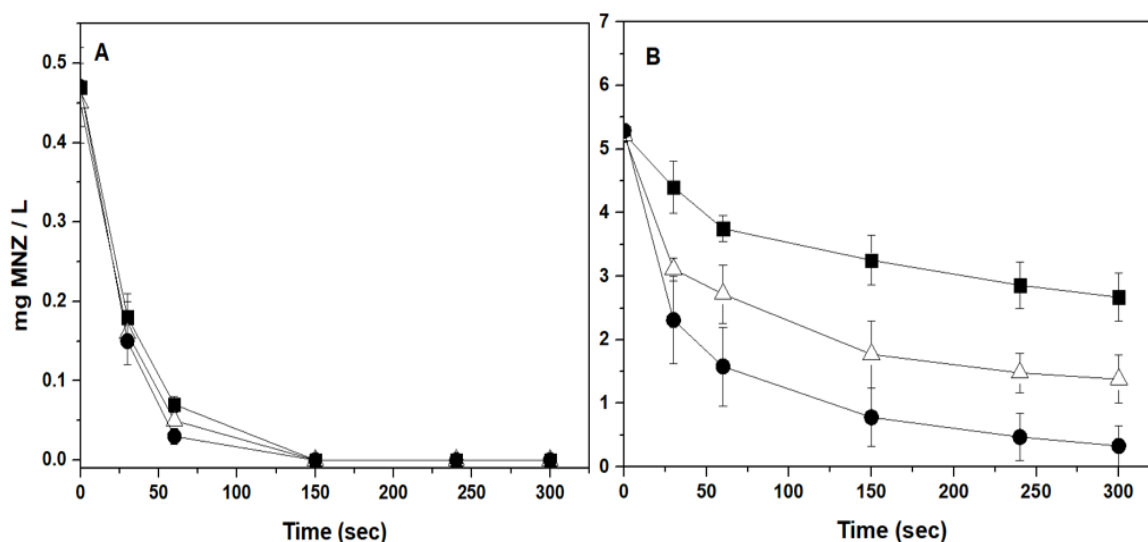


Figura 3.1.1. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios por lotes. A) 0.5 mg MNZ/L; B) 5 mg MNZ/L.

A una concentración inicial de 10 mg MNZ/L (Figura 3.1.2.A), las eficiencias y tasas de degradación mejoraron concomitantemente con el incremento de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, que fueron de $37 \pm 4\%$, $51 \pm 1.5\%$, $54 \pm 1\%$ y 2 ± 0.2 , 2 ± 1 , 3 ± 0.5 mg MNZ/L-min, respectivamente (Tabla 3.1.1.). Estos resultados son alentadores y superiores a los reportados por Ahmadzadeh & Dolatabadi (2018). Estos autores observaron una eficiencia de degradación del 28.2% con el empleo de un proceso electroquímico tipo Fenton alimentado con 10 mg MNZ/L. Por el contrario, Luo *et al.* (2019) reportaron una eficiencia de degradación de MNZ del 93% con el proceso Fenton heterogéneo a una concentración inicial de 10 mg MNZ/L, en un tiempo de reacción de 180 min. Bu *et al.* (2015) reportaron una eficiencia de degradación de MNZ del 92%, a través del proceso de oxidación fotocatalítica, en un tiempo de reacción de 240 min. Las altas eficiencias de degradación observadas por ambos autores podrían estar ligadas al tipo de proceso de oxidación empleado, además del largo tiempo de reacción evaluado, que fue 36 y 48 veces mayor con respecto al presente trabajo.

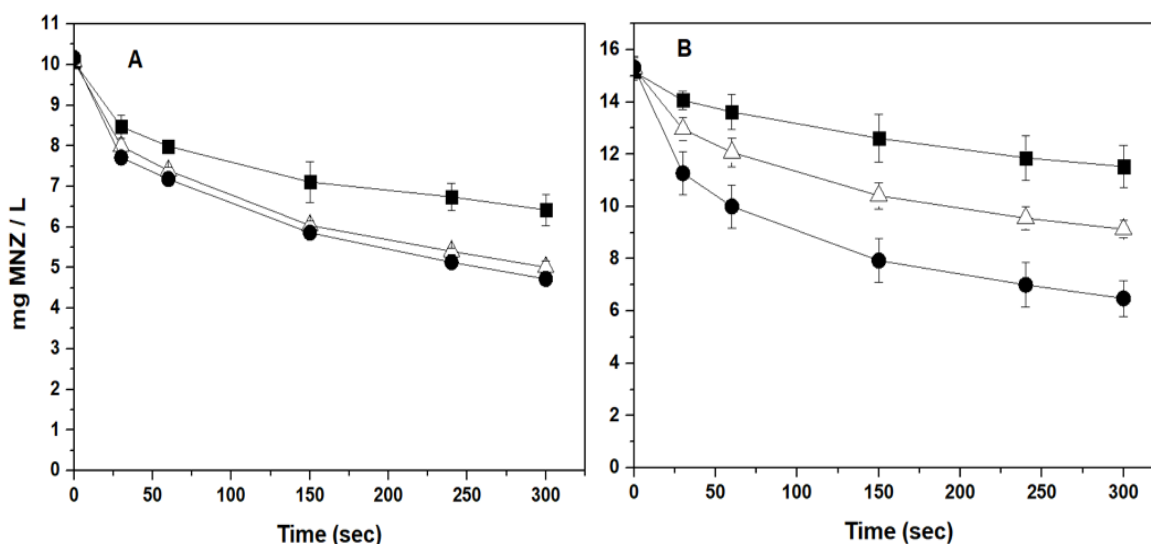


Figura 3.1.2. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios por lotes. A) 10 mg MNZ/L; B) 15 mg MNZ/L.

En los estudios por lote, a concentraciones de 15 y 20 mg de MNZ/L, el comportamiento cinético también mejoró con respecto al incremento de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, sin embargo, las eficiencias de degradación continuaron a la baja con respecto a los estudios por lote mencionados anteriormente (Figura 3.1.2.B, Tabla 3.1.1.). Por ejemplo, a 15 mg de MNZ/L, las eficiencias de degradación alcanzadas fueron de $24 \pm 5\%$, $42 \pm 2\%$ y $58 \pm 4\%$, respectivamente, mientras que en el experimento con 20 mg de MNZ/L (Figura 3.1.3.) las eficiencias de degradación fueron de $28 \pm 8\%$, $40 \pm 4\%$ y $51 \pm 15\%$, respectivamente.

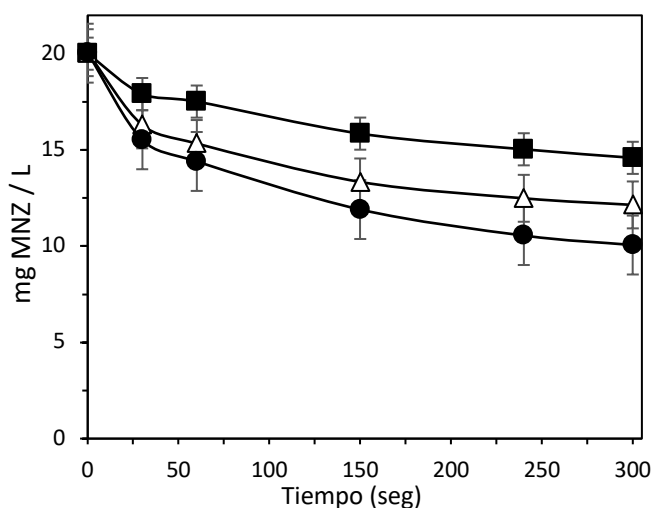


Figura 3.1.3. Perfiles de degradación de metronidazol en estudios en lotes. 20 mg MNZ/L.

Tabla 3.1.1. Tasas de degradación volumétrica en cultivos en lotes (* mg MNZ/L-min).

mg MNZ/L	2.94 μM Fe ²⁺	5.88 μM Fe ²⁺	11.76 μM Fe ²⁺
0.5	0.65 ± 0.21*	0.76 ± 0.23	0.66 ± 0.16
5	1.55 ± 0.06	3.77 ± 0.50	5.85 ± 1.49
10	2.26 ± 0.15	2.05 ± 0.36	2.93 ± 0.42
15	1.15 ± 0.52	2.87 ± 0.39	5.78 ± 0.76
20	2.04 ± 0.43	5.09 ± 0.85	5.67 ± 1.35

Talwar *et al.* (2020) observaron en el proceso foto-Fenton que a una concentración inicial de 25 mg/L la eficiencia de degradación fue del 15%, en 15 min de reacción; este es un valor experimental menor con respecto a la eficiencia de degradación obtenida en el presente trabajo. Talwar *et al.* (2019a) y Talwar *et al.* (2019b) trabajaron con una concentración inicial de 25 mg/L en cultivos por lote, los cuales alcanzaron eficiencias de degradación del 34.7% y 45% en 2 y 3.5 horas de tratamiento, respectivamente. En el presente trabajo, se observaron eficiencias de degradación muy similares, pero en tiempos de reacción más cortos. Los resultados experimentales mostraron que, al aumentar la concentración del antibiótico, disminuyó la eficiencia de degradación del MNZ, y esto podría atribuirse al hecho

de que el número de radicales producidos no fue el suficiente para oxidar el metronidazol. Por lo tanto, se tendría que hacerse un ajuste a la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ con la finalidad de mejorar la degradación.

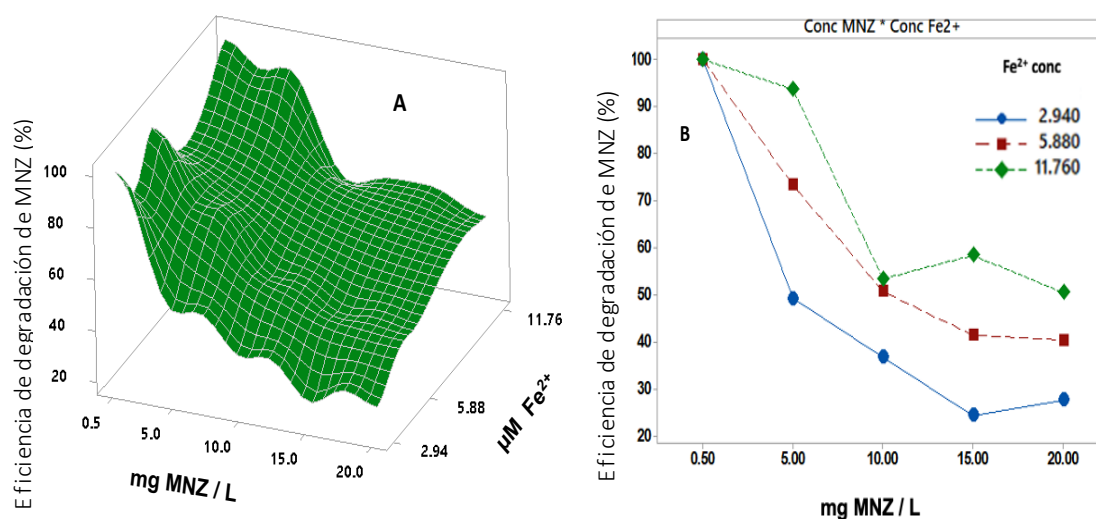


Figura 3.1.4. Gráficos de superficie (A) e interacción (B) para la degradación de MNZ a las diferentes concentraciones de Fe^{2+} y MNZ evaluadas en los cultivos por lotes.

La Figura 3.1.4. muestra las gráficas de superficie e interacción de todos los tratamientos obtenidos en el programa estadístico Minitab 18. En términos de las eficiencias de degradación del MNZ, el diseño factorial indicó que el mejor tratamiento se observó a una concentración de MNZ de 0.5 mg/L, independientemente de la concentración de Fe^{2+} evaluada (Figura 3.1.4.A). En la gráfica de interacción puede observarse que las tres concentraciones de hierro evaluadas presentaron eficiencias de degradación de 99%, a una concentración inicial de 0.5 mg MNZ/L, por lo tanto, la menor concentración de hierro debería ser empleada para el tratamiento de aguas residuales que contienen una concentración de MNZ menor o igual a 0.5 mg/L, con la finalidad de disminuir los costos operativos. Por otra parte, en la literatura está limitada la información sobre el modelo cinético para la degradación del metronidazol. En el presente trabajo, tres modelos cinéticos se utilizaron para estudiar el perfil de degradación del MNZ en 2.94 μM Fe^{2+} y 29.4 μM H_2O_2 (Figura 3.1.5). Como se puede observar en la Tabla 3.1.2 y en la Figura

3.1.5, los valores del coeficiente de determinación (R^2) para el modelo BMG son en su mayoría mayores con respecto a los modelos de primer y segundo orden. Por lo tanto, el modelo cinético BMG fue el que mejor describió la degradación del MNZ por el proceso Fenton.

Tabla 3.1.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ.

mg MNZ/L	Modelo cinético de Primer orden		Modelo cinético de Segundo orden		Modelo cinético BMG		
	k_1 ; seg^{-1}	R^2	k_2 ; L/mg-seg	R^2	m	b	R^2
0.5	0.0322	1.00	0.2090	0.93	16.041	0.9352	1.00
5	0.0021	0.91	0.0060	0.96	131.01	1.6295	0.99
10	0.0013	0.87	0.0002	0.91	138.88	2.3725	0.99
15	0.0008	0.95	0.0001	0.94	258.28	2.9126	0.98
20	0.0009	0.92	0.0001	0.97	383.76	2.9959	0.98

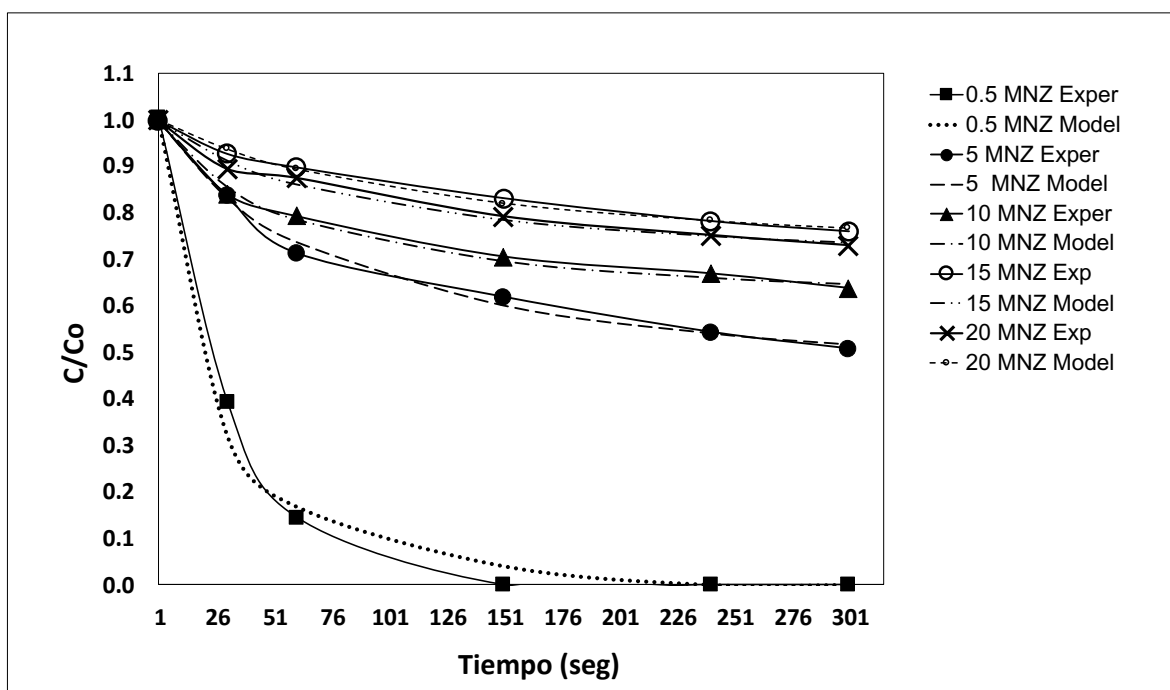


Figura 3.1.5. Previsión de la concentración de MNZ por el modelo BMG. $2.94 \mu\text{M}$ de Fe^{2+} , $29.4 \mu\text{M}$ de H_2O_2 y concentración de MNZ de 0.5 a 20 mg/L.

3.2. Efecto del pH en la degradación del metronidazol en cultivos por lote

El valor del pH es un factor que influye en la degradación de los compuestos orgánicos mediante el proceso Fenton (Zhang *et al.*, 2019). En la mayoría de los casos, se ha determinado que el pH óptimo para la reacción de Fenton es de 3 a 4, independientemente del contaminante a evaluar (Gogate & Pandit, 2004; Sohrabi *et al.*, 2017; Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Con base en lo anterior, el efecto del pH se evaluó con el fin de obtener las mejores condiciones para degradar el MNZ usando tres relaciones molares (Figura 3.2.1). Los resultados indicaron que el mejor pH para la degradación de MNZ fue de 3.5. A este pH, las reacciones catalíticas se llevan a cabo sin ningún problema, donde la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) es exitosa. Por otro lado, las bajas eficiencias de degradación observadas a pH 5 y 7 están comúnmente relacionadas con la formación de complejos de Fe (II) y la precipitación de oxihidróxidos férricos (Shemer *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2019). En estas condiciones, los oxihidróxidos férricos inhiben la regeneración de iones ferrosos, lo que afecta la generación de radicales $\bullet\text{OH}$. De igual forma, se ha reportado que el potencial de oxidación de los radicales disminuye con el aumento del pH (Gogate & Pandit, 2004; Babuponnusami & Muthukumar, 2013). Por lo tanto, un control adecuado del pH eficientizará el proceso Fenton.

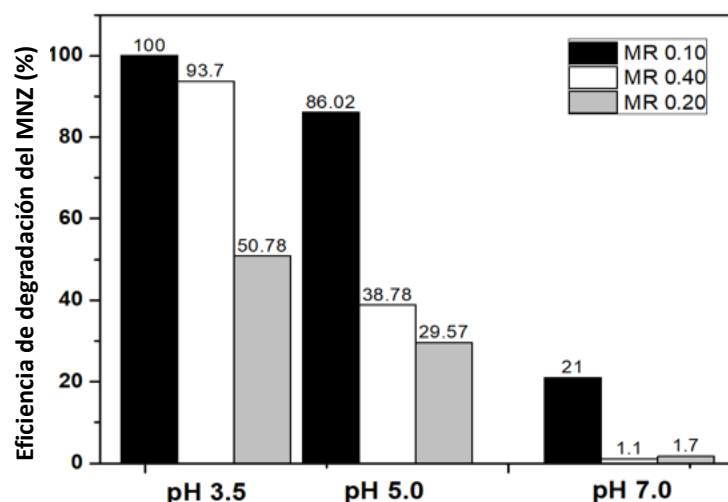


Figura 3.2.1. Eficiencia de degradación del MNZ a diferentes relaciones molares (MR) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en función del pH. MR 0.10 ($2.94 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$ y 0.5 mg MNZ/L); MR 0.40 ($11.76 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$ y 5 mg MNZ/L); MR 0.20 ($5.88 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$ y 10 mg MNZ/L).

El efecto del pH en la degradación de los contaminantes orgánicos y recalcitrantes en procesos de optimización tipo Fenton es similar al proceso Fenton convencional, como al del presente trabajo. Por ejemplo, Sohrabi *et al.* (2017) determinaron que el pH óptimo para la degradación de carmoisina con el proceso foto-Fenton, fue de 3.5. Xia *et al.* (2019) observaron que la mejor eficiencia de degradación de la DQO fue a un pH 3.0 con el empleo del proceso electroquímico-Fenton. Liu *et al.* (2018) reportaron un amplio intervalo de pH, de 3 a 9, para la degradación de colorantes azoicos mediante el uso de un proceso de Fenton heterogéneo. No obstante, hay factores que deben tenerse en cuenta para la degradación de contaminantes, tales como la composición y estructura de los catalizadores, así como el tipo y la concentración del contaminante que se desea evaluar (Zhang *et al.*, 2019). Finalmente, el pH presentó un efecto significativo en la degradación del metronidazol mediante el proceso Fenton.

3.3. Evaluación de la degradación del MNZ presente en un agua residual doméstica simulada, en cultivos por lote.

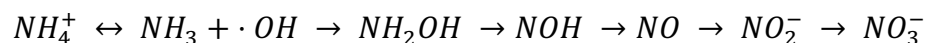
3.3.1. Estudios control

La Tabla 3.3.1.1. muestra las concentraciones iniciales y las eficiencias de degradación de DQO y NH_4^+ presentes en el agua doméstica simulada, sin metronidazol, a las diferentes relaciones molares (RM) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ evaluadas; RM de 0.10 ($2.94 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$); RM de 0.20 ($11.76 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$); y una RM de 0.40 ($11.76 \mu\text{M Fe}^{2+}/29.4 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$).

Tabla 3.3.1.1. Concentraciones iniciales y eficiencias de degradación de la DQO y NH_4^+ , en un tiempo de reacción de 5 minutos.

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Eficiencias de degradación (%)		
		RM 0.10	RM 0.20	RM 0.40
DQO	469	3 ± 2	5 ± 2	6 ± 2
NH_4^+	186	42 ± 3	45 ± 2	52 ± 4

Los resultados experimentales mostraron bajas eficiencias de degradación de la DQO, las cuales fueron inferiores al 6% para las tres relaciones molares evaluadas. Por otro lado, se observó una oxidación del NH_4^+ , donde las eficiencias de degradación aumentaron con el incremento de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, las cuales fueron del 42 ± 3 , 45 ± 2 y 52 ± 4 %, respectivamente. Estos resultados experimentales indicaron que el amonio presentó una mayor afinidad por los reactivos Fenton. El H_2O_2 tiene un mayor poder oxidativo a un pH inferior a 7, y genera en mayor cantidad radicales $\cdot\text{OH}$, mismos que permiten llevar a cabo la oxidación del amonio en nitrito y nitrato (Casierra-Martínez *et al.*, 2016), de acuerdo con la siguiente reacción química (Ndounla & Pulgarin, 2014):



Debido a que el agua residual doméstica se caracteriza por tener una menor concentración de amonio, se redujo este contaminante y posteriormente se evaluó (Tabla 3.3.1.2.).

Tabla 3.3.1.2. Concentraciones iniciales y eficiencias de degradación de DQO y NH_4^+ , en un tiempo de reacción de 5 minutos.

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Eficiencias de degradación (%)		
		RM 0.10	RM 0.20	RM 0.40
DQO	474	7 ± 3	13 ± 4	15 ± 3
NH_4^+	55	14 ± 1	17 ± 1	35 ± 2

Los resultados experimentales indicaron que las eficiencias de degradación de la DQO continuaron bajas, del 7 ± 3 , 13 ± 4 y 15 ± 3 %, respectivamente. Respecto al amonio, se observó una menor oxidación del NH_4^+ , con eficiencias de degradación del 14 ± 1 , 17 ± 1 y 35 ± 2 %, respectivamente, en comparación con el estudio donde se evaluó una mayor concentración inicial de amonio. No obstante, a pesar de disminuir la concentración de amonio, este continúa presentando una mayor afinidad por los radicales $\cdot OH$. Cabe resaltar que, para ambos contaminantes, las eficiencias de degradación aumentaron con el incremento de la relación molar Fe^{2+}/H_2O_2 .

En ambos estudios, en términos de eficiencias de degradación, el reactivo Fenton presentó una mayor afinidad por el amonio, con respecto a la DQO, esto podría deberse a la concentración inicial de la DQO, que es 8 veces mayor a la del amonio. Por otro lado, las bajas eficiencias de degradación de la DQO podrían estar relacionadas a las bajas concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 evaluadas y a la competencia cinética de ambos contaminantes por los radicales $\cdot OH$. Por ejemplo, Ammar *et al.* (2016) reportaron un 98% de eficiencia en la degradación de 475 mg DQO/L mediante el proceso foto-Fenton, con concentraciones de 1 mmol/L de Fe^{2+} y 40 mmol/L de H_2O_2 . Los mismos autores reportaron un 72% de eficiencia en la degradación de 960 mg DQO/L, con 1 mmol/L de Fe^{2+} y 60 mmol/L de H_2O_2 en el proceso Fenton. Cabe señalar que estos autores no evaluaron simultáneamente una segunda molécula como es el caso del amonio.

Con base a lo anterior, los estudios mostraron el efecto del proceso Fenton en el agua residual doméstica simulada a dos concentraciones iniciales de NH_4^+ y una

DQO biodegradable, sin la presencia del metronidazol, por lo que, al incorporar el MNZ en el agua residual doméstica simulada podría existir una competencia de radicales hidroxilos entre el MNZ y NH_4^+ , lo que podría afectar la degradación del metronidazol, que es el contaminante objetivo.

3.3.2. Degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada que contiene una concentración alta de amonio

En la Figura 3.3.2.1. se muestran los perfiles de degradación del metronidazol en concentraciones iniciales de 0.5, 5, 10, 15 y 20 mg MNZ/L, y con el empleo de las mejores condiciones Fenton presentadas en la sección 3.1. Los resultados experimentales mostraron que el MNZ se oxidó rápidamente en los primeros 30 segundos, y posterior a este tiempo, el perfil permaneció prácticamente sin cambio. Las eficiencias de degradación alcanzadas se presentan en la Tabla 3.3.2.1.

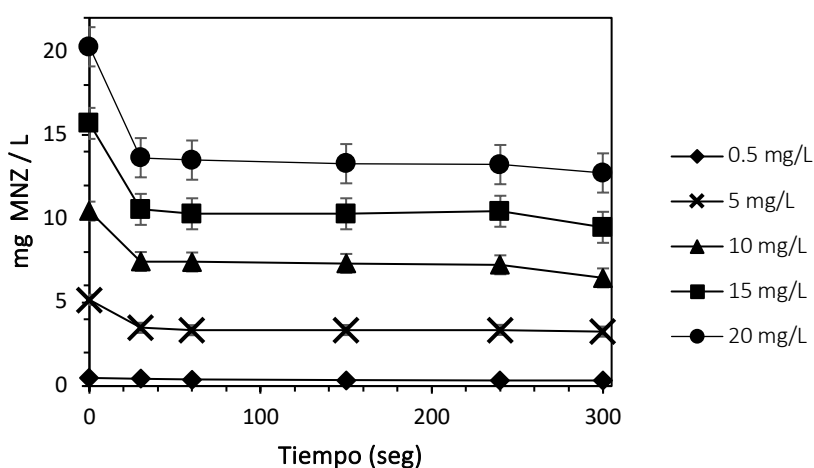


Figura 3.3.2.1. Perfiles de degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada en estudios por lote. Condiciones iniciales: 0.5 mg MNZ/L, 2.94 μ M de Fe^{2+} , 29.4 μ M de H_2O_2 ; 5 mg MNZ/L, 11.76 μ M de Fe^{2+} , 29.4 μ M de H_2O_2 ; 10 mg MNZ/L, 11.76 μ M de Fe^{2+} , 29.4 μ M de H_2O_2 ; 15 mg MNZ/L, 2.94 μ M de Fe^{2+} , 11.76 μ M de H_2O_2 ; 20 mg MNZ/L, 11.76 μ M de Fe^{2+} , 29.4 μ M de H_2O_2 .

De igual forma, se calcularon las eficiencias de degradación de la DQO y NH_4^+ (Tabla 3.3.2.1.). Al igual que en el estudio de la sección 3.3.1., se observaron bajas eficiencias de degradación de la DQO, inferiores al 6% en cada una de las

concentraciones de MNZ evaluadas. Por otro lado, también se observó la oxidación del NH_4^+ , no obstante, las eficiencias de degradación también fueron bajas, menores al 21%. En este sentido, la reacción Fenton presenta cierta afinidad por los contaminantes evaluados, teniendo primeramente el MNZ, después el NH_4^+ y finalmente la DQO.

Tabla 3.3.2.1. Eficiencias de degradación del MNZ, DQO y NH_4^+ del agua residual doméstica simulada con una concentración inicial de NH_4^+ de 186 mg/L.

MNZ (mg/L)	Eficiencias de degradación (%)		
	MNZ	DQO	NH_4^+
0.5	33 ± 1	2 ± 1	9 ± 0.2
5	37 ± 0.5	1 ± 0.8	7 ± 0.6
10	39 ± 1	6 ± 3	17 ± 0.5
15	40 ± 0.1	4 ± 2	21 ± 0.6
20	36 ± 0.1	3 ± 1	14 ± 0.6

En el presente estudio, tres modelos cinéticos se utilizaron para estudiar el perfil de degradación del MNZ presente en agua residual simulada (Tabla 3.3.2.2.). Como se puede observar en la Tabla 3.3.2.2 y en la Figura 3.3.2.2, los valores de R^2 para el modelo BMG son en su mayoría más altos con respecto a los modelos de primer y segundo orden. Por lo tanto, el modelo cinético BMG fue el mejor modelo para describir la degradación del MNZ presente en un agua residual doméstica simulada.

Tabla 3.3.2.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ presente en agua residual doméstica simulada.

mg MNZ/L	Modelo cinético de Primer orden		Modelo cinético de Segundo orden		Modelo cinético BMG		
	k_1 ; seg^{-1}	R^2	k_2 ; L/mg- seg	R^2	m	b	R^2
0.5	0.0012	0.84	0.003	0.87	107.55	2.8	0.96
5	0.0009	0.36	0.0002	0.38	7.78	2.76	1
10	0.001	0.52	0.0001	0.57	33.02	2.8	0.97
15	0.001	0.41	0.00008	0.44	16.34	2.67	0.99
20	0.0009	0.40	0.00006	0.42	12.02	2.73	1

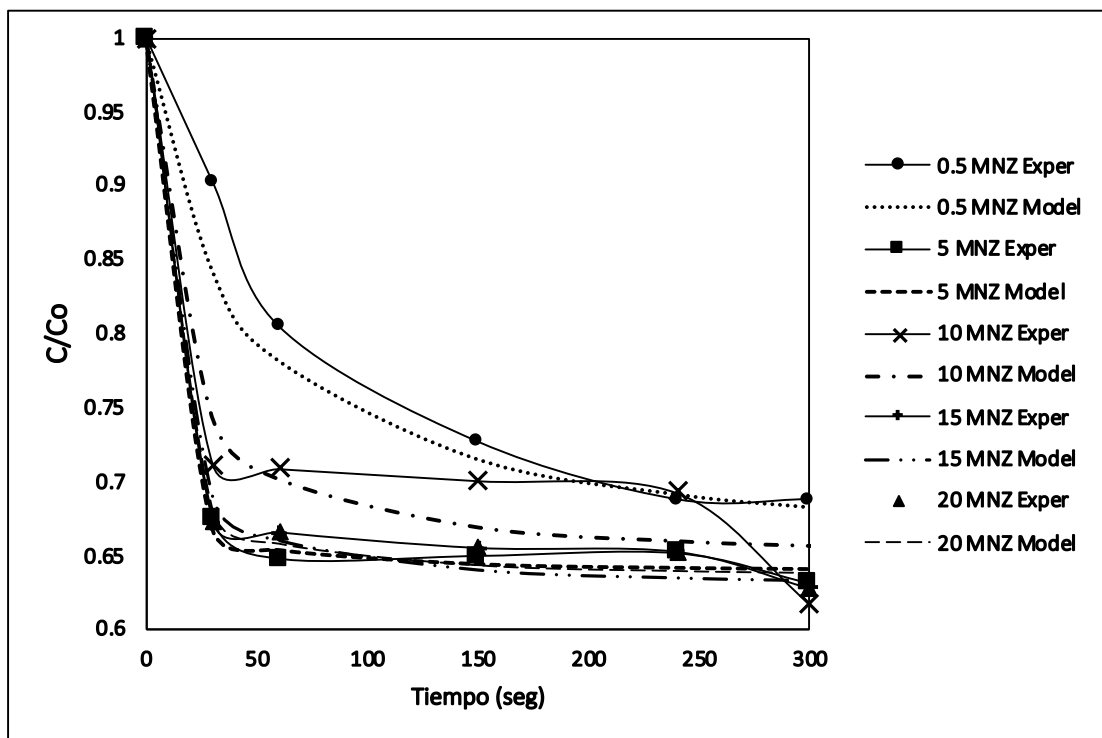


Figura 3.3.2.2. Comportamiento del modelo cinético BMG a las diferentes concentraciones iniciales de MNZ. Exper: experimental; Model: modelo.

Tabla 3.3.2.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG.

mg MNZ/L	m (seg)	1/m (seg ⁻¹)	b	1/b	R ²
0.5	107.55	0.0093	2.8	0.3571	0.96
5	7.78	0.1285	2.76	0.3623	1
10	33.02	0.0303	2.8	0.3571	0.97
15	16.34	0.0612	2.67	0.3745	0.99
20	12.02	0.0832	2.73	0.3663	1

Las constantes características del modelo BMG, m y b, corresponden a la velocidad inicial y la capacidad oxidativa de las reacciones, respectivamente. A partir de estas constantes, se calcularon 1/m y 1/b, que representan la velocidad inicial de degradación del MNZ y la capacidad máxima de oxidación del proceso Fenton (Behnajady *et al.*, 2007; Santana *et al.*, 2019). En la Tabla 3.3.2.3 se puede observar

que los valores de $1/m$ y $1/b$ son bajos. De acuerdo con Behnajady *et al.* (2007) mencionan que cuanto más altos sean los valores de $1/m$ (cerca de 1), más rápida será la velocidad inicial de degradación del MNZ. Por otro lado, valores de $1/b$ cercanos a 1, indican una alta capacidad oxidativa del proceso Fenton (Santana *et al.*, 2019). Los valores bajos de $1/m$ y $1/b$ del presente estudio podrían estar relacionados a diferentes factores, tales como, las condiciones Fenton (relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), competencia cinética entre los contaminantes, y el tiempo de reacción.

3.3.3. Degradación del MNZ presente en el agua residual doméstica simulada que contiene una concentración baja de amonio

En la Figura 3.3.3.1 se muestran los perfiles de degradación del metronidazol en concentraciones iniciales de 0.5, 5, 10, 15 y 20 mg MNZ/L, empleando las mismas condiciones Fenton utilizadas en la sección 3.3.2. Los resultados experimentales mostraron de igual forma una rápida oxidación del MNZ en los primeros 30 segundos, sin embargo, después de los 150 segundos se observó una lenta oxidación. Las eficiencias de degradación del MNZ alcanzadas fueron superiores al estudio donde se evaluó a una alta concentración inicial de amonio, como se puede apreciar en la Tabla 3.3.3.1.

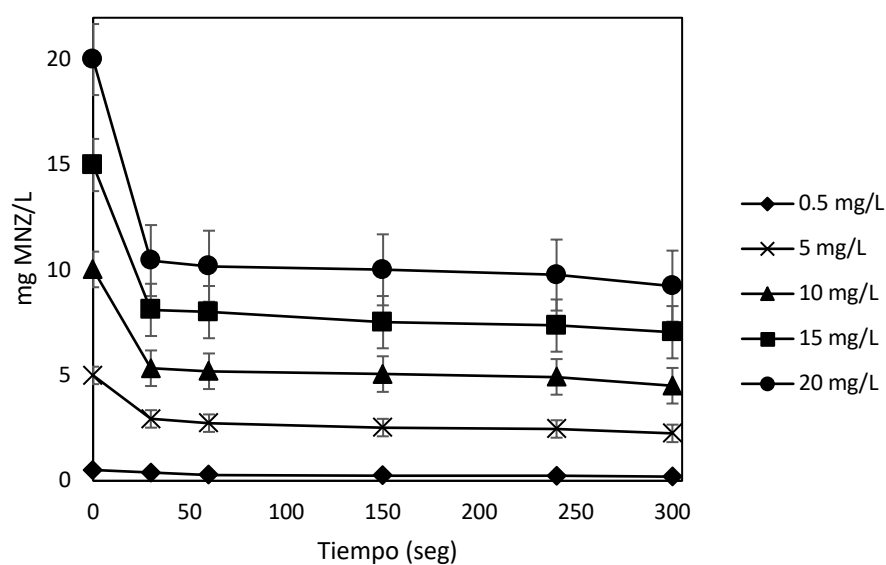


Figura 3.3.3.1. Perfiles de degradación del metronidazol presente en el agua simulada en estudios en lote. Condiciones iniciales: 0.5 mg MNZ/L, 2.94 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 5 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 10 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 ; 15 mg MNZ/L, 2.94 μM de Fe^{2+} , 11.76 μM de H_2O_2 ; 20 mg MNZ/L, 11.76 μM de Fe^{2+} , 29.4 μM de H_2O_2 .

Se determinaron las eficiencias de degradación de la DQO y NH_4^+ (Tabla 3.3.3.1). Las eficiencias de degradación de la DQO fueron de 3 ± 2 , 9 ± 2 , 11 ± 5 , 12 ± 4 y $14 \pm 4\%$, respectivamente, no obstante, estas eficiencias son superiores a los obtenidos en el estudio donde se evaluó a una alta concentración de amonio. Para el caso del NH_4^+ , también se oxidó, sin embargo, las eficiencias de degradación disminuían con el incremento de la concentración de MNZ, siendo de 30 ± 3 , 25 ± 3 , 15 ± 3 , 7 ± 3 y $3 \pm 2\%$, respectivamente. De igual forma, la reacción Fenton presentó cierta afinidad por los contaminantes evaluados al incrementar la concentración inicial de MNZ. Para 0.5, 5 y 10 mg de MNZ/L el orden fue el siguiente: $\text{MNZ} > \text{NH}_4^+ > \text{DQO}$; y para 15 y 20 mg de MNZ/L fue: $\text{MNZ} > \text{DQO} > \text{NH}_4^+$.

Tabla 3.3.3.1. Eficiencias de degradación del MNZ, DQO y NH_4^+ del agua residual doméstica simulada con una concentración inicial de NH_4^+ de 55 mg/L.

MNZ (mg/L)	Eficiencias de degradación (%)		
	MNZ	DQO	NH_4^+
0.5	63 ± 3	3 ± 2	30 ± 3
5	55 ± 4	9 ± 2	25 ± 3
10	55 ± 2	11 ± 5	15 ± 3
15	53 ± 4	12 ± 4	7 ± 3
20	53 ± 5	14 ± 4	3 ± 2

Los resultados experimentales se ajustaron a los tres modelos cinéticos mencionados anteriormente para estudiar el perfil de degradación del MNZ (Tabla 3.3.7). En dicha Tabla y en la Figura 3.3.4, se pueden observar los valores de R^2 para los tres modelos, por ejemplo, el modelo BMG obtuvo valores prácticamente de 1, por lo que, el modelo cinético BMG fue el que mejor describió la degradación del MNZ.

Tabla 3.3.3.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la degradación del MNZ presente en un agua doméstica simulada.

mg MNZ/L	Modelo cinético de Primer orden		Modelo cinético de Segundo orden		Modelo cinético BMG		
	k_1 ; seg^{-1}	R^2	k_2 ; L/mg-seg	R^2	m	b	R^2
0.5	0.0026	0.79	0.0087	0.86	48.1	1.62	0.97
5	0.0018	0.58	0.0006	0.68	17.76	1.80	1
10	0.0016	0.46	0.0003	0.53	9.6	1.80	1
15	0.0016	0.45	0.0002	0.52	8.21	1.82	1
20	0.0015	0.41	0.0001	0.46	7.7	1.86	1

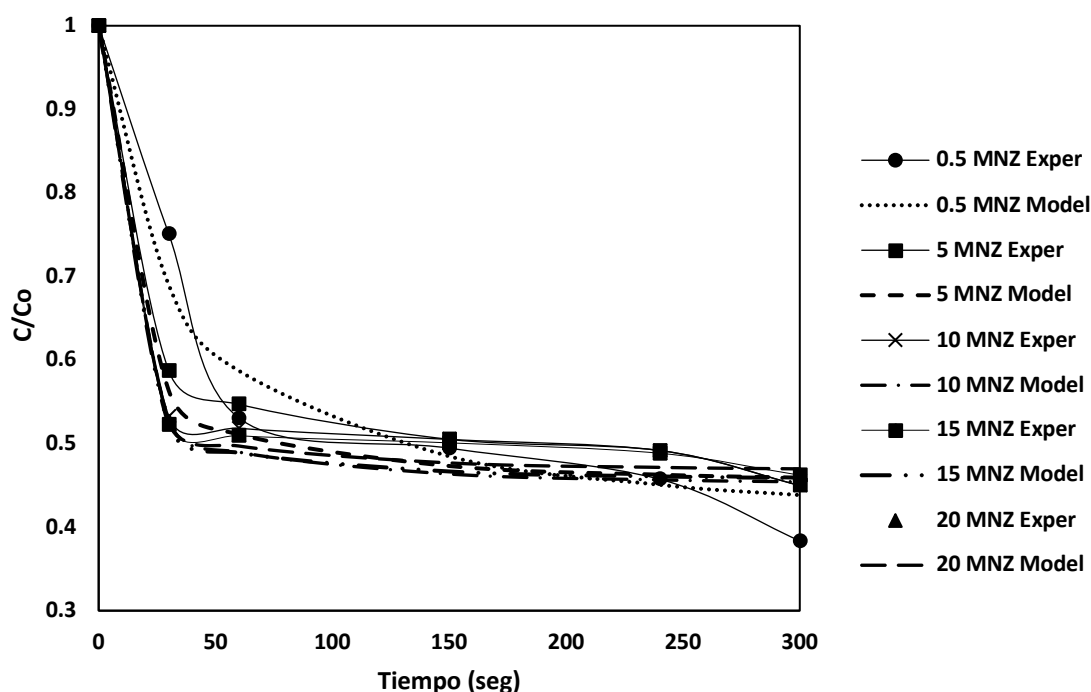


Figura 3.3.3.2. Comportamiento del modelo cinético BMG a las diferentes concentraciones iniciales de MNZ. Exper: experimental; Model: modelo.

Tabla 3.3.3.3. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG

mg MNZ/L	m (seg)	1/m (seg ⁻¹)	b	1/b	R^2
0.5	48.1	0.0208	1.62	0.6173	0.97
5	17.76	0.0680	1.80	0.5556	1
10	9.6	0.1042	1.80	0.5556	1
15	8.21	0.1218	1.82	0.5495	1
20	7.7	0.1299	1.86	0.5376	1

En la Tabla 3.3.3.3 se presentan los parámetros cinéticos del modelo BMG. Los valores de los parámetros cinéticos, $1/m$ y $1/b$, fueron superiores a los experimentos donde se evaluó una concentración alta de amonio. En el caso de $1/b$ que habla de la capacidad oxidativa del proceso Fenton, este mejoró en un 40% aproximadamente. Esta mejoría podría asociarse a la disminución de la concentración inicial de amonio, lo que ratifica la competencia cinética que hay entre los contaminantes frente a los radicales $\cdot OH$; lo cual se vio reflejado con el

incremento de las eficiencias de degradación del MNZ. Respecto al parámetro que refleja la velocidad de degradación del MNZ, $1/m$, también mejoró significativamente. Por ejemplo, Bougdour *et al.*, (2018) y Santana *et al.*, (2019), utilizando el proceso de peroxidisulfato activado de iones de hierro y el proceso Fenton, observaron que el modelo cinético BMG fue el que mejor se ajustó a los resultados obtenidos en la degradación de los colorantes amarillo reactivo 17 y del azo-metilnaranja, con valores de $1/m$ y $1/b$ superiores a los del presente trabajo. Los resultados de los parámetros cinéticos que encontraron fueron cercanos a 1, ya que solo evaluaron una sola molécula. Cabe señalar que en la literatura hay escasa información de estudios cinéticos utilizando el modelo BMG en la degradación de fármacos como es el caso del metronidazol, por lo que los resultados obtenidos en el presente trabajo serán de gran aporte para los estudios de degradación de contaminantes emergentes por el proceso Fenton.

Finalmente, los resultados experimentales indicaron que existe una competencia de los radicales hidroxilos por la DQO, amonio y MNZ. Las eficiencias de degradación del amonio disminuyeron con respecto a ambos estudios control, surgiendo una mayor afinidad de reacción de los radicales hidroxilos por la molécula de MNZ principalmente, no obstante, las eficiencias de degradación fueron bajas. Así mismo, se puede observar que la presencia de altas concentraciones de amonio puede afectar las eficiencias de degradación del MNZ y de la DQO. Por lo tanto, se tendría que hacer un ajuste en la relación molar Fe^{2+}/H_2O_2 con la finalidad de mejorar las eficiencias de degradación del MNZ.

3.4. Evaluación en la fitoremovición del MNZ mediante *Scirpus lacustris* sin y con pretratamiento Fenton

3.4.1. Fitoremovición del metronidazol

En la Figura 3.4.1.1 se presenta el perfil de la degradación del metronidazol a una concentración inicial de 0.5 mg/L. A los 28 días de evaluación las eficiencias de remoción del MNZ con y sin plantas fueron de 93 ± 2 %. Estos resultados

experimentales indicaron que el metronidazol no se removió vía por las plantas, sino que posiblemente se adsorbió en el material poroso (grava).

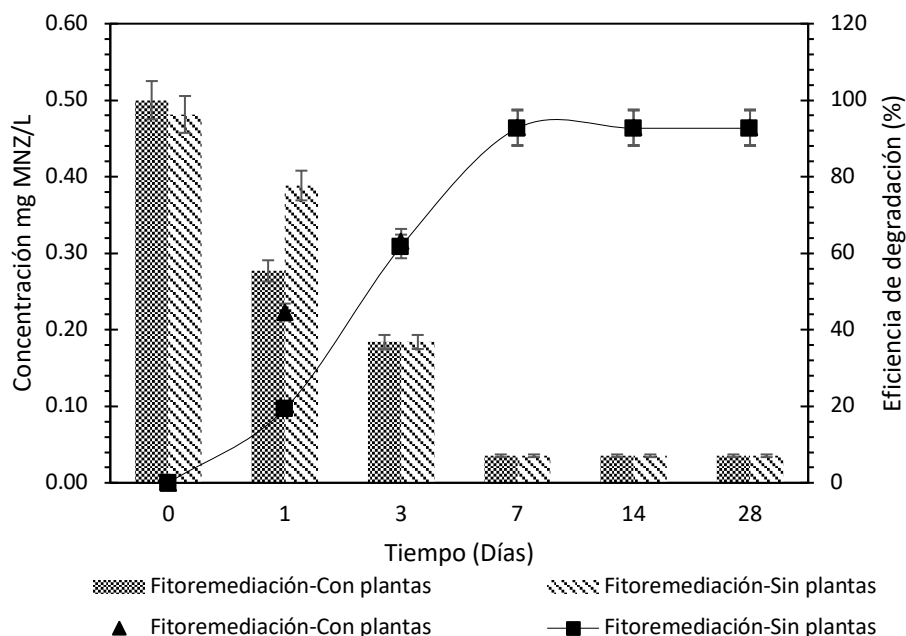


Figura 3.4.1.1. Eficiencia de remoción y concentración del MNZ con sistema de fitoremediación con y sin plantas. 0.5 mg MNZ/L.

En la Figura 3.4.2 se presentan los perfiles de remoción del MNZ a las concentraciones iniciales de 5 a 20 mg/L. Los estudios con plantas mostraron eficiencias de remoción de $81 \pm 4\%$, $84 \pm 1\%$, $85 \pm 2\%$ y $87 \pm 6\%$, respectivamente. Mientras que los estudios control, sin macrófitas, las eficiencias de remoción observadas fueron de $4 \pm 2\%$, $20 \pm 6\%$, $11 \pm 2\%$ y $20 \pm 1\%$, respectivamente; estas remociones estuvieron prácticamente asociadas al fenómeno de adsorción de la grava. No obstante, la mayor fracción del metronidazol fue eliminada vía macrófitas.

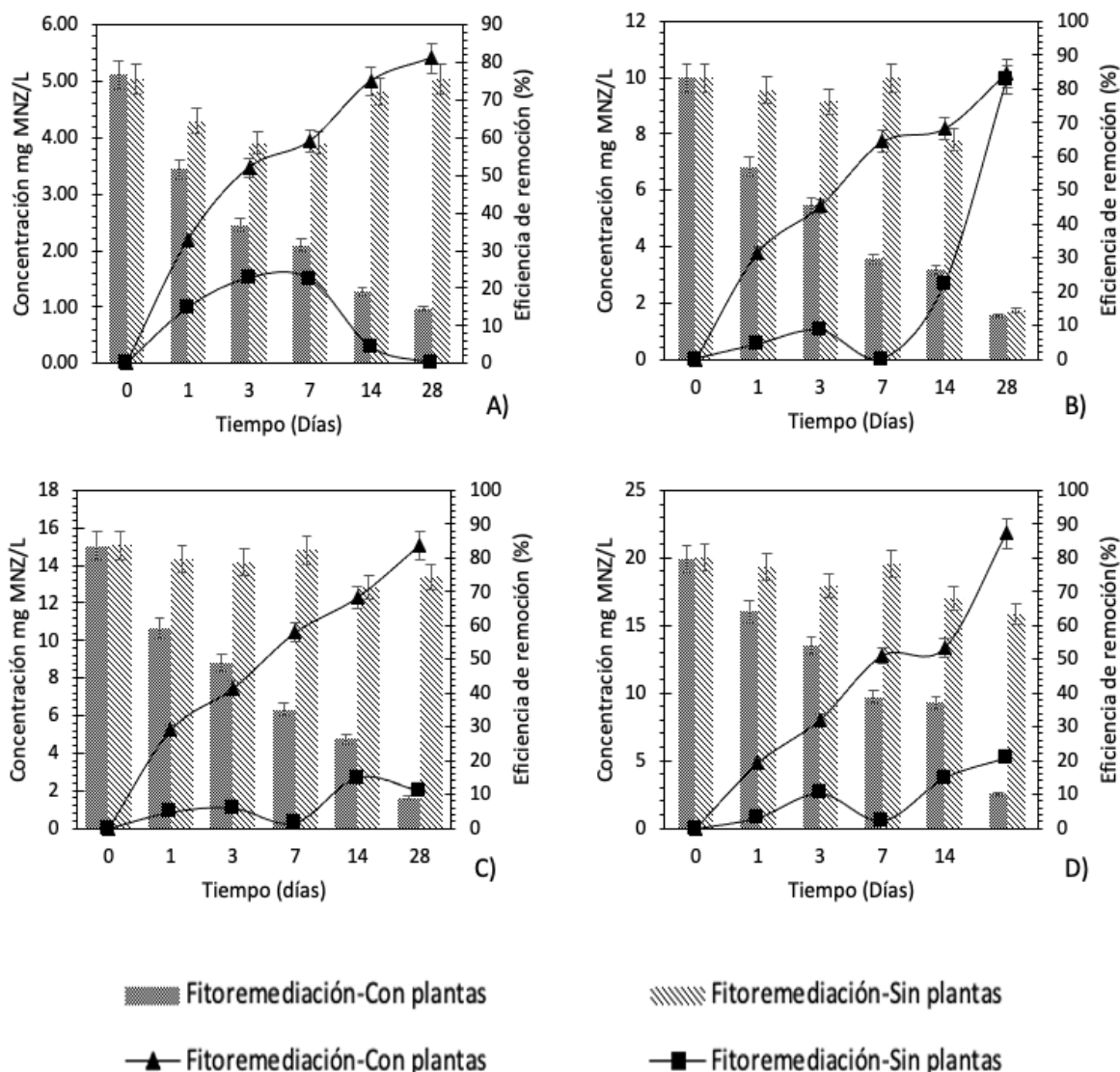


Figura 3.4.1.2. Eficiencia de remoción y concentración del MNZ con sistema de fitoremediación con y sin plantas. A) 5 mg MNZ/L; B) 10 mg MNZ/L; C) 15 mg MNZ/L; D) 20 mg MNZ/L.

Mohammed *et al.* (2021) utilizaron diferentes tamaños de grava en sus sistemas control, sin plantas, con lo que alcanzaron eficiencias de remoción de acetaminofén y metilparabeno de 29.7% y 21.9%, respectivamente. Li *et al.* (2014) observaron que las macrófitas en los humedales artificiales tienen un papel importante en la absorción directa de muchos contaminantes emergentes que se encuentran en las aguas residuales, tales como los productos farmacéuticos. La absorción de estos compuestos se lleva a cabo principalmente por el proceso de difusión, no obstante,

depende de las características fisicoquímicas de estos compuestos, como es la hidrofobicidad, expresada por el coeficiente de partición octanol-agua ($\text{Log } K_{ow}$). Liu *et al.* (2013) observaron que los antibióticos ciprofloxacina, oxitetraciclina y sulfametazina, con una $\text{Log } K_{ow}$ inferior a 0.5, fueron absorbidos por medio de las raíces y translocados en brotes de *Phragmites australis*. Así mismo, mencionan que los compuestos orgánicos altamente solubles en agua tienden a ser impulsados por la corriente de agua de transpiración en la absorción de la planta y la translocación dentro de los tejidos de las plantas. Dicho lo anterior, es una explicación a lo que podría estar sucediendo en el presente estudio con el metronidazol, que al tener una $\text{Log } K_{ow}$ de -0.02 está siendo absorbido por la macrófita y translocado en los brotes que se han generado a lo largo de 28 días.

Por otra parte, los resultados experimentales se ajustaron a los tres modelos cinéticos mencionados anteriormente para estudiar el perfil de fitoremovición del MNZ. En la Tabla 3.4.1.1 y en la Figura 3.4.1.3, se pueden observar los valores de R^2 del modelo BMG son en su mayoría mas altos con respecto a los modelos de primer y segundo. Por lo que, el modelo BMG fue mejor para describir la fitoremovición del MNZ.

Tabla 3.4.1.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la remoción del MNZ mediante fitoremediación.

mg MNZ/L	Modelo cinético de Primer orden		Modelo cinético de Segundo orden		Modelo cinético BMG		
	k_1 ; d^{-1}	R^2	k_2 ; L/mg-d	R^2	m	b	R^2
0.5	0.0861	0.58	0.9801	0.6	0.76	1.04	1
5	0.052	0.83	0.0292	0.95	1.80	1.19	1
10	0.0557	0.89	0.0172	0.97	2.16	1.16	0.98
15	0.06	0.94	0.0123	0.98	1.14	1.14	0.97
20	0.0671	0.95	0.0116	0.88	1.10	1.10	0.9

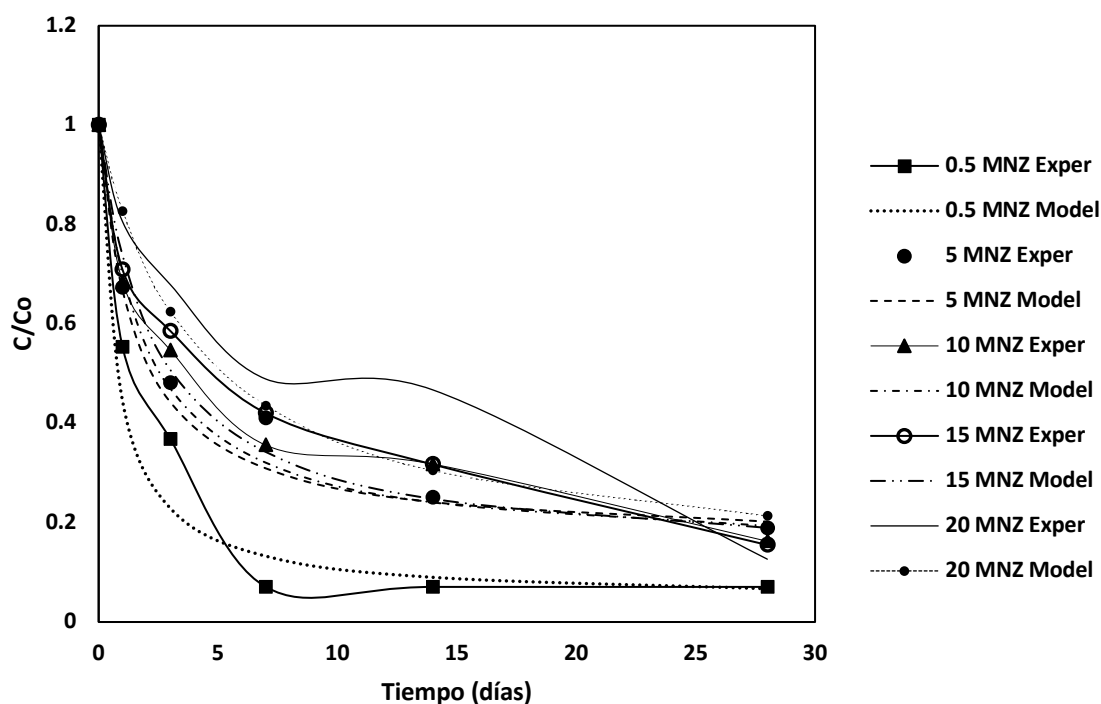


Figura 3.4.1.3. Comportamiento del modelo cinético BMG en la remoción de MNZ por fitoremediación. Exper: experimental; Model: modelo.

Tabla 3.4.1.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG. Fitoremediación.

mg MNZ/L	m (días)	1/m (días ⁻¹)	b	1/b	R^2
0.5	0.76	1.3235	1.04	0.9571	1
5	1.80	0.5511	1.19	0.8415	1
10	2.16	0.4613	1.16	0.8604	0.98
15	1.14	0.3739	1.14	0.8786	0.97
20	1.10	0.2144	1.10	0.9059	0.9

En el presente estudio, las constantes características del modelo BMG, m y b, corresponden a la velocidad inicial y la capacidad de remoción, respectivamente. Los parámetros cinéticos, 1/m y 1/b, representan la velocidad inicial de remoción del MNZ y la capacidad máxima de remoción del proceso de fitoremediación. En la Tabla 3.4.1.2 se puede apreciar que los valores de 1/m disminuyen al aumentar la concentración de MNZ, es decir, la velocidad inicial de remoción de MNZ es cada

vez más lenta a medida que aumenta la concentración del fármaco, siendo la de 0.5 mg MNZ/L el valor mas alto. No obstante, se puede observar que los valores de $1/b$ son altos, valores cercanos a 1, lo que indica que el proceso de fitoremediación tiene una alta capacidad de remoción en cada una de las concentraciones de MNZ evaluadas.

3.4.2. Fitoremovición del MNZ mediante *Scirpus lacustris* con pretratamiento Fenton

La Figura 3.4.2.1 presenta las eficiencias de remoción del MNZ después de un tratamiento secuencial Fenton-Fitoremediación. A una concentración inicial de 0.5 mg MNZ/L el proceso Fenton oxidó el $74 \pm 4\%$, y posteriormente el residual de MNZ se eliminó en un $19 \pm 2\%$ vía Fitoremediación, con lo que se obtuvo una remoción global del $93 \pm 2\%$, logrado en el primer día de contacto. En las demás concentraciones de MNZ evaluadas se observó una mayor remoción vía Fitoremediación, con respecto al tratamiento Fenton. Por ejemplo, las concentraciones iniciales de MNZ de 5 y 10 mg/L alcanzaron eficiencias de 99%, mientras que en las concentraciones de 15 y 20 mg/L las eficiencias fueron de 94%. Las eficiencias alcanzadas en la concentración de 5 mg/L fue a un tiempo de contacto de 14 días, mientras que para el resto de las concentraciones fueron en 28 días. Estos resultados experimentales mostraron claramente que el tratamiento secuencial Fenton-fitoremediación mejora las eficiencias remoción del metronidazol como se puede observar en la Figura 3.4.2.1. A la concentración de MNZ mas baja evaluada, las eficiencias alcanzadas fueron independientes del tipo de tratamiento. Sin embargo, a las concentraciones de 5 a 20 mg/L de MNZ el tratamiento Fenton-fitoremediación mejoró en un 15 a 25% con respecto al tratamiento solo por fitoremediación.

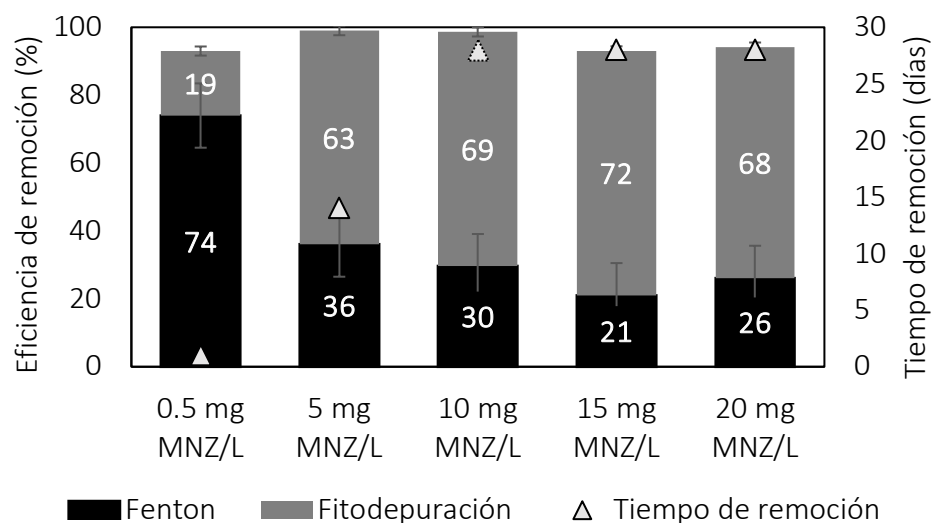


Figura 3.4.2.1. Eficiencias de remoción del MNZ mediante los procesos Fenton y fitoremediación.

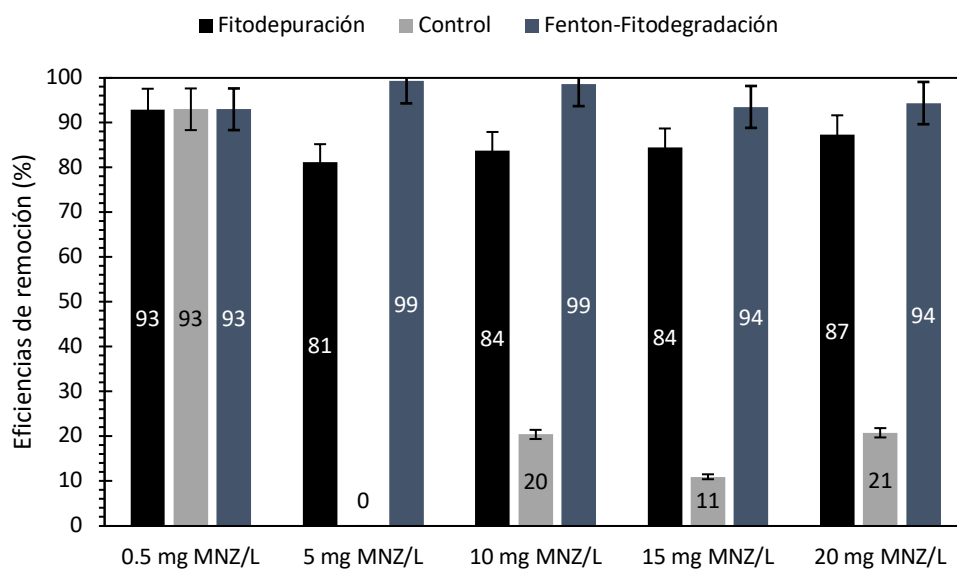


Figura 3.4.2.2. Eficiencias de remoción del MNZ mediante los procesos de Fenton-Fitoremediación y fitoremediación con y sin plantas.

Los resultados experimentales indicaron que los sistemas de fitoremediación con y sin pretratamiento Fenton tienen la capacidad de remover diferentes concentraciones de metronidazol. En literatura es escasa o nula la información con respecto a la degradación de fármacos o del MNZ por sistemas de fitoremediación

acoplados a un proceso Fenton o similar. Por ejemplo, Inagaki *et al.* (2016) reportaron una eficiencia de remoción del 90% de 17α -etinilestradiol con el proceso fito-Fenton y la macrófita *Spirodela polirhiza*, en un tiempo de contacto de 11 días. Rajusha *et al.* (2020) reportaron una baja efectividad en la remoción del antibiótico sulfametoxazol con *Phragmites australis* en un proceso fito-Fenton.

De igual forma, los resultados experimentales se ajustaron a los tres modelos cinéticos para estudiar los perfiles de remoción del MNZ mediante un tratamiento secuencial Fenton-Fitoremediación. Se puede observar en la Tabla 3.4.2.1 y en la Figura 3.4.2.3, los valores de R^2 del modelo BGM en la mayoría son superiores con respecto a los otros modelos, primer y segundo orden, por lo que el modelo BMG es el apropiado para describir la remoción del MNZ.

Tabla 3.4.2.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) de la remoción del MNZ mediante Fenton- Fitoremediación.

mg MNZ/L	Modelo cinético de Primer orden		Modelo cinético de Segundo orden		Modelo cinético BMG		
	k_1 ; d^{-1}	R^2	k_2 ; L/mg-d	R^2	m	b	R^2
0.5	0.0202	0.16	0.3191	0.16	4×10^{-15}	1.373	1
5	0.1765	0.82	1.1867	0.78	2.0857	0.9384	0.98
10	0.1836	1	0.9546	0.8	2.3149	0.9409	0.98
15	0.0856	0.95	0.0333	0.98	2.5462	1.0215	0.99
20	0.0915	0.93	0.0297	1	2.9943	0.9861	0.97

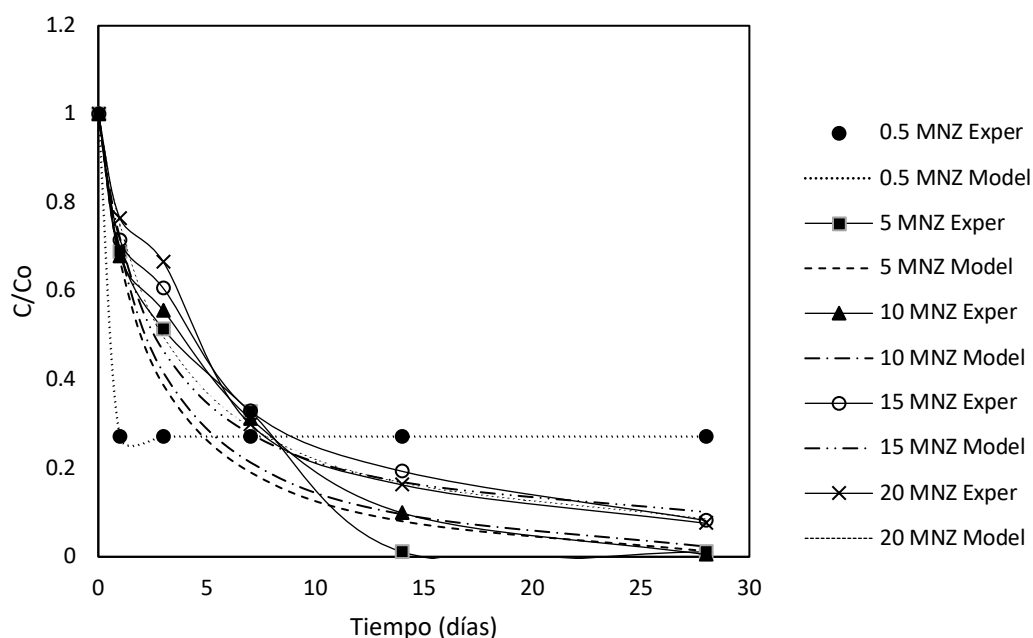


Figura 3.4.2.3. Comportamiento del modelo cinético BMG en la remoción de MNZ por Fenton-Fitoremediación. Exper: experimental; Model: modelo.

Tabla 3.4.2.2. Parámetros cinéticos y coeficientes de determinación (R^2) obtenidos del modelo BMG. Fenton-Fitoremediación

mg MNZ/L	m (días)	1/m (días ⁻¹)	b	1/b	R ²
0.5	4×10^{-15}	25×10^{13}	1.373	0.7282	1
5	2.0857	0.4795	0.9384	1.0656	0.98
10	2.3149	0.4320	0.9409	1.0628	0.98
15	2.5462	0.3937	1.0215	0.9780	0.98
20	2.9943	0.3340	0.9861	1.0141	0.97

La Tabla 3.4.4 se presentan los parámetros cinéticos del modelo BGM. Los valores de $1/m$ fueron bajos para las concentraciones de 5 a 20 mg MNZ/L al igual que en el estudio sin pretratamiento Fenton, por lo que la concentración de MNZ en la salida del proceso Fenton es aún alta para mejorar la velocidad inicial de remoción en el proceso de Fitoremediación. No obstante, los valores de $1/b$ mejoraron un 15% en comparación con el proceso de fitoremediación sin pretratamiento Fenton, por lo que aumentó la capacidad de remoción del MNZ.

En literatura es escasa o nula la información de estudios cinéticos utilizando el modelo BMG en la remoción de MNZ o de fármacos mediante sistemas de fitoremediación con o sin un pretratamiento de oxidación avanzada, por lo que los resultados obtenidos en el presente trabajo podrían aportar en futuros estudios para la eliminación de diferentes contaminantes emergentes.

3.4.3. Tolerancia de *Scirpus lacustris* al metronidazol

Las Figuras 3.4.7 y 3.4.8 muestran el peso húmedo y seco, así como la tasa de crecimiento relativa de *Scirpus lacustris* que estuvieron expuestas a MNZ, sin y con tratamiento Fenton, y de *Scirpus lacustris* sin MNZ (control). Las macrófitas que se expusieron a MNZ mostraron un buen crecimiento, sin variación en el color o estructura en comparación con las macrófitas control.

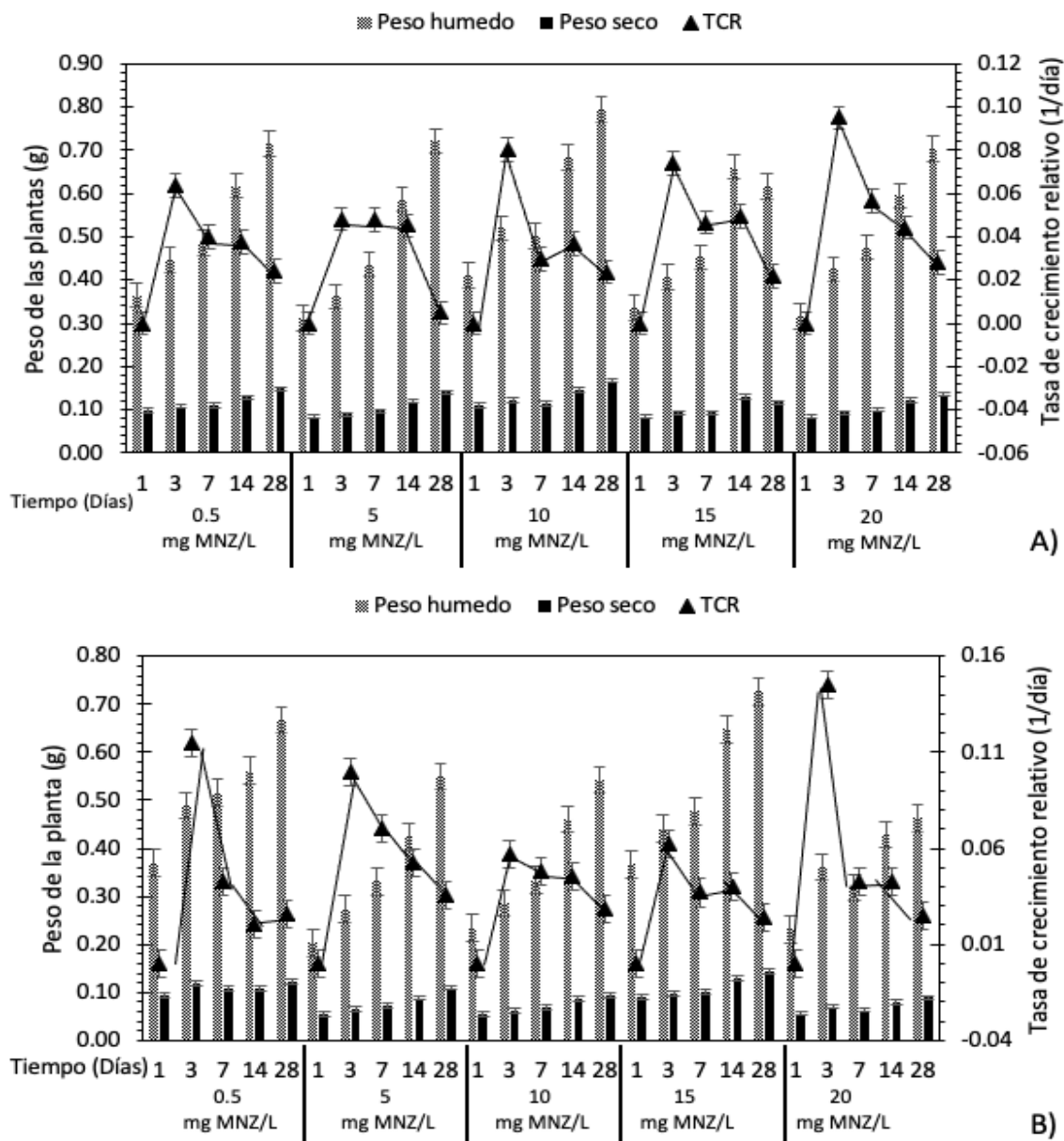


Figura 3.4.3.1. Peso húmedo, peso seco y tasa de crecimiento relativa (TCR) de *Scirpus lacustris*. a) Exposición con MNZ sin pretratamiento Fenton; b) Exposición de MNZ con pretratamiento Fenton.

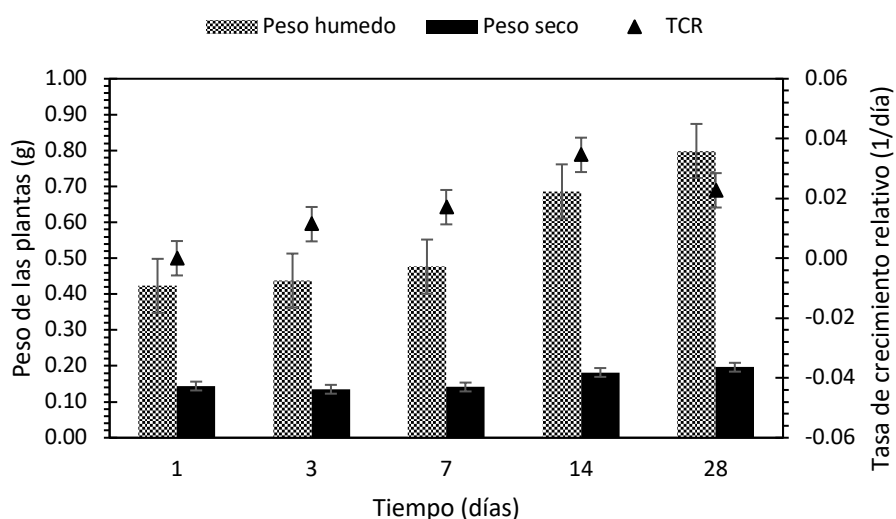


Figura 3.4.3.2. Peso húmedo, peso seco y tasa de crecimiento relativa (TCR) de *Scirpus lacustris* sin MNZ (Control).

En ambos estudios, se observó un aumento en los pesos húmedos y secos de las plantas con respecto al primer día de contacto, mientras que físicamente se observó un buen crecimiento y desarrollo de las plantas, así como brotes de nuevos tallos. Una manera de evaluar la toxicidad de las macrófitas a causa de contaminantes emergentes es mediante la tasa de crecimiento relativa (TCR) (Li *et al.*, 2014). En el presente estudio, se lograron tasas de crecimiento positivas en cada una de las concentraciones de MNZ evaluadas, sin y con pretratamiento Fenton (Tablas 3.4.5 y 3.4.6), y estas fueron similares a las obtenidas en las macrófitas control (sin contaminantes). El perfil de la TCR indicó que no hubo un efecto tóxico del MNZ en el crecimiento de la macrófita *Scirpus lacustris*. En la literatura es escasa la información de estudios relacionados a la fitotoxicidad de fármacos y del MNZ en macrófitas que son utilizadas en los sistemas de fitoremediación. Mohammed *et al.* (2021) reportaron tasas de crecimiento relativa positivas, entre 0.001 y 0.004 día⁻¹, con el empleo de la macrófita *Alternanthera spp.* y exponiéndola a metilparabeno en un tiempo de contacto de 35 días; los autores no observaron fitotoxicidad en la planta. Al-Baldawi *et al.* (2020) reportaron en su estudio una disminución de las TCR de *Salvinia molesta* cuando aumentaron la concentración del colorante naranja de metilo, indicando toxicidad en las plantas, en un período de 10 días.

Tabla 3.4.3.1. Peso húmedo y seco, inicial y final, y tasa de crecimiento relativa (TCR) de *Scirpus lacustris* expuestas a MNZ.

MNZ (mg/L)	Peso húmedo inicial (g)	Peso seco inicial (g)	Peso húmedo final (g)	Peso seco final (g)	TCR (día ⁻¹)
0.5	0.36 ± 0.05	0.10 ± 0.03	0.72 ± 0.11	0.15 ± 0.03	0.02 ± 0.01
5	0.31 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.72 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.03 ± 0.01
10	0.40 ± 0.10	0.11 ± 0.02	0.79 ± 0.10	0.17 ± 0.02	0.02 ± 0.03
15	0.34 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.62 ± 0.30	0.12 ± 0.04	0.02 ± 0.01
20	0.32 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.70 ± 0.20	0.14 ± 0.04	0.03 ± 0.01
Control	0.42 ± 0.03	0.14 ± 0.06	0.80 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.02 ± 0.01

Tabla 3.4.3.2. Peso húmedo y seco, inicial y final, y tasa de crecimiento relativa (TCR) de *Scirpus lacustris* expuestas a MNZ pretratado con Fenton.

MNZ (mg/L)	Peso húmedo inicial (g)	Peso seco inicial (g)	Peso húmedo final (g)	Peso seco final (g)	TCR (día ⁻¹)
0.5	0.37 ± 0.13	0.10 ± 0.02	0.67 ± 0.15	0.12 ± 0.04	0.03 ± 0.01
5	0.20 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.55 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.04 ± 0.03
10	0.23 ± 0.12	0.06 ± 0.03	0.54 ± 0.15	0.09 ± 0.03	0.03 ± 0.01
15	0.37 ± 0.05	0.09 ± 0.02	0.73 ± 0.15	0.14 ± 0.02	0.03 ± 0.01
20	0.23 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.46 ± 0.10	0.09 ± 0.01	0.03 ± 0.02
Control	0.42 ± 0.03	0.14 ± 0.06	0.80 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.02 ± 0.01

La Figura 3.4.9 resume los perfiles del incremento de peso de las plantas con respecto al tiempo, sin y con pretratamiento Fenton. En la Figura 3.4.9(a) se puede apreciar que la presencia del MNZ no afectó el peso de las plantas, con respecto al control, lo que podría garantizar el crecimiento y desarrollo de las macrófitas *Scirpus lacustris* en los sistemas de fitoremediación. Por otra parte, en la Figura 3.4.9(b), se aprecia que el MNZ tratado por el proceso Fenton si mostró un efecto en el peso de las plantas en cada una de las concentraciones evaluadas con respecto al estudio control. Este efecto podría estar relacionado a la presencia de subproductos del MNZ generados durante el tratamiento Fenton, así como a la presencia de H₂O₂ residual. Por ejemplo, Gomes *et al.* (2017) reportaron que la presencia de altas concentraciones de H₂O₂ en un cultivo de *Lemna minor* afectaron las membranas tilacoidales, inhibieron las enzimas del ciclo de Calvin y alteraron su fotoquímica. No obstante, señalan que también es importante su presencia en las vías biológicas,

puesto que a concentraciones bajas de H_2O_2 puede no afectarlas, incluso puede estimular la fotosíntesis en las macrófitas.

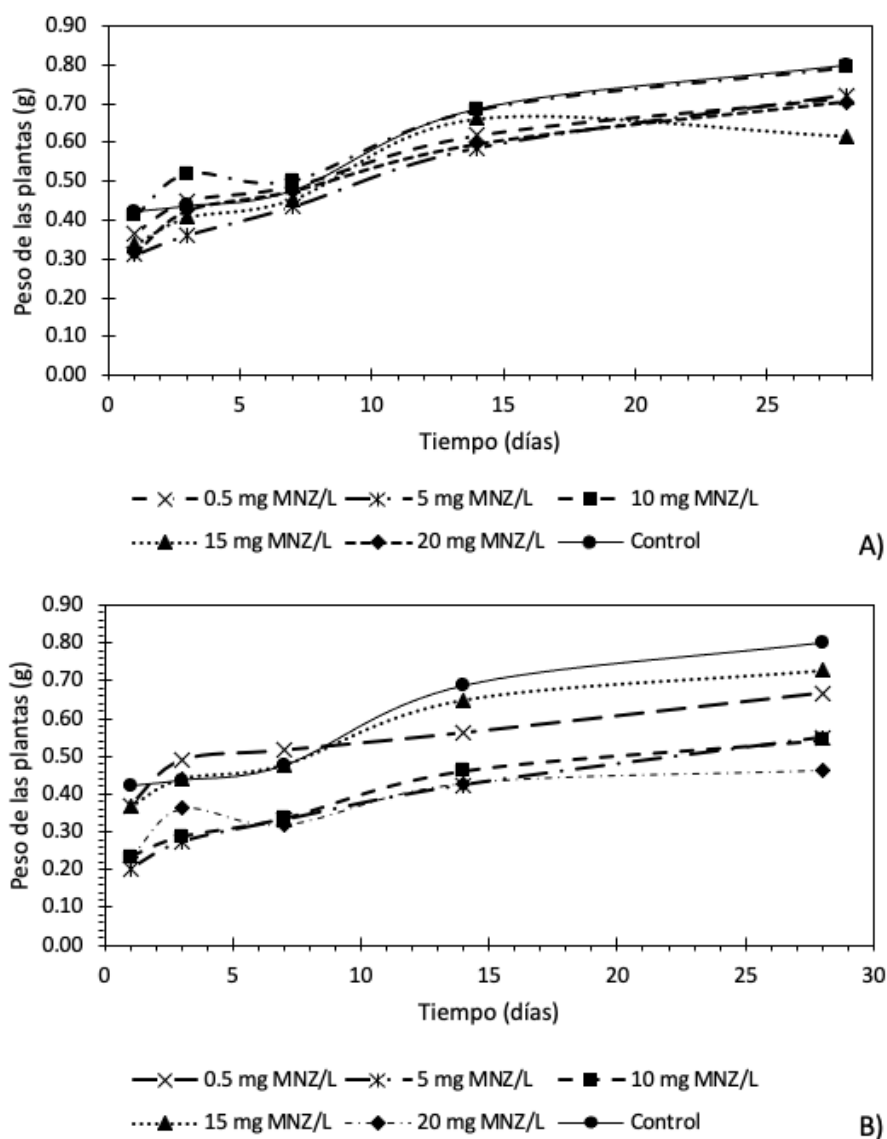


Figura 3.4.3.3. Perfiles del incremento de peso de las plantas con respecto al tiempo. a) Exposición con MNZ sin pretratamiento Fenton; b) Exposición de MNZ con pretratamiento Fenton.

3.5. Evaluación en la remoción del MNZ presente en un agua residual doméstica simulada mediante un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial

3.5.1. Fitoremediación del MNZ mediante un humedal subsuperficial

Se operó un humedal artificial de flujo subsuperficial por un período de 49 días, a un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 7 días. En la Tabla 3.5.1 muestra las concentraciones iniciales y finales del MNZ, DQO y NH_4^+ presentes en el agua residual doméstica simulada, la tasa de carga y descarga en el afluente y efluente del humedal subsuperficial, así como las eficiencias de remoción.

Tabla 3.5.1.1. Concentración inicial y final, tasa de carga y descarga y eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ . Humedal subsuperficial.

Parámetros	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]	Tasa de carga Afluente (mg/L-d)	Tasa de descarga Efluente (mg/L-d)	Eficiencia de remoción (%)
MNZ	5	3 ± 0.4	0.78 ± 0.02	0.5 ± 0.06	41 ± 7
DQO	254	28 ± 9	36 ± 0.8	4 ± 1	89 ± 3
NH_4^+	45	13 ± 4	6 ± 0.4	2 ± 0.6	70 ± 10

En la Figura 3.5.1 se presentan los perfiles de carga y descarga del metronidazol en función del TRH. El humedal subsuperficial se alimentó con una tasa de carga de 0.78 ± 0.02 mg MNZ/L-d, mientras que la tasa de descarga fue de 0.5 ± 0.06 mg MNZ/L-d. Se alcanzó una eficiencia de remoción de 41 %. Por otro lado, en la Figura 3.5.2 se presentan los perfiles de carga y descarga de la DQO y amonio, donde, el humedal subsuperficial se alimentó con una velocidad de carga de 36 ± 0.8 mg DQO/L-d, obteniendo una tasa de descarga de 4 ± 1 mg DQO/L-d, alcanzando una eficiencia de remoción de 89 %. Respecto al amonio, éste fue alimentado a una tasa de carga de 6 ± 0.4 mg NH_4^+ /L-d, siendo la descarga de 2 ± 0.6 mg NH_4^+ /L-d, lo que indicó una eficiencia de 70 %.

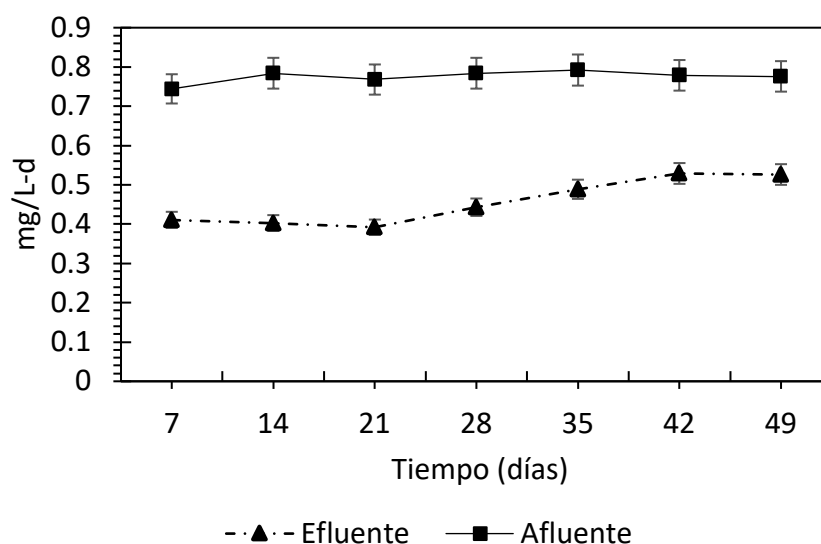


Figura 3.5.1.1. Perfiles de carga y descarga de MNZ en el afluente y efluente del humedal subsuperficial.

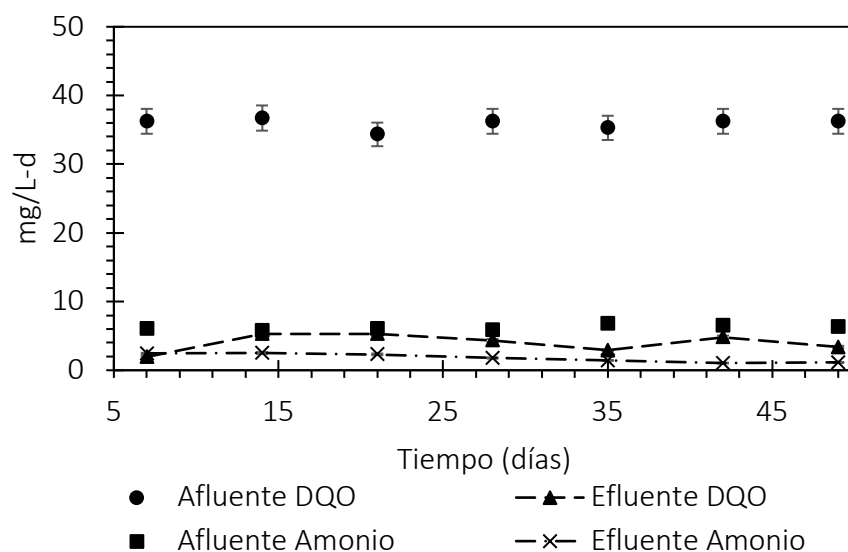


Figura 3.5.1.2. Perfiles de carga y descarga de la DQO y NH_4^+ en el afluente y efluente del humedal subsuperficial.

Los resultados experimentales mostraron bajas eficiencias de remoción del MNZ en comparación con la DQO y el amonio, por lo que el humedal subsuperficial en presencia del MNZ no parece afectar la remoción de la materia orgánica presente en el sistema, así como la actividad nitrificante, llevando a cabo la oxidación del amonio. Velasco-Garduño *et al.* (2020) reportaron que a una concentración inicial de 5 mg MNZ/L no afecta la eliminación de amonio en cultivos nitrificantes de lodos

activados, sin embargo, modificó el metabolismo nitrificante, donde el rendimiento del nitrato consumido disminuyó mientras que la del nitrito aumentó con respecto a su control, cultivo sin metronidazol. Aunque, este comportamiento es similar al del presente trabajo, se debe considerar evaluar diferentes concentraciones de MNZ como en el estudio anterior, donde observaron que a medida que aumenta la concentración de metronidazol la eliminación de amonio disminuye, alterando el metabolismo nitrificante. Por ejemplo, Kanafin *et al.* (2021) utilizando de igual forma un proceso de lodos activados, reportaron que a una concentración de 30 mg MNZ/L inhibe la actividad desnitrificante afectando bacterias como la *Rhodobacter sphaeroides*. Por otra parte, en literatura es escasa la información con respecto a la remoción del MNZ mediante fitoremediación. Hena *et al.* (2019) evaluaron diferentes concentraciones de MNZ utilizando *Chlorella vulgaris*, reportaron a una concentración inicial de 5 y 25 μM de MNZ (0.85 y 4.28 mg/L, respectivamente) una eficiencia de remoción de 100 y 30%, respectivamente, en un tiempo de contacto de 20 días. Comparando la eficiencia de la segunda concentración, estos resultados son inferiores a los obtenidos en el presente trabajo, donde en un tiempo de contacto de 7 días se removió el 41% de MNZ, por lo que el humedal subsuperficial utilizando *Scirpus lacustris* como macrófita es apropiado para la eliminación de este contaminante presente en un agua contaminada.

3.5.2. Remoción de MNZ mediante un sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial

Se operó un proceso Fenton acoplado a un humedal subsuperficial por un período de 49 días, a un TRH de 7 días. La Tabla 3.5.2 presenta las concentraciones iniciales y finales del MNZ, DQO y NH_4^+ del proceso Fenton, así como las tasas de carga y descarga en el afluente y efluente del humedal subsuperficial y las eficiencias de remoción global del proceso híbrido y en la Figura 3.5.5 se presentan las eficiencias de los procesos por separado.

A una concentración inicial de 5 mg MNZ/L el proceso Fenton removió el 76% y posteriormente el residual de MNZ se eliminó el 13% con el humedal subsuperficial

con una tasa de carga y descarga de 0.2 ± 0.05 mg MNZ/L-d y 0.08 ± 0.02 mg MNZ/L-d, respectivamente (Figura 3.5.3), con lo que se obtuvo una eficiencia global del 89%. Para el caso de la DQO y NH_4^+ , en el proceso Fenton las eficiencias fueron inferiores a las del MNZ, siendo el 2 y 14%, respectivamente. En el humedal subsuperficial, las eficiencias fueron superiores siendo el 90 y 39%, alimentado a una tasa de carga y descarga de 37 ± 2 mg DQO/L-d y 3 ± 2 mg DQO/L-d, 5 ± 1 mg NH_4^+ /L-d y 2 ± 1 mg NH_4^+ /L-d, respectivamente (Figura 3.5.4), obteniendo una eficiencia global de 92 y 53%, respectivamente.

Tabla 3.5.2.1. Concentración inicial y final, tasa de carga y descarga y eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ . Sistema híbrido Fenton-Humedal subsuperficial.

Parámetros	Fenton		Humedal subsuperficial			Eficiencia global (%)
	[mg/L] _i	[mg/L] _f	Vel. De carga (mg/L-d)	Vel. De descarga (mg/L-d)	[mg/L] _f	
MNZ	5	1.2 ± 0.4	0.2 ± 0.05	0.08 ± 0.02	0.6 ± 0.1	89 ± 3
DQO	264	259 ± 5	37 ± 2	3 ± 2	24 ± 9	92 ± 4
NH_4^+	40	36 ± 4	5 ± 1	2 ± 1	19 ± 2	53 ± 3

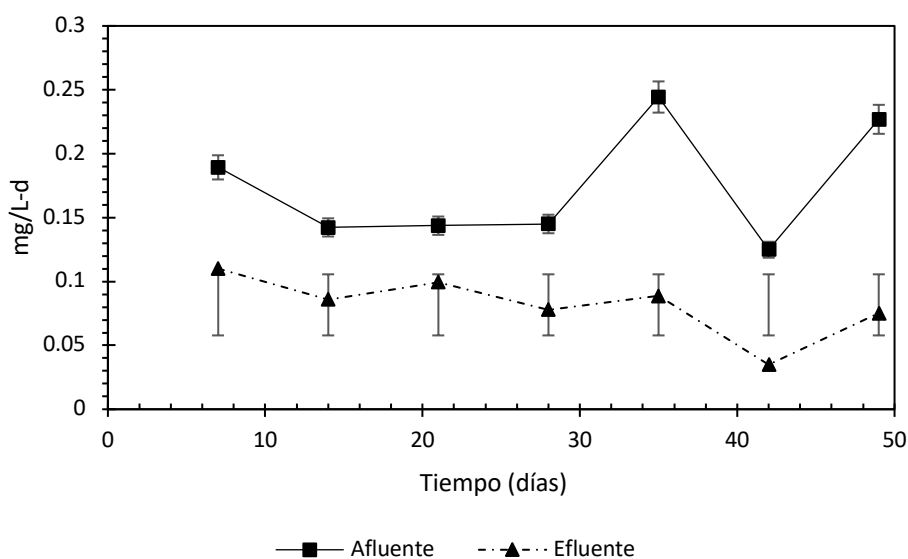


Figura 3.5.2.1. Perfiles de carga y descarga de MNZ en el afluente y efluente del sistema Fenton-humedal subsuperficial.

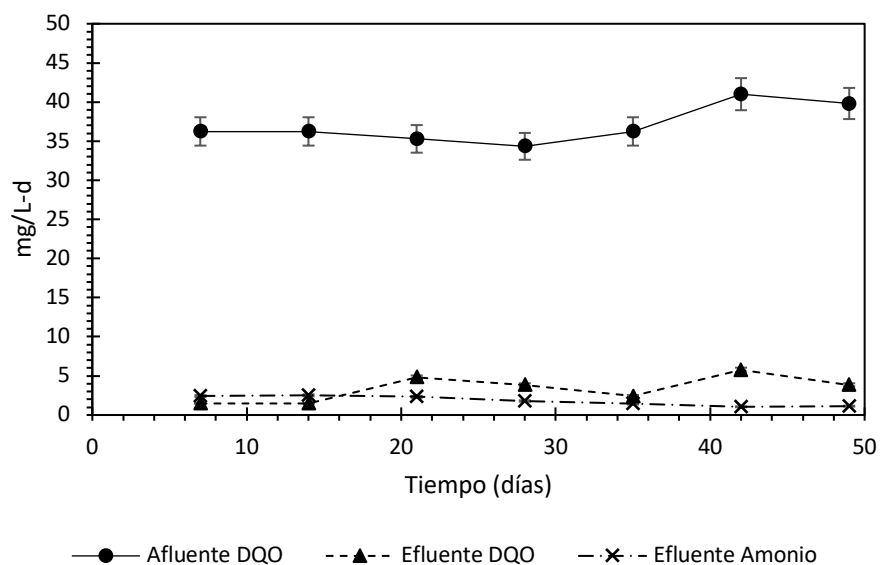


Figura 3.5.2.2. Perfiles de carga y descarga de la DQO y NH_4^+ en el afluente y efluente del sistema híbrido Fenton-Humetal subsuperficial.

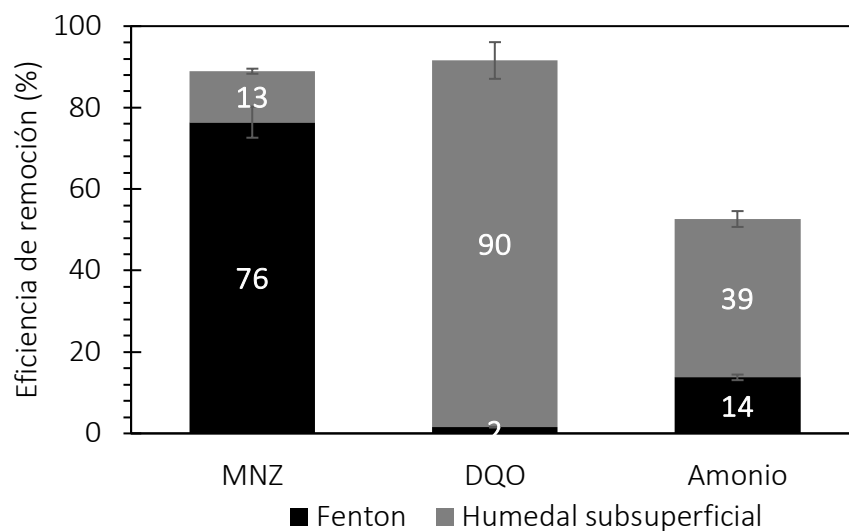


Figura 3.5.2.3. Eficiencias de remoción del MNZ mediante proceso híbrido Fenton-Humetal subsuperficial.

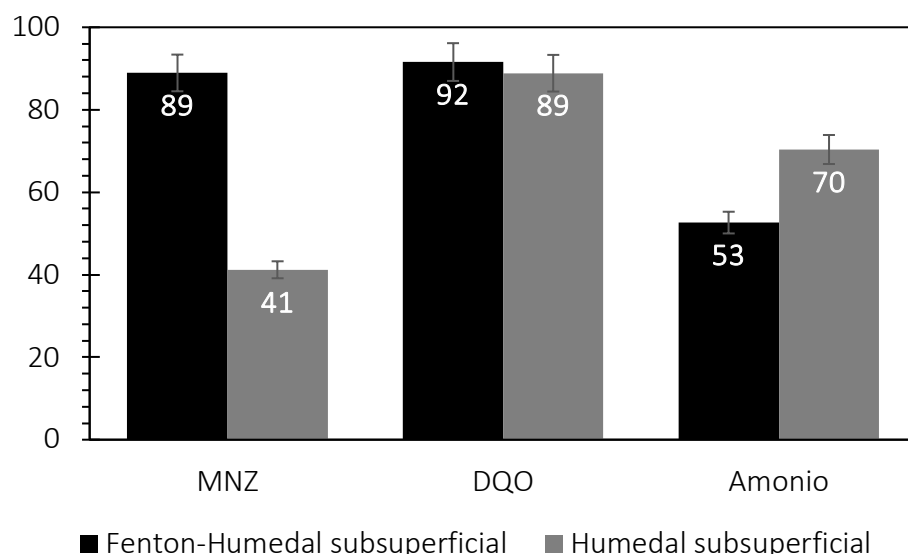


Figura 3.5.2.4. Eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ mediante el proceso híbrido Fenton-Humedal subsuperficial y Humedal subsuperficial.

Los resultados experimentales indicaron que los sistemas fitoremediación, como son los humedales subsuperficiales, ha demostrado tener la capacidad de remover una concentración de 5 mg MNZ/L. La Figura 3.5.6 se presentan las eficiencias de remoción del MNZ, DQO y NH_4^+ , el cual se puede observar que el proceso híbrido muestra una mayor eficiencia en la remoción del MNZ en comparación con solo el humedal subsuperficial. Para el caso de la DQO las eficiencias fueron similares en ambos procesos, mientras que para el caso del NH_4^+ en el proceso híbrido la actividad nitrificante se vio afectada, por lo que podría estar relacionada con los subproductos del MNZ generados por el proceso Fenton y el peróxido de hidrogeno residual. Por ejemplo, Kanafin *et al.* (2021) reportaron que la presencia de subproductos generados en la reducción del MNZ afectan el ADN de los microorganismos de los procesos anaerobios. En literatura es escasa la información con respecto a la remoción del MNZ por actividad biológica en un humedal subsuperficial, acoplados a un proceso Fenton o similar. Saidi *et al.* (2014) reportaron una remoción del 85% con una concentración inicial de 1000 mg MNZ/L implementando un tren de tratamiento electroquímico acoplado a un sistema de lodos activados con un TRH de 24 días. Aboudalle *et al.* (2018) implementaron un tratamiento electro-Fenton acoplado a un sistema de lodos activados con TRH de

21 días, reportaron eficiencias de remoción de 87% con una concentración inicial de 100 mg MNZ/L.

Tabla 3.5.2.2. Parámetros promedio de las tasas de carga y de eliminación, constantes cinéticas y transferencia de oxígeno teórico en los sistemas de fitodepuración

Proceso	Parámetros	MLR (g/m ² ·d)	MRR (g/m ² ·d)	Kv (1/d)	OD (mg/L)	OTR (g/m ² ·d)
Humedal	MNZ	0.093 ± 0.002	0.038 ± 0.007	0.077 ± 0.02	5.8 ± 0.6	5 ± 0.5
	DQO	4.31 ± 0.1	3.83 ± 0.2	0.321 ± 0.05		
	NH ₄ ⁺	0.74 ± 0.05	0.53 ± 0.11	0.184 ± 0.06		
Fenton-Humedal	MNZ	0.021 ± 0.006	0.011 ± 0.005	0.116 ± 0.05	5.6 ± 0.5	4 ± 0.4
	DQO	4.44 ± 0.3	4 ± 0.3	0.358 ± 0.08		
	NH ₄ ⁺	0.6 ± 0.09	0.28 ± 0.06	0.087 ± 0.01		

Se determinaron las tasas de carga (MLR) y eliminación de masa (MRR) del MNZ, la DQO y del amonio, así como el coeficiente de velocidad de eliminación de primer orden (Kv) y la Transferencia Teórica de Oxígeno (OTR) (Tabla 3.5.3). Las tasas de carga y eliminación de masa obtenidos indicaron que la descomposición de la materia orgánica, en términos de DQO, fue el contaminante más avanzado en ambos procesos, con y sin pretratamiento Fenton, mientras que la eliminación de NH₄⁺ y MNZ los resultados fueron bajos. En estudios anteriores, han sugerido aplicar una tasa de carga de DQO de entrada menor a 20 g/m²·d en los sistemas de humedales para poder garantizar un buen funcionamiento y lograr una eficiencia de remoción mayor al 80% (Rahman *et al.*, 2023). En el presente estudio, con tasas de carga media de entrada de la DQO en los procesos con y sin pretratamiento Fenton fueron de 4.31 ± 0.1 g de DQO/m²·d y 3.83 ± 0.2 g de DQO/m²·d, respectivamente, obteniendo eficiencias mayores al 80% en ambos procesos. En términos de NH₄⁺ es escasa la información, debido a que los criterios de diseño y

eficiencias para la eliminación del nitrógeno se utilizan en términos de Nitrógeno Total (NT), no obstante, algunos estudios recomiendan que debe ser considerado el NH_4^+ como uno de los parámetros o criterios de diseño en los procesos de fitodepuración de aguas residuales (Nivala *et al.*, 2018; Werakoon *et al.*, 2020). Rahman *et al.*, (2023) reportaron una tasa de carga media en la entrada de 0.73 a 0.55 g de $\text{NH}_4^+/\text{m}^2\cdot\text{d}$ obteniendo una eficiencia de remoción superior al 84%. El valor del MLR de entrada es similar a los obtenidos al presente estudio, en el proceso humedal subsuperficial la tasa de carga media en la entrada fue de 0.74 ± 0.05 g de $\text{NH}_4^+/\text{m}^2\cdot\text{d}$, y en el proceso híbrido fue de 0.6 ± 0.09 g de $\text{NH}_4^+/\text{m}^2\cdot\text{d}$, con eficiencias de 70% y 53%, respectivamente, por lo que las bajas eficiencias en ambos procesos pueden estar relacionados con la presencia del MNZ y de los metabolitos que se generan durante su oxidación en el proceso Fenton y de una posible degradación dentro del humedal. Con lo anterior, sería recomendable incluir en los criterios de diseño de los sistemas de fitodepuración la presencia de productos farmacéuticos, debido a que la presencia de estos contaminantes en las aguas residuales se ha observado una variación en las eficiencias de remoción en los parámetros de monitoreo de las plantas de tratamiento, como son DQO, DBO, NT, entre otros, haciendo creer un mal funcionamiento de estas.

En estudios recientes se han analizado los coeficientes de velocidad de eliminación de primer orden (K_v) como una base confiable para el análisis de las tasas de eliminación de los contaminantes presentes en un agua residual (Gajewska *et al.*, 2020). Se puede observar que al implementar el proceso Fenton como pretratamiento incrementó el coeficiente de velocidad de eliminación del MNZ de 0.077 ± 0.02 a 0.116 ± 0.05 1/d, aumentando de esta manera de 41% a 89% la eficiencia de remoción. Para el caso de la DQO no se observa un cambio significativo ($p < 0.05$), siendo los módulos de humedales los responsables de su remoción. Para el caso del amonio se puede observar una disminución en la tasa de eliminación, siendo de 0.184 ± 0.06 1/d en el proceso humedal y 0.087 ± 0.01 1/d en el proceso Fenton-humedal, afectando las eficiencias de remoción que podrían estar relacionadas con la inhibición de la actividad nitrificante por la

presencia de los metabolitos del MNZ generados durante el tratamiento Fenton. En trabajos previos han determinado que los valores de K_v no son constantes en el tiempo, debido a que pueden variar por la edad del sistema, la carga hidráulica y las cargas orgánicas y de nutrientes, por otro lado, si el sistema opera bajo regímenes hidráulicos y de contaminantes constantes y poca variabilidad, los valores de K_v fluctúan con el tiempo de operación (Trang *et al.*, 2010; Gajewska *et al.*, 2020). Gajewska *et al.*, (2020) reportaron valores bajos de los coeficientes de velocidad de eliminación (K_v) durante los primeros años de operación de un humedal de flujo subsuperficial, lo que atribuyen a un bajo volumen y desarrollo de las raíces de las macrófitas, por lo que es necesario para el desarrollo y crecimiento de microorganismos, lo que podría ser otro factor por el cual existe una disminución en la actividad nitrificante del sistema híbrido, un lento crecimiento microbiano dentro del humedal subsuperficial.

Por otro lado, la determinación de la Tasa Teórica de Transferencia de Oxígeno es fundamental para conocer la concentración de oxígeno disponible para la oxidación eficiente de la materia orgánica y compuestos nitrogenados. Por ejemplo, Alayu & Leta (2021) recomiendan un OTR de $30 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ como criterio de diseño para garantizar la oxidación de la materia orgánica y la nitrificación biológica. En el presente estudio, el OTR obtenido en el proceso humedal fue de $5 \pm 0.5 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$, y $4 \pm 0.4 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ en el proceso Fenton-humedal. A pesar de obtener valores bajos de OTR se pudo llevar a cabo la oxidación de la materia orgánica y la actividad nitrificante, sin embargo, se puede apreciar que la actividad nitrificante se vio afectada en el proceso Fenton-Humedal, lo que podría estar relacionada con la presencia de subproductos del MNZ generados durante el proceso Fenton provocando una disminución significativa de la OTR ($p < 0.05$), dejando menos oxígeno disponible para oxidar el amonio. Por otro lado, las eficiencias de la DQO no se vieron afectadas gracias a la constante secreción de oxígeno por parte de las macrófitas que provocan un efecto positivo en la eliminación de contaminantes, el cual al proporcionar oxígeno disuelto (OD) ayuda a mejorar la actividad metabólica de los microorganismos aerobios heterótrofos que se encargan de la degradación

de la materia orgánica (Lloréns *et al.*, 2020; Alayu & Leta, 2021). Verduzo *et al.*, (2021) reportan que la actividad nitrificante y la oxidación de la materia orgánica solo se podría llevar a cabo siempre y cuando la concentración de oxígeno sea lo suficientemente alta para el crecimiento microbiano, una concentración de OD por encima de 1.5 mg/L. Las macrófitas transportan el oxígeno a las raíces a través de los tejidos de aireación bien desarrollados para adaptarse al entorno de inundación a largo plazo, este se obtiene por medio de la fotosíntesis y de la atmósfera, logrando de esta manera desarrollar los sitios de unión para los microorganismos que se encargaran de la eliminación de los contaminantes presentes en un agua contaminada (Rehman *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018). Con lo anterior, gracias a la determinación de los parámetros cinéticos (K_v) y criterios de diseño (como son la MLR, MRR y OTR) se pudo observar que la actividad nitrificante fue la más afectada dando atributo a la presencia del MNZ y de metabolitos generados por el proceso Fenton, como se ha discutido a lo largo del proyecto la presencia de ambos en los sistemas de fitodepuración causan efectos negativos en la comunidad microbiana afectando las eficiencias de remoción en ambos procesos.

Finalmente, los resultados obtenidos en el presente trabajo podrían ser de gran aporte en estudios de eliminación de contaminantes emergentes utilizando el acoplamiento del proceso Fenton con los sistemas de fitoremediación, puesto que ha demostrado ser un sistema híbrido efectivo en el tratamiento del metronidazol presente en un agua contaminada.

Conclusiones

Los estudios evaluados con una solución de metronidazol mostraron que las mejores eficiencias de degradación se obtuvieron a un pH de 3.5 en cada una de las relaciones molares $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ evaluadas. Las mejores eficiencias de degradación del metronidazol se alcanzaron con 2.94 μM de Fe^{2+} para 0.5 mg de MNZ/L y 11.76 μM de Fe^{2+} para 5, 10, 15 y 20 mg de MNZ/L, obteniendo el 99, 94, 54, 58 y 51 %, respectivamente.

Los resultados experimentales obtenidos con el agua residual doméstica simulada indicaron que la reacción Fenton presentó cierta afinidad por los contaminantes, con una concentración alta de amonio el orden fue: $\text{MNZ} > \text{NH}_4^+ > \text{DQO}$; para una concentración baja de amonio el orden de 0.5, 5 y 10 mg de MNZ/L fue: $\text{MNZ} > \text{NH}_4^+ > \text{DQO}$; y para 15 y 20 mg de MNZ/L fue: $\text{MNZ} > \text{DQO} > \text{NH}_4^+$. Las altas concentraciones iniciales de amonio afectaron las eficiencias de degradación en las cinco concentraciones iniciales de MNZ (0.5, 5, 10, 15, y 20 mg/L), a concentración alta de amonio se obtuvo el 33, 37, 39, 40 y 36 %, respectivamente, y a una concentración baja de amonio fueron del 63, 55, 55, 53 y 53 %, respectivamente. Finalmente, el modelo cinético de BMG fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales.

La macrófita *Scirpus lacustris* mostró la capacidad para remover cada una de las concentraciones iniciales de MNZ (0.5, 5, 10, 15, y 20 mg/L), obteniendo eficiencias de 93, 81, 84, 84 y 87%, respectivamente. El tratamiento Fenton-fitoremediación mejoró la remoción del contaminante emergente, obteniendo eficiencias de 93, 99, 99, 94 y 94%, respectivamente. El metronidazol no presentó un efecto tóxico sobre el crecimiento de las macrófitas con y sin pretratamiento Fenton.

El humedal subsuperficial y el sistema secuencial Fenton-Humedal subsuperficial mostraron tener la capacidad de remover el MNZ en solución acuosa. A concentración inicial de 5 mg MNZ/L se obtuvieron eficiencias de 41 y 89% respectivamente, a un TRH de 7 días. En ambos sistemas se obtuvieron eficiencias

de remoción de la DQO cercanas al 90%. El tratamiento Fenton afectó la actividad nitrificante del humedal subsuperficial, disminuyendo las eficiencias de remoción de amonio de 70 a 53%, respectivamente. Finalmente, el sistema híbrido a mostrado tener la capacidad de remover de manera simultánea el MNZ, la DQO y el amonio de un agua residual doméstica simulada.

Aportaciones

Se publicó el artículo titulado “Effect of Fe (II) concentration on metronidazole degradation by Fenton process: Performance and Kinetic study”, el 10 de noviembre de 2020 en la revista *MRS Advances* que se incluye en Scopus y en el Índice de Citas de Fuentes Emergentes (ICFE) dentro de la Colección principal de Web of Science TM.

MRS Advances © The Author(s), 2020, published on behalf of Materials Research Society by Cambridge University Press
DOI: 10.1557/adv.2020.406



Effect of Fe (II) concentration on metronidazole degradation by Fenton process: Performance and Kinetic study

Donovan R. Ramírez-Carranza¹, G. Macedo-Miranda¹, G. González-Blanco², S. Mireya-Martínez¹, Julio C. González-Juárez¹, and R. Beristain-Cardoso³

¹Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico, s/n, col. Agrícola Bellavista, Metepec, C. P. 52140, México. mmacedom@toluca.tecnm.mx

²Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Carretera Toluca-Atlacmulco, km 14.5, México.

³Universidad Autónoma Metropolitana-Lerma, Av. De las Garzas No. 10, Col. El Panteón, Lerma de Villada, México. r.beristain@correo.ler.uam.mx

Se publicó el artículo titulado “Effect of Fenton process as a pretreatment in the phytoremediation of metronidazole by *Scirpus lacustris*”, el 29 de julio de 2023 en la revista *Environmental Technology* que se incluye en JCR, con un factor de impacto de 2.8 (2022).

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY
https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2236767



Check for updates

Effect of Fenton process as a pretreatment in the phytoremediation of metronidazole by *Scirpus lacustris*

Donovan R. Ramírez-Carranza^a, G. González-Blanco^b, S. M. Martínez-Gallegos^a, P. Ávila-Pérez^a, R. Beristain-Cardoso^b and G. Macedo-Miranda^a

^aTecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, México; ^bInstituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Toluca, Estado de México, México; ^cUniversidad Autónoma Metropolitana-Lerma, Lerma de Villada, México

ABSTRACT

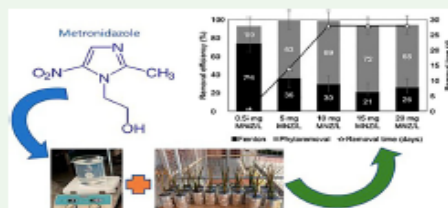
The present study evaluated the effect of the Fenton process as pretreatment for metronidazole (MNZ) removal coupled with a phytoremediation system using *Scirpus lacustris* as macrophyte. Initial concentrations of 0.5, 5, 10, 15, and 20 mg MNZ/L were studied in batch cultures. Results obtained in the MNZ removal by phytoremediation showed efficiencies of $93 \pm 2\%$, $81 \pm 4\%$, $85 \pm 1\%$, $84 \pm 2\%$, and $87 \pm 6\%$, respectively. The metronidazole pretreated by the Fenton process and subsequently fed to the phytoremediation system increased the removal efficiencies up to $93 \pm 3\%$, $99 \pm 1\%$, $99 \pm 4\%$, $94 \pm 2\%$, and $94 \pm 3\%$, respectively. Individual studies with *Scirpus lacustris* in touch with metronidazole displayed relative growth rates of $0.02\text{--}0.04\text{ d}^{-1}$, showing the not toxic effect of the antibiotic on the macrophyte growth. On the other hand, the BMG kinetic model best describes the removal of MNZ by phytoremediation. Finally, applying the Fenton process as a pretreatment makes the MNZ more assimilable for the phytoremediation system, converting the integration of Fenton with the phytoremediation like other attractive technology to be considered in removing emerging compounds.

ARTICLE HISTORY

Received 11 April 2023
Accepted 23 June 2023

KEYWORDS

Metronidazole; Fenton;
Phytoremediation; *Scirpus
lacustris*



1. Introduction

Pharmaceuticals are emerging aquatic pollutants detected in groundwater and surface water, and these compounds reach the waterways mainly through the discharge of sewage and effluents. Biological wastewater treatment plants cannot remove this kind of pollutants, so it is necessary to develop novel technologies to treat effluents containing pharmaceuticals before discharging [1,2]. Recently, drugs have been considered critical water contaminants due to their high consumption, varied chemical composition, and long persistence in the environment; for instance, their presence in the aquatic environment has been detected in concentrations from nanograms/L to $\mu\text{g/L}$ [3–5].

Metronidazole is an antibiotic with low biodegradability and high-water solubility, making its degradation difficult and sometimes impossible. MNZ and other antibacterial drugs are suspected to be carcinogenic and mutagenic [6,7]. Other adverse effects caused by MNZ are damage to the nervous system, encephalopathy, seizures, and cerebellum and spinal cord lesions [3,8]. This pollutant has been detected in surface and wastewater; for example, up to 34 mg/L of MNZ in a lake in Nigeria [6–9].

Several processes are used in the literature to degrade pharmaceutical compounds like aerobic technologies, anaerobic treatments, and chemical methods (e.g. oxidation, ion exchange, and chemical precipitation); these technologies have several disadvantages, like high investment and operating costs, high energy

CONTACT G. Macedo-Miranda macedomiranda@yahoo.com  Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico, s/n, col. Agrícola Bellavista, Metepec 52140, México
© 2023 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Fuentes consultadas

Aboudalle A., Djelal H., Fourcade F., Domergue L., Assadi A.A., Lendormi T., Taha S. & Amrane A. (2018). *Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: byproducts monitoring and performance enhancement*. Journal of Hazardous Materials. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.006>.

Acuña ME, Pérez F, Auria R, Revah S (1999). *Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases*. Biotechnol Bioeng, 63(2),175-184. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19990420\)63:2<175::AID-BIT6>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19990420)63:2<175::AID-BIT6>3.0.CO;2-G).

Aguirre-Garrido J. F., Ramírez-Saad H. C., Toro N. & Martínez-Abarca F. (2016). *Bacterial Diversity in the Soda Saline Crater Lake from Isabel Island, Mexico*. Environmental microbiology. DOI: 10.1007/s00248-015-0676-6.

Ahmadzadeh, S., & Dolatabadi, M. (2018). Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole. Chemosphere. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.

Alayu, E., & Leta, S. (2021). *Performance efficiency and water quality index of a two-stage horizontal subsurface flow constructed wetland system polishing anaerobically treated brewery effluent*. Journal of Water Process Engineering, 42, 102156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102156>.

Al-Baldawi, I. A., Abdullah, S. R. S., Almansoori, A. F., Ismail, N. 'Izzati, Hasan, H. A., & Anuar, N. (2020). *Role of Salvinia molesta in biodecolorization of methyl orange dye from water*. Scientific Reports, 10(1). DOI: 10.1038/s41598-020-70740-5.

Ammar H.B. (2016). *Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution: Effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion*. Ultrasonics Sonochemistry. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.035>.

Ammar B. H., Brahim M. B., Abdelhédi R. & Samet Y. (2016). *Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 420, 222–227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.029>.

Angali R. & Shanthakumar S. (2019). *Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation*

processes. *Journal of Environmental Management* 246, 51–62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>.

Antoniadis A., Takavakoglou V., Zalidis G. & Poulios I. (2007). *Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands*. *ScienceDirect* 124, 260-265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.044>.

Antoniadis A., Takavakoglou V., Zalidis G., Darakas E. & Poulios I. (2010). *Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands*. *Catalysis Today* 151, 114–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.058>.

APHA, AWWA, WEF (1998) a. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 20th edition, pp. 386.

Babuponnusami A. & Muthukumar K. (2013). *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, Issue 1, 557-572. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.

Barba H. L. E., Becerra D., Angulo V. & Salazar L. (2011). *Biodegradabilidad de aguas residuales agroindustriales fototratadas mediante catálisis heterogénea*. *Afinidad* LXVIII, 554. ISSN 0001 – 9704.

Behrouzeh M., Abbasi M., Osfour S. & Dianat M. J. (2020). *Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 103597. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103597>.

Behnajady M. A., Modirshahla N. & Ghanbary F. (2007). *A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process*. *Journal of Hazardous Materials* 148, 98–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.003>.

Beristain-Cardoso, R., Gómez, J., & Méndez-Pampín, R. (2010). *The behavior of nitrifying sludge in presence of sulfur compounds using a floating biofilm reactor*. *Bioresource Technology*, 101(22), 8593-8598. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.084>.

Bougdoor, N. & Sennaoui, A., Bakas, I. & Assabbane, A. (2018). *Experimental evaluation of Reactive Yellow 17 degradation using UV light and iron ions activated peroxydisulfate: Efficiency and kinetic model*. *Science and Technology of Materials* 30, 157–165. DOI: 10.1016/j.stmat.2018.07.002.

Briones, R. M., Sarmah, A. K., & Padhye, L. P. (2016). *A global perspective on the use, occurrence, fate and effects of anti-diabetic drug metformin in natural and engineered ecosystems*. Environmental Pollution, 219, 1007-1020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.040>.

Bu, X., Wang, Y., Li J. & Zhang C. (2015). *Improving the visible light photocatalytic activity of TiO₂ by combining sulfur doping and rectorite carrier*. Journal of Alloys and Compounds 628, 20–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.171>.

Casierra-Martínez, H., Casalins-Blanco, J., Vargas-Ramírez, X. & Caselles-Osorio, A. (2016). *Desinfección de agua residual doméstica mediante un sistema de tratamiento acoplado con fines de reúso*. Tecnología y ciencias del agua, 7(4), 97-111. Recuperado en 28 de noviembre de 2021, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-24222016000400097&lng=es&tlng=es.

Corrales-Alvarado D.H., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R. & Rivera-Utrilla J. (2014). *Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase*. Journal of Colloid and Interface Science 436, 276–285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.023>.

Chen J., Deng W.-J., Liu Y.-S., Hu L.-X., He L.-Y., Zhao J.-L., Wang T.-T. & Ying G.-G. (2019). *Fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in hybrid constructed wetlands*. Environmental Pollution 249, 894-903. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.111>.

Chen J., Ying G.-G., Wei X.-D., Liu Y.-S., Liu S. L., Hu L.-X., He L.-Y., Chen Z.-F., Chen F.-R. & Yang Y.-Q. (2016). *Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Effect of flow configuration and plant species*. Science of the Total Environment 571, 974–982. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.085>.

Choi Y. J., Kim L.-H. & Zoh K.-D. (2016). *Removal characteristics and mechanism of antibiotics using constructed wetlands*. Ecological Engineering 91, 85–92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.058>.

CONAGUA. (2016) a. Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento; Diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales: Procesos Avanzados con fines de reúso, pp. 293-308. México.

CONAGUA. (2016) b. Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento; Diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales: Humedales artificiales, pp. 2-50. México.

Dantas R.F., Sans C. & Esplugas S. (2011). *Ozonation of propranolol: transformation, biodegradability, and toxicity assessment*. J. Environ. Eng. ASCE 137, 754-759. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000377.

Delgadillo O., Camacho A., Pérez L.F. y Andrade M. (2010). *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Cochabamba, Bolivia: Nelson Antequera Durán. ISBN: 978-99954-766-2-5.

Gajewska, M., Skrzypiec, K., Józwiakowski, K., Mucha, Z., Wójcik, W., Karczmarczyk, A., & Bugajski, P. (2020). *Kinetics of pollutants removal in vertical and horizontal flow constructed wetlands in temperate climate*. Science of The Total Environment, 137371. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137371>.

García R., D. A. & Leal Correa D. C. (2006). *Desarrollo de un humedal artificial piloto con especies no convencionales para mitigar la contaminación generada por el vertimiento de aguas residuales provenientes del centro de los visitantes del parque Nacional Natural Amacayacu-Amazonas*. Universidad de la Salle (Proyecto de grado título de Ingeniero Ambiental y Sanitario), Bogotá D. C. Obtenido de internet: <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/14844/T41.06%20G165d.pdf?sequence=1>.

Gil M. J., Soto A. M., Usma J.I. & Gutiérrez O. D. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Producción + Limpia, Vol.7, No.2, 52-73. DOI: 10.22507/pml.

GilPavas E., Rojas V. & Casas D. (2011). *Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos*. Dirección de Investigación y Docencia. Universidad EAFIT. Medellín, Colombia. Obtenido en internet: <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/cuadernos-investigacion/article/view/1348>.

Gogate P.R. & Pandit A.B. (2004). *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research 8, 501–551. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).

Gomes, M. P., Gonçalves, C. A., de Brito, J. C. M., Souza, A. M., da Silva Cruz, F. V., Bicalho, E. M., ... Garcia, Q. S. (2017). *Ciprofloxacin induces oxidative stress in duckweed (Lemna minor L.): Implications for energy metabolism and antibiotic-uptake ability*. Journal of Hazardous Materials, 328, 140–149. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.005.

González-Blanco, G., Beristain-Cardoso, R., Cuervo-López, F., Cervantes, F., & Gomez, J. (2012). *Simultaneous oxidation of ammonium and p-cresol linked to nitrite reduction by denitrifying sludge*. *Bioresource Technology* 103, 48–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.086>.

Hena, S., Gutierrez, L., & Croué, J.P. (2019). *Removal of metronidazole from aqueous media by C. vulgaris*. *Journal of Hazardous Materials*, 121400. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121400.

Herrera-Melián J.A., Martín-Rodríguez A.J., Ortega-Méndez A., Araña J., Doña-Rodríguez J. M. & Pérez-Peña J. (2012). *Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands*. *Journal of Environmental Management* 105, pp. 53-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.044>.

Inagaki Y., Cong V. H., & Sakakibara Y. (2016). *Identification and application of Phyto-Fenton reactions*. *Chemosphere* 144, 1443-1450. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.039>.

Jouanneau S., Recoules L., Durand M.J., Boukabache A., Picot V., Primault Y., Lakel A., Sengelin M., Barillon B. & Thouand G. (2014). *Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review*. *Water research* 49, 62-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.066>.

Kanafin, Y. N., Kakimov, Y., Adamov, A., Makhatova, A., Yeshmuratov, A., Pouloupoulos, S. G., Arkhangelsky, E. (2021). The effect of caffeine, metronidazole, and ibuprofen on continuous flow activated sludge process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(5), 1370–1380. DOI: 10.1002/jctb.6658.

Kanakaraju D., Glass B.D. & Oelgemöller M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 219, 189-207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.

Kantawanichkul, S., Kladprasert, S., & Brix, H. (2009). Treatment of high-strength wastewater in tropical vertical flow constructed wetlands planted with *Typha angustifolia* and *Cyperus involucratus*. *Ecological Engineering*, 35 (2), 238–247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.06.002>.

Lanzky & Haning-Snrensen (1997). The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 11, 2553-2561. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00324-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00324-X).

LEVENSPIEL O. (2000). Engenharia das reações químicas, 3ª ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher.

Li, J., Zhou Q. & Campos L. C. (2017). Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland. *Water Research* 126, 252-261. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.002>.

Li Y., Zhu G., Ng W.J. & Tan S.K. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of the Total Environment* 468–469, 908–932. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>.

Liu L., Liu Y. H., Liu C. X., Wang Z., Dong J. & Zhu G. F. (2013). Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions. *Ecol. Eng.*, 53:138–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.033>.

Liu, Z.X., Zhang, L.J., Dong, F.H., Dang, J., Wang, K.L., Wu, D. & Zhang, J., Fang, J., (2018). Preparation of ultrasmall goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction catalysts in the degradation of azo dyes. *Appl. Nano Mater.* 1, 4170–4178. DOI: 10.1021/acsanm.8b00930.

Lloréns, M., Pérez, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J. & Meseguer, V. (2020). Oxygen Consumption in Two Subsurface Wastewater Infiltration Systems under Continuous Operation Mode. *Water*. 12. 3007. DOI: <https://doi.org/10.3390/w12113007>.

Lofrano G., Libralato G., Meric S., Vaiano V., Sacco O., Venditto V., Guida M. & Carotenuto M. (2020). Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water. Elsevier Inc. Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants, 1-25. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00001-8>.

Luo, T., Wang M., Tian X., Nie Y., Yang C., Lin H-M., Luo W. & Wang Y. (2019). Safe and efficient degradation of metronidazole using highly dispersed b-FeOOH on palygorskite as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 236, 124367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124367>.

MacDonald, M. (2017). Photo-fenton catalysts supported on microporous materials for industrial pollutant oxidation. University of Canterbury, 13-17. Disponible en:

<https://ir.canterbury.ac.nz/bitstream/handle/10092/14609/MacDonald%2c%20Matthew%20Final%20PhD%20Thesis%201.pdf?sequence=4&isAllowed=y>.

Manisha Singh, B.S., Dipanjali Singh, Nabin Kumar Dhal, (2020). Enhanced phytoremediation strategy for sustainable management of heavy metals and radionuclides. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 5, 100176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100176>.

Mohammed A. A., Mutar Z. H., Al-Baldawi I. A. (2021). *Alternanthera* spp. based-phytoremediation for the removal of acetaminophen and methylparaben at mesocosm-scale constructed wetlands. *Heliyon* 7, e08403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08403>.

Nasseh N., Barikbin B., Taghavi L. & Nasser M.A. (2019). Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). *Composites Part B* 159, 146–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.034>.

Ndounla J. & Pulgarin C. (2014). Evaluation of the efficiency of the photo Fenton disinfection of natural drinking water source during the rainy season in the Sahelian region. *Sci Total Environ.* 493:229-38. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.139.

Nivala, J., van Afferden, M., Hasselbach, R., Langergraber, G., Molle, P., Rustige, H., & Nowak, J. (2018). The new German standard on constructed wetland systems for treatment of domestic and municipal wastewater. *Water Science and Technology*. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.530>.

NMX-AA-028-SCFI-2001. análisis de agua - determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO5) y residuales tratadas- método de prueba (Cancela a la NMX-AA-028-1981).

NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. método de prueba- parte 1-método de reflujo abierto-(Cancela a la NMX-AA-030-SCFI-2001).

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Publicada en el diario oficial de la federación el 3 de junio de 1998.

Pérez T., Garcia-Segura S., El-Ghernymy A. & Nava J.L. (2015). Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant

with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. *Electrochimica Acta* 165, 173–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.243>.

Platzer C. (1999). Design recommendations for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.* 40, 257–263. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00420-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00420-5).

Queirós, S., Morais, V., Rodrigues, C.S.D., Maldonado-Hódar, F.J., Madeira L.M. (2015). Heterogeneous Fenton's Oxidation using Fe/ZSM-5 as Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Separation and Purification Technology*, 141, 235–245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.046>

Rahman, K. Z., Chen, X., Blumberg, M., Bernhard, K., Müller, R. A., Mackenzie, K., Trabitzzsch, R., Moeller, L. (2023). Effect of Hydraulic Loading Rate on Treatment Performance of a Pilot Wetland Roof Treating Greywater from a Household. *Water*, 15, 3375. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15193375>.

Rajusha V.P., Matsumoto K., Nara S., Inagaki Y. & Sakakibara Y. (2020). Application of phyto-Fenton process in constructed wetland for the continuous removal of antibiotics. *Earth and Environmental Science* 427, 012006. DOI: 10.1088/1755-1315/427/1/012006.

Ramos A.C. (2009). Medicamentos de consumo humano en el agua, propiedades físico-químicas. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 47(2). Recuperado en 29 de octubre de 2019 de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-30032009000200008&lng=es&tlng=es.

Ré J.L., De Meó M.P., Laget M., Guiraud H., Castegnaro M., Vanelle P. & Duménil G. (1997). Evaluation of the genotoxic activity of metronidazole and dimetridazole in human lymphocytes by the comet assay. *Mutation Research* 375, 147–155. DOI: 10.1016/s0027-5107(97)00010-9.

Rehman, F., Pervez, A., Khattak, B. N., & Ahmad, R. (2016). Constructed Wetlands: Perspectives of the Oxygen Released in the Rhizosphere of Macrophytes. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 45(1). DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.201600054>.

Saidi, I., Soutrel, I., Floner, D., Fourcade, F., Bellakhal, N., Amrane, A., & Geneste, F. (2014). Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 172–179. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.003.

Santana, C. S., Nicodemos Ramos M. D., Vieira Velloso, C. C., & Aguiar, A. (2019). Kinetic Evaluation of Dye Decolorization by Fenton Processes in the

Presence of 3-Hydroxyanthranilic Acid. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(9), 1602. DOI: [10.3390/ijerph16091602](https://doi.org/10.3390/ijerph16091602).

Schloss, P. D., Westcott, S. L., Ryabin, T., Hall, J. R., Hartmann, M., Hollister, E. B., Weber, C. F. (2009). Introducing mothur: Open-Source, Platform-Independent, Community-Supported Software for Describing and Comparing Microbial Communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(23), 7537-7541. DOI: [10.1128/AEM.01541-09](https://doi.org/10.1128/AEM.01541-09).

Shemer H., Kacar K. Y. & Linden K. G. (2006). Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 63, 269–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>.

Sohrabi M.R., Khavaran A., Shariati S. & Shariati S. (2017). Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S3523–S3531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.019>.

Talwar S., Verma A.K. & Sangal V.K. (2019a). Modeling and optimization of fixed mode dual effect (photocatalysis and photo-Fenton) assisted Metronidazole degradation using ANN coupled with genetic algorithm. *Journal of Environmental Management* 250, 109428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109428>.

Talwar S., Verma A.K. & Sangal V.K. (2019b). Plug flow approaching novel reactor employing insitu dual effect of photocatalysis and photo-fenton for the degradation of metronidazole. *Chemical Engineering Journal*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122772>.

Talwar S., Verma A.K., Sangal V.K. & Štanger, U.L. (2020). Once through continuous flow removal of metronidazole by dual effect of photo-Fenton and photocatalysis in a compound parabolic concentrator at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal* 388, 124184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124184>.

Teodoro A., Árpád B. M., Machulek J. A. & Lourerio P. P. (2014). Disinfection of greywater pre-treated by constructed wetlands using photo-Fenton: Influence of pH on the decay of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 958–962. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.013>.

Trang, N. T. D., Konnerup, D., Schierup, H.-H., Chiem, N. H., Tuan, L. A., & Brix, H. (2010). Kinetics of pollutant removal from domestic wastewater in a tropical horizontal subsurface flow constructed wetland system: Effects of hydraulic loading rate. *Ecological Engineering*, 36 (4), 527–535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.11.022>.

Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza y de los Recursos Naturales (UICNRN). (2006). Plan de monitoreo para la planta de tratamiento de aguas residuales en el sur de Ahuachapán, El Salvador, C.A. IUCN-2006-092. Obtenido de internet: <https://portals.iucn.org/library/node/9299>.

Vashisht D., Kumar A., Kumar M. S. & Ibhadon A. (2020). Analysis of emerging contaminants: A case study of the underground and drinking water samples in Chandigarh, India. *Environmental Advances* 1, 100002. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100002>.

Velasco-Garduño, O., González-Blanco, G., Fajardo-Ortiz, M. del C., & Beristain-Cardoso, R. (2020). Influence of metronidazole on activated sludge activity. *Environmental Technology*, 1–20. DOI: 10.1080/09593330.2020.1714.

Verduzo, G., M., Fernández del Castillo, A., de Anda, J., Senés-Guerrero, C., & Grandilla-Hernández M. S. (2022). Structure and activity of microbial communities in response to environmental, operational, and design factors in constructed wetlands. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 11587–11612. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03719-y>.

Viana da S. A.M.E., Bettencourt da S. J.N. & Camoes M.F.G.F.C. (2011). Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Analytica Chimica Acta* 699, 161–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.05.026>.

Wang D., Luo H., Liu L., Wei W. & Li L. (2019). Adsorption characteristics and degradation mechanism of metronidazole on the surface of photocatalyst TiO₂: A theoretical study. *Applied Surface Science* 478, 896–905. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.052>.

Wang J. & Wang S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management* 182, 620-640. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.

Wang, Q., Garrity, G. M., Tiedje, J. M., & Cole, J. R. (2007). Naïve Bayesian Classifier for Rapid Assignment of rRNA Sequences into the New Bacterial Taxonomy. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(16), 5261-5267. DOI: 10.1128/AEM.00062-07.

Wang, Q., Hu, Y., Xie, H., & Yang, Z. (2018). Constructed Wetlands: A Review on the Role of Radial Oxygen Loss in the Rhizosphere by Macrophytes. *Water*, 10(6), 678. DOI: <https://doi.org/10.3390/w10060678>.

Wang Y., Zhang H., Zhang J.H., Lu C., Huang Q.Q., Wu J. & Liu, F. (2011). Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. *Journal of Hazardous Materials* 192, 35–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.086>.

Weerakoona, G.M.P.R., Jinadasa, K.B.S.N., Jagath Manatunge, Buddhi Wijesiri, & Ashantha Goonetilleke. (2020). Kinetic modelling and performance evaluation of vertical subsurface flow constructed wetlands in tropics. *Journal of Water Process Engineering*. 38. 101539. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101539>.

Xia Y., Zhang Q., Li G., Tu X., Zhou Y. & Hu X. (2019). Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 96, 256–263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.019>.

Yakubu O. H. (2017). Pharmaceutical Wastewater Effluent—Source of Contaminants of Emerging Concern: Phytotoxicity of Metronidazole to Soybean (*Glycine max*). *Toxics*. 5, 10. DOI: 10.3390/toxics5020010.

Zarate, F. M. Jr., Schulwitz, S. E., Stevens, K. J. & Venables, B.J. (2012). Bioconcentration of triclosan, methyl-triclosan, and triclocarban in the plants and sediments of a constructed wetland. *Chemosphere* 88, 323–329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.005>.

Zhang Z., Wang X., Xue Y., Li H. & Dong W. (2014). Enhanced dechlorination of triclosan by hydrated electron reduction in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 263, 186–193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.048>.

Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D. & Menga D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment* 670, 10–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.