

# REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA Y TOXICIDAD EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS APLICANDO OZONO

## REMOVAL OF ORGANIC MATTER AND TOXICITY IN HOSPITAL WASTEWATERS BY OZONE

DAYANA GRISALES PENAGOS

*Ingeniera Civil, Programa de Ingeniería Civil, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá-Colombia, dayanagrisales@gmail.com*

JOELA ORTEGA LÓPEZ

*Ingeniera en Multimedia, Programa de Ingeniería en Multimedia, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá-Colombia, joelajoela@gmail.com*

TATIANA RODRIGUEZ CHAPARRO

*Ph.D. Programa de Ingeniería Civil, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá-Colombia, adela.rodriguez@unimilitar.edu.co*

Recibido para revisar Diciembre 1 de 2011, aceptado Marzo 5 de 2012, versión final Marzo 13 de 2012

**RESUMEN:** Las aguas residuales hospitalarias se consideran como una de las principales fuentes de contaminantes emergentes, resultado de las diferentes actividades que allí se realizan y la excreción de las sustancias por los pacientes. Estudios han demostrado que estos componentes no son fácilmente removidos por medio de procesos de tratamiento convencionales como las plantas de tratamiento que emplean procesos biológicos. En este sentido el propósito de este trabajo consistió en evaluar la degradación de la materia orgánica presente en aguas hospitalarias reales aplicando ozono en diferentes condiciones de pH (3,0, 6,7, 10). Para esto se analizaron los valores de la  $UV_{254}$ , la relación de biodegradabilidad DQO/DBO<sub>5</sub> y el color ( $VIS_{436}$ ). Adicional a esto, se realizó un ensayo de toxicidad aguda, utilizando bulbos de cebolla común (*Allium cepa* L). Los resultados mostraron que con una dosis aplicada de ozono de 187 mgO<sub>3</sub>/h y valores de pH=10 la biodegradabilidad se aumento en un 70% y la toxicidad aguda se redujo en 62%, mientras que para valores de pH =3,0, se favoreció la remoción de la  $UV_{254}$  y el color. La aplicación de ozono demostró ser una alternativa viable para tratar efluentes hospitalarios como pretratamiento de un proceso biológico.

**PALABRAS CLAVE:** *Allium cepa* L, biodegradabilidad, compuestos emergentes, recalcitrancia.

**ABSTRACT:** Hospital wastewaters are considered to be one of the major sources of emergent contaminants as result of the dairy activities and excretion of the patients. Several studies have demonstrated that these compounds are not easily removed in conventional wastewater treatments that use biological process. This study evaluated the removal of the organic matter present in real hospital effluent applying ozone at different pH conditions (3,0, 6,7, 10). Parameters such as  $UV_{254}$ , biodegradability ratio (COD/BOD) and color ( $VIS_{436}$ ) were measured. Moreover, it was assessed the acute toxicity with *Allium cepa* L. The results demonstrated that with an ozone dosage of 187 mgO<sub>3</sub>/h and pH = 10 the biodegradability increased by 70% and the acute toxicity decreased by 62%, whereas for pH =3,0 both  $UV_{254}$  and color removal was notable. The ozone application seems to be a viable alternative to treat hospital effluents as a pretreatment of a biological process.

**KEYWORDS:** *Allium cepa* L., biodegradability, emergent compounds, recalcitrance.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes han sido definidos de varias maneras, pero en esencia son sustancias de origen natural o sintético que interfieren con el funcionamiento de los sistemas endocrinos, lo que genera respuestas no naturales [1]. En la mayoría de los casos estos contaminantes no han sido regulados, razón por la cual se postulan como candidatos a futuras

regulaciones dependiendo de estudios que muestren los potenciales efectos sobre la salud y el monitoreo de su ocurrencia [2].

Los hospitales son considerados como la mayor fuente de contaminantes emergentes, resultado de diferentes actividades, como por ejemplo, residuos de laboratorio, excreción de los pacientes, actividades de investigación, entre otros. Uno de los principales problemas causados

por los efluentes hospitalarios se debe a su descarga en los sistemas de alcantarillado urbano [3]. Entre los principales compuestos que están presentes en este tipo de aguas, se encuentran los antibióticos de baja biodegradabilidad; el 90% de estos compuestos luego de su administración no son metabolizados y si excretados por medio de la orina o heces [4]. Varios estudios han demostrado que estos componentes no son removidos cuantitativamente por medio de procesos de tratamiento convencionales, como consecuencia de esto son encontrados en fuentes de agua potable lo que constituye un potencial riesgo para la salud humana [5]. En este sentido los estudios deben estar orientados a determinar la capacidad de remoción de la materia orgánica no biodegradable utilizando diversos procesos de tratamiento.

Generalmente las plantas de tratamiento emplean procesos biológicos sin mostrar resultados sobre aguas de tipo residual hospitalaria, ya que su capacidad de remoción en este tipo de compuestos recalcitrantes es baja. En general la presencia de residuos farmacéuticos en el ambiente y en los sistemas acuáticos, constituyen un serio problema ya que son extremadamente resistentes a la degradación biológica y usualmente escapan intactos al tratamiento de plantas convencionales [1]; razón por la cual que se hace necesario el uso de tecnologías no convencionales, como por ejemplo los procesos de oxidación avanzada (POA). Los POA se consideran una alternativa viable para la oxidación, la remoción de toxicidad y la reducción de la concentración en compuestos no biodegradable, ya que se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes por medio de la generación y el uso de especies transitorias poderosas principalmente el radical  $\bullet\text{OH}$  que es un agente con alto poder de oxidación, tiempo de vida corto y ataca las moléculas orgánicas no selectivamente con velocidades constantes en el orden de  $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [6]. Los POA se clasifican en dos ramas principales los sistemas homogéneos donde no existe la presencia de catalizadores en forma sólida y los sistemas heterogéneos en los cuales se implementan catalizadores semiconductores, sustancias que aumentan la velocidad de reacción para lograr un equilibrio químico sin sufrir alteraciones químicas.

El ozono, se considera como un POA de tipo homogéneo, es el segundo oxidante más poderoso, superado en su potencial de oxidación solamente por el flúor. La química de la ozonización es compleja y se caracteriza por la actuación a través de dos mecanismos: reacción directa, con ozono molecular disuelto y reacción

indirecta, con especies radicales formadas cuando el ozono se descompone en el agua en condiciones alcalinas. La combinación de estos dos mecanismos en la remoción de las sustancias, depende de la naturaleza del agua, del pH del medio y de la dosis aplicada de ozono [7]. La ozonización de compuestos disueltos en agua se considera como un proceso de oxidación avanzada cuando el radical hidroxilo es el agente oxidante, esto es cuando el medio presenta condiciones alcalinas [8].

Estudios recientes han demostrado que los antiinflamatorios contenidos en el grupo amino y los antiépilépticos con doble cadena, ambos compuestos han mostrado alta reactividad con el ozono; antibióticos y anticonceptivos hormonales también contienen estructuras elementales que reaccionan rápidamente con el ozono, la oxidación de todos estos fármacos reaccionan de forma más rápida con el radical  $\bullet\text{OH}$ , de esto [9] concluye que la oxidación de microcontaminantes por ozono es solo un proceso eficiente para compuestos que contiene un grupo amino, un sistema aromático activado o una doble cadena.

El problema de los contaminantes tóxicos presentes en el agua deben ser abordados no solamente usando herramientas analíticas, sino también ensayos biológicos [1], estos ensayos permiten determinar si el procedimiento resulta adecuado por medio de una comparación entre la composición inicial y final del agua tratada, determinando si al final del proceso la toxicidad del agua ha generado subproductos orgánicos; las raíces del bulbo de cebolla (*Allium cepa sp*), pueden inhibir su crecimiento en condiciones tóxicas, por lo cual se utiliza como bioindicador de toxicidad total.

En ese sentido, el objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de la aplicación de ozono en aguas residuales hospitalarias reales, variando los valores de pH. Adicional a esto, será propuesto un ensayo de toxicidad aguda, utilizando como organismo bioindicador bulbos de cebolla común (*Allium cepa L*).

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 Agua residual hospitalaria

El agua residual se obtuvo del Hospital Militar Central (HMC), ubicado en la ciudad de Bogotá (Colombia). El HMC cuenta con alrededor de 1100 camas, cerca de 350,000 personas son atendidas y tiene más de

260,000 consultas medicas especializadas y 80,000 consultas de urgencia al año. El agua residual proviene de diferentes procesos médicos realizados, tales como: intervenciones quirúrgicas, consultas externas, laboratorios, excreción de los productos farmacéuticos de los pacientes, servicios generales (limpieza y desinfección) y actividades de investigación y docencia.

Las muestras fueron colectadas en el punto final de la red de recolección de las aguas residuales que se generan de todas las actividades realizadas en el HMC. Se realizaron 4 colectas durante el año 2011, con intervalos de tres meses. El agua residual se almacenó a 4°C y se sometió posteriormente a una caracterización fisico-química, donde se analizaron: sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos totales (ST), alcalinidad, Color ( $VIS_{436}$ ),  $UV_{254}$ , sulfatos, fosfatos, nitrógeno (NTK), DQO,  $DBO_5$  y pH; de acuerdo con los métodos descritos por [10] y [11].

## 2.2. Aplicación de Ozono

El agua residual hospitalaria fue sometida a un proceso de oxidación avanzada (POA) empleando ozono. El experimento fue llevado a cabo en un reactor de tubo cilíndrico tipo Batch de vidrio boro-silicato, con un espesor de 0,5 mm, altura 733 mm, diámetro externo 55 mm e interno 45 mm. En el fondo, el reactor tiene un difusor poroso de tipo medio. Para proveer de ozono el sistema, se empleo el generador de ozono Microzone 300P 120V/60HZ marca Clearwater Tech, LLC, con una producción teórica de ozono de 187mg  $O_3$ /h. El ozono no consumido fue transferido a un frasco cilíndrico de vidrio en boro-silicato de altura 341 mm, diámetro 70 mm, y con un difusor de burbuja de forma cilíndrica en la parte inferior. El frasco contenía una solución de KI al 2%, en el cual el gas restante de ozono que no fue consumido es eliminado y determinado siguiendo las recomendaciones de [10]. La Figura 1 muestra un esquema del reactor.

La aplicación del ozono se realizó utilizando tres valores de pH diferentes, pH = 3,0, 10 y pH del agua del hospital sin modificar (pH=6.7). En este caso fue utilizado ácido sulfúrico 2N ( $H_2SO_4$ ) e Hidróxido de sodio 1N (NaOH). El volumen tratado fue de 1 L. Para cada valor de pH se retiraron muestras en intervalos de tiempo de 15 min durante 1h. Los parámetros evaluados se observan en la Tabla 1. Para determinar el impacto en la biodegradabilidad se evaluaron los valores de la relación DQO/ $DBO_5$ .

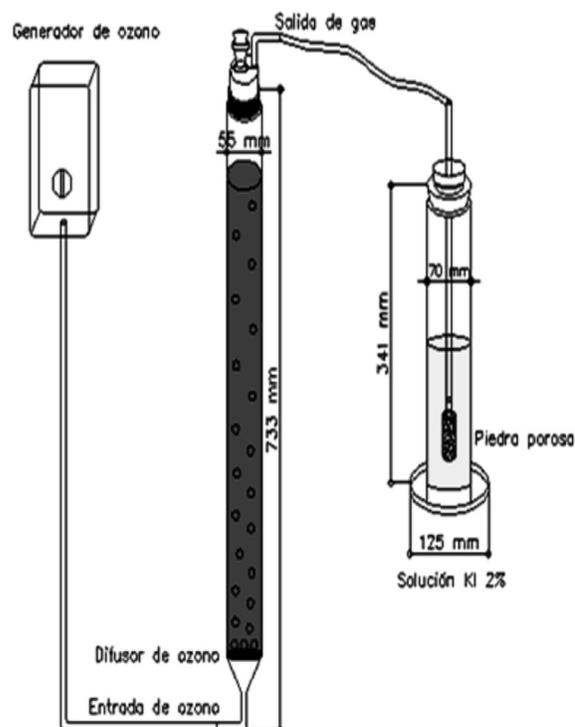


Figura 1. Montaje experimental-aplicación de ozono.

Adicional a lo anterior, se realizó el análisis de toxicidad aguda utilizando como bioindicador *Allium cepa L.* (cebolla común), variedad red Creole, de acuerdo con el método establecido por [12]. Todas las muestras fueron realizadas por duplicado y el análisis estadístico fue hecho utilizando el software ORIGIN PRO 7.5.

Tabla 1. Parámetros evaluados.

PARAMETRO	UNIDAD	MÉTODO
pH		4500H <sup>+</sup>
DQO	mg /L	(5220D)
$DBO_5$	mg /L	(5210 B)
$UV_{254}$	cm <sup>-1</sup>	(5910B.)
COLOR( $VIS_{436}$ )	cm <sup>-1</sup>	(2120C) [11]

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los residuos líquidos provenientes de la salud y el cuidado personal, incluyen una larga lista de componentes presentes principalmente en pequeñas concentraciones pero con un alto grado de peligrosidad. La mayor fuente de este tipo de residuos son las aguas residuales hospitalarias [13]. Además de los compuestos recalcitrantes y químicos, las descargas

liquidas de los hospitales presentan una alta concentración de bacterias y virus patogénicos.

**Tabla 2.** Características del agua residual hospitalaria (HMC).

PARAMETRO	UNIDAD	MEDIA +DS*
pH		6,7±0,5
Alcalinidad Parcial	mgCaCO <sub>3</sub> /L	163±52
Alcalinidad Intermedia	mgCaCO <sub>3</sub> /L	204±41
Alcalinidad Total	mgCaCO <sub>3</sub> /L	375±93
Cloruro	mg/L	153±40
Sólidos Totales	mg/L	412±143
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	12±3
Sólidos Suspendidos Volátiles	mg/L	102±63
DQO	mg /L	310±123
DBO <sub>5</sub>	mg /L	46±37
DQO/DBO <sub>5</sub>		7,6±4,3
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,67±0,4
COLOR <sub>436</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,1±0,1
SO <sub>4</sub>	mg/L	19±3,1
NTK	mg/L	7,2±1,5
Ortofosfato	mg/L	8,6±1,8
Coliformes fecales	UFC/100mL	3,1x10 <sup>6</sup> ±2,3x10 <sup>6</sup>

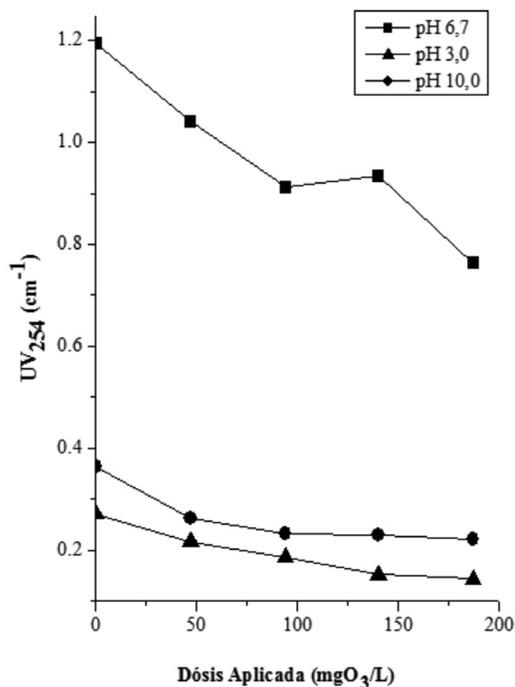
\*DS: desviación estándar,  $n=4$

En la Tabla 2, se presentan los resultados de la caracterización del agua residual del Hospital Militar Central. Como se observa del valor de la relación DQ/DBO<sub>5</sub>, el agua residual hospitalaria es de naturaleza inherentemente recalcitrante, por tanto susceptible de ser tratada por procesos de oxidación avanzada. Debe tenerse en cuenta además, que los valores encontrados son muy variables, ya que dependen del tipo de actividad y de la intensidad con que estas se realicen.

### 3.1. Efecto en la UV<sub>254</sub> y Color

Es conocido que el ozono tiene la capacidad de reaccionar con diferentes compuestos aromáticos, varios de los cuales se pueden encontrar en las aguas residuales hospitalarias; esta reacción se puede llevar

a cabo por dos caminos diferentes, reacción directa, con ozono molecular disuelto y reacción indirecta, con especies radicales, en función del pH del medio [14].



**Figura 2.** Decaimiento de la UV<sub>254</sub> vs dosis aplicada de ozono.

Como se observa en la Figura 2, con una dosis aplicada de 187mgO<sub>3</sub>/L, se obtuvo una eficiencia de remoción de 36%,39% y 47% para pH 6,7, 10 y 3,0 respectivamente. En los dos casos de tratamiento se evidencia un comportamiento similar para la condición con pH 3,0 y pH 10. Adicional a esto, también se observa que con solo modificar el pH de la muestra ya se consigue un efecto positivo en la disminución de los compuestos medidos como UV<sub>254</sub>.

El estudio cinético mostró que para las condiciones estudiadas el modelo que mejor ajuste presento fue el modelo de primer orden, el valor de la constante fue de  $K=0.9633 \text{ min}^{-1}$  y  $K=0.0102 \text{ min}^{-1}$  para pH = 3,0 y 10, respectivamente. [15], estudiaron el efecto de la aplicación del ozono en la degradación de algunos antibióticos (*i.e* sulfametoazol, tilosina, eritromicina), por medio del análisis en el decaimiento de los valores de la absorbancia ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) y del compuesto utilizando Cromatografía Gaseosa. Encontraron que al aplicar 0,17g O<sub>3</sub>/min, la remoción del sulfametoazol fue de 93% y 99% para la tilosina, observaron además una estrecha relación de estos valores de remoción con el decaimiento

de los valores de la absorbancia ( $\lambda=254\text{nm}$ ). Estos autores concluyen que, la absorbancia ( $\lambda=254\text{nm}$ ) es un indicativo del contenido orgánico en el agua que decrece rápidamente al inicio de la aplicación del ozono, lo que corresponde a la remoción del compuesto en estudio, y después se reduce gradualmente lo que correspondería a la reducción de la materia orgánica residual.

El ozono tiene una alta eficiencia en la remoción de color. De acuerdo con [11] el color verdadero puede ser determinado midiendo la absorbancia en la longitud de onda  $\lambda=436\text{nm}$ , que indica la presencia de compuestos que absorben energía en el rango visible, el  $\text{Color}_{436}$  es una medida limpia y complementaria en calidad de agua. Como se observa en la Figura 3, el ozono tiene un impacto positivo en la remoción de color para todas las condiciones de pH estudiadas. Varios autores en la literatura han tenido resultados similares en estudios que demuestran la efectividad en la decolorización de efluentes industriales durante la ozonización [16]; [17]; [14]), para el caso en particular observo que en  $\text{pH} = 3,0$  la máxima eficiencia de remoción de 87(%) se consigue con una menor dosis aplicada ( $94\text{mgO}_3/\text{L}$ ).

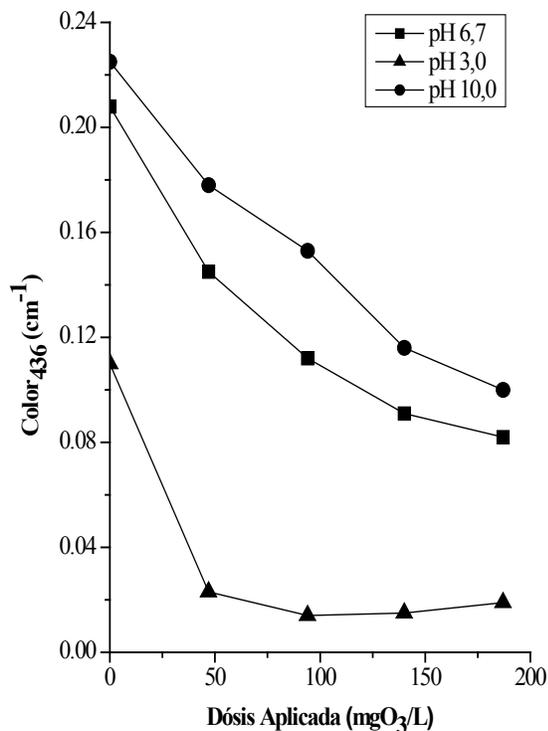


Figura. 3 Decaimiento del color vs dosis aplicada de ozono.

En general el efecto de la variación del pH en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias aplicando ozono es mínimo, esto indica que los compuestos que causan color y los compuestos orgánicos medidos como  $\text{UV}_{254}$  son susceptibles a ser degradados por cualquiera de las dos vías de reacción del ozono. Sin embargo, en la condición ácida se observaron valores mayores de eficiencia de remoción para  $\text{UV}_{254}$  (47%) y color (87%). [18], estudiaron la influencia del pH en la degradación de la ciprofloxacina presente en aguas residuales hospitalarias. Los mismos autores encontraron que con valores de  $\text{pH} = 3,0$ , la degradación de la ciprofloxacina fue más rápida que en  $\text{pH} = 7,0$  y  $\text{pH} = 10$ . Sin embargo, resaltan que este resultado fue inesperado, una vez que, debido al alto grado de protonación de la ciprofloxacina en condiciones ácidas, la ozonización directa debería haber sido más lenta. [18] indican además, que este resultado pudo haber sido consecuencia de la protonación de la materia orgánica presente en este tipo de aguas, lo cual aumenta la estabilidad del ozono, lo que lleva a un incremento de la difusión del ozono disuelto en la fase líquida a bajos valores de pH. Otros autores como [19] indican que la presencia de metales en las aguas residuales hospitalarias, pueden actuar como catalizadores de la oxidación, mejorando la mineralización de la materia orgánica

### 3.2. Efecto en la Biodegradabilidad

La relación  $\text{DQO}/\text{DBO}_5$  es usada para determinar la parte orgánica biodegradable en el agua residual. Esta relación permite comparar la cantidad de oxígeno requerido para la oxidación por microorganismos con el oxígeno total requerido por oxidación química de los compuestos presentes en la muestra [16]. Los hospitales son reconocidas fuentes de compuestos recalcitrantes.

Los resultados muestran que la aplicación de ozono tuvo un efecto positivo para todas las condiciones de pH estudiadas debido a que el valor de la relación  $\text{DQO}/\text{DBO}_5$  se redujo en todos los casos. Para pH 3 hubo un aumento de la biodegradabilidad de 40% y para pH 10 de 71%. En el caso de la condición ácida la biodegradabilidad aumento debido a que la DQO se redujo entre un 48% y 58%, posiblemente como resultado del cambio de estado de oxidación del carbono presente en la materia orgánica. Para la condición básica la biodegradabilidad aumento,

debido al incremento de la  $DBO_5$  entre un 22% y 40%, acompañada por el decrecimiento de la DQO. Estos resultados según autores como [20], indican que la materia orgánica no fue mineralizada solo fue transformada a un estado más biodegradable, es decir que hubo efectivamente una oxidación parcial. Otros estudios aplicando ozono al efluente alcalino de una planta de tratamiento, mostraron que bajo condiciones básicas, el ozono convierte compuestos no biodegradables en componentes más biodegradables y que pueden ser removidos con un posterior proceso biológico [21].

### 3.3. Efecto en la Toxicidad Aguda

Autores como [12], indican que cuando un bulbo de cebolla (*Allium cepa L*) se rehidrata se produce una estimulación del crecimiento de las células, lo cual permite la elongación de las raíces de la planta. Sin embargo cuando la hidratación se lleva a cabo en presencia de sustancias tóxicas, la división celular de los meristemas radiculares puede inhibirse, ya sea retardando el proceso de mitosis o destruyendo las células. Este tipo de alteraciones generalmente impide el crecimiento normal de la raíz, y por tanto su elongación. Varios autores han mostrado en la literatura que el *Allium cepa L*, es una herramienta que no solo permite evaluar la toxicidad, también la mutagenicidad, genotoxicidad y citotoxicidad en efluentes reconocidos por estas características, tal es el caso de los efluentes de la industria de papel y celulosa [22].

Los efluentes hospitalarios muestran una toxicidad alta, debido a la presencia de combinaciones de organohalógenos resultado de la aplicación de desinfectantes en presencia de materia orgánica o por la existencia de sustancias peligrosas [23]. Se encontró que para el agua residual del HMC sin tratar el porcentaje de inhibición fue del 69%, y con una dosis aplicada de ozono de  $187\text{mgO}_3/\text{L}$  en condiciones básicas ( $\text{pH} = 10$ ), el porcentaje de inhibición se redujo al 18%, resultando en una eficiencia de remoción total del 62%. Se recomienda realizar diferentes diluciones a las muestras estudiadas, de esta forma poder calcular el  $CE_{50}$  (concentración efectiva que causa el 50% de la inhibición en el crecimiento de la raíz). [24] realizó ensayos de toxicidad aguda con *Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus* y *Lemna minor* (Inhibición del crecimiento de las

algas después de 3 a 7 días) para determinar la concentración de fármacos que causa efectos negativos en el 50% de la población ( $CE_{50}$ ) y encontró que para la mayoría de estos compuestos los valores de  $CE_{50}$  varían entre 10 a  $100\text{mg/L}$  (Toxicidad moderada). El  $\beta$ -bloqueador propranolol mostró ser tóxico ( $1\text{mg/L} < CE_{50} < 10\text{mg/L}$ ) en los ensayos realizados con *Daphnia magna*, ( $CE_{50}=7.5\text{mg/L}$ ) y *Desmodesmus subspicatus* ( $CE_{50}=5.8\text{mg/L}$ ) y el antiinflamatorio diclofenaco para *Lemna minor* ( $CE_{50}=7.5\text{mg/L}$ ). No obstante es importante resaltar que los compuestos de toxicidad del agua residual del HMC nos son conocidos por lo que otros estudios deben ser realizados con organismos de diferentes niveles tróficos, de esta forma poder determinar además de la toxicidad aguda, la toxicidad crónica y la genotoxicidad. En efecto, algunas de las sustancias encontradas en aguas residuales hospitalarias son genotóxicas y posibles causas de cáncer según lo observado en décadas pasadas [13].

## 4. CONCLUSIONES

La aplicación de ozono demostró ser un método adecuado para mejorar la calidad del agua residual hospitalaria del Hospital Militar Central. Este estudio muestra que bajo condiciones alcalinas hubo un incremento en la relación de biodegradabilidad  $DQO/DBO_5$  del 70% después de 60 minutos de ozonización. Sin embargo para la medición de contenido orgánico  $UV_{254}$  y color, la condición ácida fue la que obtuvo mayores valores de eficiencia de remoción,  $UV_{254}$  (47%) y color (87%). Con respecto a la toxicidad aguda, el ozono mostró ser un tratamiento adecuado. Se obtuvo una eficiencia de remoción del 62% con una dosis aplicada de ozono de  $187\text{mgO}_3/\text{L}$  en condiciones básicas. Otros estudios deben ser realizados con el fin de identificar compuestos específicos presentes en el agua residual hospitalaria y ampliar las mediciones de toxicidad con organismos de diferentes niveles tróficos, así como incluir ensayos de genotoxicidad y mutagenicidad. Es necesario un postratamiento de tipo biológico para continuar degradando la materia orgánica biodegradable.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Militar Nueva Granada por su apoyo financiero, Proyecto ING-733. Al Hospital Militar Central (Bogotá-Colombia) por proporcionar las aguas residuales.

## REFERENCIAS

- [1] Oller, I., Malato, S. and Sánchez-Pérez, J., Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the Total Environment*, 409, pp. 4141-4166, 2011.
- [2] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M. and Barceló, D., Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, pp. 416-428, 2010.
- [3] Kumar, A. G., Kumar, S. and Sabumon., Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. *Journal of Environmental Management*, 83, pp. 298-306, 2007.
- [4] Akmechmet, I. B. and Ötoker, M., Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*, 50, pp. 85-95, 2003.
- [5] Benítez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J. and Roldán, G., Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere*, 77, pp. 53-59, 2009.
- [6] Gogate, P. and Pandit, A., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, pp. 553-597, 2004.
- [7] Beltran, F., Gonzalez, M. and Gonzalez, J., Industrial wastewater advanced oxidation part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31(10), pp. 2405-2414. 1997.
- [8] Alvares, A., Parsons, S. and Diaper, C., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrant from wastewaters. *Environmental Technology*, 22, pp. 409-427. 2001.
- [9] Gunten, U., ozonation of drinking water: part i. oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37, pp. 1443-1467, 2003.
- [10] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th. Ed American Public Health Organization, Washington, DC, USA, 2005.
- [11] CEÇEN, F. Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. *Water Science and Technology*, 40(11-12), pp. 305-312. 1999.
- [12] Fiskesjo, G., Allium test I: A 2-3 day plant test for toxicity assessment by measuring the mean root growth of the onions (*Allium cepa L.*). *Environmental Toxicology and Water Quality: An International Journal*, vol.8, pp. 461-470, 1993.
- [13] Gupta, P., Mathur, N., Bhatnagar, P., Nagar, P. and Srivastava, S., Genotoxicity evaluation of hospital wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, pp. 1925-1932, 2009.
- [14] Arslan-Alaton, I., Akmechmet, B. and Detlef, W.B., Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Research*, 36, pp. 1143-1154, 2002.
- [15] Lin, A., Lin, C., Chiou, J. and Andy Hong, P.K., O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 452-458, 2009.
- [16] Medeiros, D.R., Pires, E.C. and Mohseni, M., Ozone oxidation of pulp and paper wastewater and its impact on molecular weight distribution of organic matter. *Ozone: science & engineering*, 30(1), pp. 105-110. 2008.
- [17] Chaparro, R.T., Botta, C.M. and Pires, E.C., Toxicity and recalcitrant compound removal from bleaching pulp plant effluents by an integrated system: anaerobic packed-bed bioreactor and ozone. *Water Science and Technology*, 61 (1), pp. 199-205. 2010.
- [18] De Witte, B., Langenhove, H.V., Demeestere, K., Saerens, K., De Wispelaere, P. and Dewulf, J., Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 78, pp. 1142-1147. 2010.
- [19] Buffle, M.-O., Schumacher, J., Salhi, E., Jekel, M. and Gunten, U. V., Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water Research*, 40, pp. 1884-1894, 2006.
- [20] Ruas, D.B., Munteer, A.H., Lopes, A.C., Gomes, B.I., Brandao, F.D. and Girondoli, L.M., Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water science & Technology*, 55, pp. 143-150. 2007.
- [21] Bijan, L. and Mohseni, M., Integrated Ozone Oxidation and Biological Treatment of Pulp Mill Effluent and its Effects on Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds. *Water Research*, 39, pp. 3763-3772, 2005.
- [22] Chaparro, R.T. and Pires, E.C., Estudios Ecotoxicológicos como herramientas para evaluar el desempeño de un reactor anaerobio de biomasa inmovilizada, DYNA, año 77, No 164, pp. 284-291. 2010.
- [23] Gautam, A. and Kumar, S., Sabumo, P.C. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater, *Journal of Environmental Management*, 83, pp. 298 – 306. 2007.
- [24] Cleuvers, M., Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effect. *Toxicology letters*, 142, pp. 185-194. 2003.