



**COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**TC1901.1 Desarrollo de tecnologías para
tratamiento de aguas residuales y generación de
bio-energía. Etapa 1. Evaluación de biorreactores
con biomasa inmovilizada.**

Informe final

Elaboraron:

Dra Petia Mijaylova Nacheva

Dra. Tania Gutiérrez Macías

Ing. Luis Alberto Ramírez Vargas

L.C.T. Enrique Makenlly Albores Morales

JIUTEPEC, MORELOS, 2019



Índice

1.	Introducción, antecedentes y justificación del proyecto	1
2.	Objetivos.....	4
3.	Marco teórico	5
3.1.	Antecedentes	5
3.2.	Contaminantes emergentes.....	6
3.2.1.	Clasificación de contaminantes emergentes.....	7
3.2.2.	Presencia de contaminantes emergentes en el medio ambiente	8
3.2.3.	Compuestos emergentes farmacéuticos.....	10
3.2.3.1.	Clasificación de fármacos	11
3.2.3.2.	Presencia de los fármacos en el medio acuático	15
3.2.4.	Compuestos farmacéuticos considerados en la presente investigación	17
3.2.4.1.	Ácido mefenámico	17
3.2.4.2.	Fluoxetina	18
3.2.4.3.	Metoprolol.....	19
3.3.	Biorreactores con membranas	20
3.3.1.	Ventajas de los BRM	20
3.3.2.	Configuraciones de los BRM.....	21
3.3.2.1.	BRM sumergidos	21
3.3.2.2.	BRM externos.....	22
3.3.3.	Membranas	22
3.3.3.1.	Clasificación de membranas con base en el tamaño de poro	23
3.3.3.2.	Membranas utilizadas en el tratamiento de aguas.....	24
3.3.3.3.	Materiales de las membranas.....	25
3.3.3.4.	Configuración de las membranas.....	26
3.3.3.5.	Ensuciamiento de la membrana	27
3.3.3.6.	Limpieza física y química	30
3.3.3.7.	Conceptos relacionados en la operación de los BRM	32
3.3.4.	Concentración de sólidos en el tanque de la membrana con biomasa en estado suspendido.....	35
3.3.5.	Microorganismos degradadores de emergentes presentes en BRM	36
4.	Metodología.....	38



4.1.	Selección de los contaminantes emergentes.....	38
4.2.	Sistema experimental.....	39
4.3.	Pruebas abióticas para determinar la presión transmembrana y las condiciones críticas y subcríticas.....	43
4.4.	Soportes para el desarrollo de la biomasa.....	43
4.5.	Agua modelo.....	45
4.6.	Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento.....	46
4.6.1.	Métodos de análisis para el seguimiento de la remoción de CE.....	47
4.6.2.	Determinación de biomasa inmovilizada.....	49
4.7.	Evaluación de prototipo de reactor biológico.....	50
5.	Resultados y discusión.....	51
5.1.	Seguimiento de los parámetros pH, temperatura y oxígeno disuelto.....	51
5.2.	Pruebas abióticas para determinar la presión transmembrana y las condiciones críticas y subcríticas.....	55
5.3.	Desempeño del reactor en la remoción de materia orgánica.....	56
5.4.	Remoción de nitrógeno amoniacal en el reactor, seguimiento de nitratos y nitritos y remoción del nitrógeno total.....	61
5.5.	Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.....	67
5.6.	Determinación del tiempo de retención de sólidos en cada fase experimental.....	70
5.7.	Remoción de los compuestos farmaceuticos en los reactores con biomasa inmovilizada	70
5.8.	Evaluación del prototipo de reactor biológico integral compuesto de una zona central con biomasa inmovilizada, una zona periférica de sedimentación y una de acumulación de lodos aplicando recirculación del efluente.....	75
6.	Conclusiones.....	80
7.	Bibliografía.....	83



Índice de tablas

Tabla 3.1. Ocurrencia de microcontaminantes comunes en aguas superficiales en distintos países.....	10
Tabla 3.2. Remoción de contaminantes emergentes en un BRM y un sistema de lodos.....	14
Tabla 3.3. Farmacéuticos frecuentemente encontrados en el medio ambiente acuático.....	16
Tabla 3.4. Propiedades físico-químicas de la Ácido mefenámico.	18
Tabla 3.5. Propiedades físico-químicas de la Fluoxetina.	19
Tabla 3.6. Propiedades físico-químicas del Metoprolol.	19
Tabla 3.7. Membranas para el tratamiento de aguas.	24
Tabla 3.8. Configuraciones de membranas.....	27
Tabla 4.1. Farmacéuticos detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales.....	38
Tabla 4.2. Concentraciones encontradas de los farmacéuticos de este estudio. ...	39
Tabla 4.3. Características de la membrana descritas por el proveedor.....	40
Tabla 4.4. Condiciones de operación de las tres fases experimentales.....	46
Tabla 4.5. Técnicas analíticas para los parámetros de seguimiento.	47
Tabla 4.6. Programa de monitoreo por punto de muestreo.	49
Tabla 5.1. Tabla con promedios de pH, oxígeno disuelto y temperatura.....	51
Tabla 5.2. Concentración de DQO y porcentajes de remoción de DQO en cada fase.....	57
Tabla 5.3. Tabla resumen con concentraciones y % de remoción del N-NH ₄	61
Tabla 5.4. Tabla resumen con concentraciones de N-NO ₂ y N-NO ₃	63
Tabla 5.5. Tasas de remoción de N-NH ₄ y tasas de nitrificación.....	65
Tabla 5.6. Tabla resumen con concentraciones y % de remoción del NT.....	65
Tabla 5.7 Concentraciones promedios en cada fase en el influente y el licor mezclado	67
Tabla 5.8 Concentraciones de la biomasa en la zona empacada del reactor	67
Tabla 5.9 Concentraciones de la biomasa en la zona empacada del reactor.	70
Tabla 5.10 Concentraciones promedio y porcentajes promedios de remoción de fármacos en la primera fase experimental	72
Tabla 5.11 Remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la zona empacada	73
Tabla 5.12 Contenido de los fármacos en la zona empacada y en la zona donde está sumergida la membrana	73
Tabla 5.13 Aportación de la sorción en la remoción de los tres fármacos	74
Tabla 5.14 Aportación de la biodegradación en la remoción de los tres fármacos	74



Índice de figuras

Figura 3.1. Concentraciones promedio informadas para los microcontaminantes seleccionados en los influentes y efluentes de PTAR.	9
Figura 3.2. Clases de fármacos detectados en el medio ambiente.	12
Figura 3.3. Principales rutas de productos farmacéuticos al medio ambiente.	16
Figura 3.4. Estructura química del Ácido mefenámico.	18
Figura 3.5. Estructura química de la Fluoxetina.	18
Figura 3.6. Estructura química del Metoprolol.	19
Figura 3.7. Esquema de un BRM sumergidos.	21
Figura 3.8. Esquema de un BRM sumergido externo.	22
Figura 3.9. Procesos de separación de membrana.	223
Figura 3.10. Proceso de ensuciamiento de membrana en biorreactores de membrana, (a) a través de un bloqueo de poros y (b) la formación de la capa de la torta.	28
Figura 3.11. Modelos de ensuciamiento de membranas.	29
Figura 3.12. Método para la limpieza de membranas.	30
Figura 4.1. Esquema del sistema experimental.	41
Figura 4.2. Sistema experimental en operación.	42
Figura 4.3. Cubos de poliuretano.	44
Figura 4.4. Desarrollo de la biomasa en un soporte de cubos de poliuretano.	44
Figura 4.5. Mapa con la ubicación de planta Texcal.	45
Figura 4.6. Procedimiento de análisis de los fármacos en muestras en fase líquida y sólida. Adaptado de (Flores, 2017).	48
Figura 4.7. Mantenimiento y puesta en marcha del prototipo instalado en el TEXCAL.	50
Figura 5.1. Valores de pH medidos en todas las fases experimentales.	52
Figura 5.2. Valores de temperatura medidos en todas las fases experimentales.	53
Figura 5.3. Valores de oxígeno disuelto medidos en todas las fases experimentales.	54
Figura 5.4. Flujo crítico y subcrítico utilizando agua desionizada.	55
Figura 5.5. Flujo crítico y subcrítico.	56
Figura 5.6. Concentraciones de DQO en las 3 fases experimentales.	59
Figura 5.7. Remociones de DQO en las 3 fases experimentales.	59
Figura 5.8. Cargas orgánicas durante todo el período experimental.	60
Figura 5.9. Concentraciones y remociones de N-NH ₄ en las 3 fases experimentales.	62
Figura 5.10. Concentraciones de N-NO ₂ y N-NO ₃ en las 3 fases experimentales.	64
Figura 5.11. Concentraciones y remociones del NT en las 3 fases experimentales.	66



Figura 5.12. Concentraciones de SST y SSV en el influente, durante las 3 fases experimentales.	68
Figura 5.13. Concentraciones de SST y SSV en el licor mezclado, en las 3 fases experimentales	69
Figura 5.14. Concentraciones de la fluoxetina en el LM y permeado en la primera fase experimental.	71
Figura 5.15. Concentraciones del metoprolol en el LM y permeado en la primera fase experimental.	71
Figura 5.16. Concentraciones del ácido mefenámico en el LM y permeado en la primera fase experimental.	72
Figura 5.17. Remoción de la fluoxetina, del metoprolol y del ácido mefenámico obtenidos durante las tres fases experimentales	74
Figura 5.18. Contenido y remoción de la materia orgánica medida como DQO....	75
Figura 5.19. Concentración y remoción de SST	76
Figura 5.20. Concentración y remoción de SSV	76
Figura 5.21. Concentración y remoción de N-NH ₄	77
Figura 5.22. Concentración de N-NO ₂ y N-NO ₃	77
Figura 5.23. Concentración de oxígeno disuelto.	78
Figura 5.23. Variación de la temperatura.	78
Figura 5.23. Variación del pH.	79

Glosario de términos

Abreviatura	Descripción
BRM	Biorreactor con Membranas
CE	Contaminante emergente
MWCO	Corte de peso molecular
DA	Dalton
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
PVDF	Difluoruro de polivinilideno
SW	Espiral o geometría cilíndrica
HF	Fibra hueca
FS	Hoja plana
LM	Licor mezclado
LMH	Litros por m ² por hora
MF	Microfiltración
µg	Microgramos
µm	Micrómetros
MT	Multitubular
NF	Nanofiltración
ng	Nanogramos
N-NO ₃	Nitratos
N-NO ₂	Nitritos
N-NH ₄	Nitrógeno amoniacal
OI	Ósmosis inversa
OD	Oxígeno disuelto

PTAR	Plantas de tratamiento de aguas residuales
K	Permeabilidad
PC	Polarización de la concentración
PE	Polietileno
PES	Polietersulfona
PP	Polipropileno
PS	Polisulfona
PTM	Presión transmembrana
POA	Proceso de oxidación avanzada
F/M	Relación alimento/microorganismo
R	Resistencia
SI	Sistema Internacional
SSLM	Sólidos suspendidos del licor mezclado
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
TRS	Tiempo de retención de sólidos
t	Toneladas
CT	Tubo capilar
UF	Ultrafiltración



1. Introducción, antecedentes y justificación del proyecto

El crecimiento desmedido de la población, el aumento del consumo del agua y los las descargas de las aguas residuales han traído consigo los problemas de déficit del agua y la contaminación del medio ambiente, así como afectaciones severas de la salud humana y de la flora y fauna acuática. A razón de lo anterior, el tratamiento de aguas residuales ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, aunque los avances en el área del tratamiento del agua han sido sustanciales, aún prevalecen los problemas relacionadas con la calidad del agua.

Una problemática de suma importancia es la presencia de microcontaminantes emergentes en las aguas residuales; estos microcontaminantes son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas (Gil et al., 2012). Los compuestos emergentes, entre ellos los farmacéuticos, están presentes en el agua en bajas concentraciones (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) y son considerados muy perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endócrina y bioacumulación (Virkyte et al., 2010). Se han detectado fármacos en ríos y otras corrientes superficiales de agua, en aguas subterráneas y en agua potable, ello porque no toda la sustancia activa es absorbida por el cuerpo, sino que una parte de la dosis es metabolizada y otra parte es excretada por la orina y heces. Una de las fuentes de estos contaminantes son las aguas residuales sin tratar e incluso tratadas debido a que las actuales plantas de tratamiento no están diseñadas para eliminarlos. Las plantas de tratamiento convencionales remueven básicamente sólidos suspendidos, materia orgánica, nutrientes y microorganismos patógenos. Debido a las bajas concentraciones y diversas propiedades físico-químicas, los microcontaminantes emergentes pueden pasar por las plantas de tratamiento y terminar en el medio ambiente (Luo, 2014). En los últimos años, el desarrollo de nuevas técnicas analíticas mediante cromatografía de gases ha permitido encontrar la presencia de estos contaminantes en las diferentes fases del medio ambiente, agua y suelo. La presencia de los microcontaminantes emergentes en el medio ambiente actualmente es un tema prioritario en todo el mundo (Patiño et al, 2014). Los microcontaminantes emergentes son difíciles de detectar ya que se encuentran en bajas concentraciones en el agua. No es tarea sencilla remover estos compuestos, ya que poseen diferentes propiedades fisicoquímicas (polaridad, solubilidad, estructura química) y por su distinta reacción a los diferentes procesos del tratamiento ya sean abióticos (sorción, volatilización, fotodegradación) o bióticos (biodegradación). Por ejemplo, una alta solubilidad implica que un contaminante permanezca disuelto en el agua y tenga menor tendencia a volatilizarse, así mismo un compuesto polar tiende a disolverse en agua debido a la separación de cargas y la complejidad, heterogeneidad y



cambios que estos compuestos emergentes presentan en su estructura, lo cual hace que su eliminación sea complicada (Radjenovic et al., 2009). Los compuestos emergentes siguen sin estar regulados o reglamentados en muchos países debido al poco conocimiento de sus efectos, además de que por limitaciones analíticas no se tiene un inventario de “todas” las especies químicas presentes en una muestra ambiental (Tejada et al., 2014). Sin embargo, en EUA y la Comunidad Europea, con base en estudios realizados, se han hecho recomendaciones de vigilancia de una serie de microcontaminantes que son los más frecuentemente detectados en el medio ambiente. Adicionalmente, se sigue trabajando en la modificación y complemento de los sistemas de tratamiento de aguas residuales con procesos avanzados para evitar la migración de los microcontaminantes al medio ambiente.

Por ello, es importante identificar y evaluar la eficiencia de tecnologías novedosas para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de compuestos emergentes en el ambiente a un bajo costo económico, energético y ambiental (Patiño et al, 2014). Dentro de esas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de microcontaminantes se encuentra la de biorreactores con membranas (BRM), los cuales entraron al mercado por primera vez en la década de los 70. Esta tecnología es la combinación de un proceso biológico convencional con la separación de biomasa por membranas de microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF), con un tamaño de poro de 10 a 500 nm (Cornel y Krause, 2008). En los últimos años los BRM se han convertido en una tecnología eficaz ya que, a comparación con un proceso biológico convencional, el sistema BRM produce un efluente de mejor calidad, al remover sólidos en suspensión, coloides, bacterias, virus y compuestos adsorbidos en la materia orgánica (Metcalf y Eddy, 2007).

Por otro lado, los procesos con biomasa inmovilizada presentan algunas ventajas sobre los microorganismos suspendidos, como por ejemplo: se logra una alta concentración de biomasa, lo cual permite un tratamiento eficiente en sistemas más compactos, se opera con altos tiempo de retención de sólidos y se favorece el crecimiento de bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes lo cual favorece la remoción de fármacos. Al contar con una mayor cantidad de biomasa adherida a los medios de soporte se asegura una mejor tolerancia de los microorganismos a las altas cargas de contaminantes, mayor resistencia a la toxicidad y cambios de las condiciones ambientales, así como una mayor actividad metabólica. Se conoce poco acerca de la capacidad de la biomasa inmovilizada para remover fármacos en sistemas con biopelículas y en sistemas combinados con membranas sumergidas en los reactores. Por lo cual en este proyecto se propone evaluar el desempeño de dos configuraciones de biorreactores con biomasa inmovilizada y membrana sumergida.



Con base en investigaciones realizadas en los años 2015-2017, se ha desarrollado y construido un prototipo de biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de PU, zona de sedimentación y zona de acumulación del lodo secundario. El sistema de reactor con PU puede promover un uso del suelo con patrones de baja densidad poblacional pero el sistema se puede usar y en zonas de mayor densidad poblacional, permitiendo oportunidades de reúso de agua para riego de áreas verdes, fuentes y lagos artificiales, lo cual mejora la calidad de la vida. Es por esto que uno de los objetivos de este proyecto es realizar la evaluación del reactor a escala real.

Los impactos sociales, económicos, científicos y tecnológicos del proyecto se presentan a continuación.

Sociales: Desarrollo de tecnología novedosa para el tratamiento del agua residual que permita asegurar la protección de la salud pública y evitar impactos negativos al medio ambiente.

Económicos: Desarrollo de tecnología de tratamiento de aguas residuales para el manejo sostenible de aguas residuales, así como para la implementación de sistemas de reúso del agua en comunidades, fraccionamientos habitacionales, centros comerciales y turísticos, hoteles, edificios públicos, escuelas, industrias.

Científicos: Generación de conocimientos para el desarrollo de nuevos procesos y sistemas de tratamiento de aguas residuales para remover simultáneamente materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes.

Tecnológicos: Generación de tecnología novedosa para el tratamiento de aguas residuales con protección de la propiedad intelectual.



2. Objetivos

2.1. Evaluar el desempeño de dos configuraciones de biorreactores con biomasa inmovilizada y membrana sumergida. Las configuraciones son: biorreactor con una zona empacada periférica y otra zona central en la cual está sumergido el módulo de membranas de fibra hueca y biorreactor con una zona inferior empacada y una zona superior en la cual está sumergida la membrana.

Objetivos específicos:

- Determinar la remoción de la materia orgánica y nitrógeno en el reactor aerobio biológico empacado con cubos de poliuretano y membranas de ultrafiltración sumergidas para el tratamiento de las aguas residuales de tipo doméstica aplicando tres diferentes condiciones de operación para TRH, carga orgánica y TRS.
- Determinar la remoción de los microcontaminantes, fármacos ácido mefenámico, fluoxetina, metoprolol, en las aguas residuales.
- Determinar la cantidad de la biomasa en el reactor mediante los parámetros SST y SSV, así como el tiempo de retención de sólidos en las 3 fases experimentales
- Analizar la variación del contenido de los microcontaminantes en la biomasa generada en el proceso biológico de las tres fases experimentales.

2.2. Evaluar un prototipo de biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de PU, zona de sedimentación y zona de acumulación del lodo secundario.

Objetivos específicos:

- Determinar la remoción de sólidos suspendidos, materia orgánica y nitrógeno en el reactor aerobio biológico operando el reactor con recirculación del efluente durante tres meses después de desarrollada la biomasa y estabilizado el proceso de tratamiento.
- Evaluar la presencia y remoción de los fármacos ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en el agua residual.
- Determinar la cantidad de la biomasa en el reactor.



3. Marco teórico

3.1. Antecedentes

Desde la Revolución Industrial, nuestra sociedad ha producido productos químicos sustanciales y diversos en busca de una calidad de vida próspera. Estos productos químicos se utilizan cada vez más para fines de atención médica (productos farmacéuticos), higiénicos o cosméticos (productos de cuidado personal), protección de plantas y cultivos (plaguicidas) y mejora de las propiedades físicas y el rendimiento de los productos (productos químicos industriales) (Luo et al., 2014).

Probablemente el surgimiento del concepto contaminante emergente debería atribuirse a Rachel Carson por su libro de 1962 "Silent Spring" según lo mencionan Sauvé y Desrosiers (2014). Demostró convincentemente que el uso generalizado del DDT para eliminar los mosquitos y otras plagas había provocado la muerte y la desaparición de muchas aves, de ahí el título del libro. Carson fue muy criticado en su momento por atreverse a desafiar todos los beneficios para la sociedad que surgieron del uso de plaguicidas en general y más específicamente el DDT. Un ejemplo interesante de productos químicos emergentes son los retardantes de llama. Los primeros en aparecer fueron los policlorobifenilos, un importante grupo de contaminantes que se dispersaron en el medio ambiente debido a un fuerte uso industrial entre 1929 y 1977. A pesar de que su uso fue prohibido en América del Norte a fines de los setentas, los problemas ambientales resultantes de su presencia siguen siendo relevantes debido a su persistencia en el medio ambiente, sus propiedades tóxicas y su bioamplificación a lo largo de redes tróficas incluso en sistemas polares (Sauvé y Desrosiers, 2014).

El primer estudio sobre la presencia de medicamentos humanos en muestras ambientales apareció a fines de la década de 1970. La investigación sobre los efectos de estos compuestos en el medio ambiente comenzó en la década de 1990, cuando se descubrió que algunos de estos compuestos interfieren con los ecosistemas a niveles de concentración de unos pocos microgramos por litro. Paralelamente, durante esa década se desarrollaron los primeros métodos analíticos optimizados para la determinación de bajas concentraciones de productos farmacéuticos en muestras ambientales (Virkyte et al., 2010).

En Suiza en 1997, antes de prohibir el crecimiento veterinario, se utilizaron aproximadamente 90 t de antibióticos (incluidos antibacterianos como fluoroquinolonas y sulfonamidas), con 38% (34 t) en medicina humana y 62% (56t) en medicina veterinaria. En 1998, se usaron aproximadamente 412 t de antibióticos para aplicaciones humanas en Alemania, de los cuales el 25% del



volumen total se usó en hospitales. El patrón de uso farmacéutico ha variado considerablemente con el tiempo en diferentes países, debido a que se introducen nuevos productos y algunos compuestos se vuelven menos populares, un claro ejemplo es el ibuprofeno que a menudo se usa como una primera alternativa para el alivio del dolor en Finlandia, España y Suecia. Para algunos compuestos (por ejemplo, metoprolol, carbamazepina, diclofenaco, iomeprol, ciprofloxacina), el uso en Alemania ha aumentado entre 1996 y 2001. Para estos compuestos, es probable que las concentraciones en las aguas residuales aumenten aún más en el futuro a medida que aumente su popularidad (Ternes y Joss, 2006).

Los productos farmacéuticos humanos se consumen en grandes cantidades en todo el mundo, en el rango de toneladas por año por compuesto farmacéutico, según el país. En 2004, se esperaba que el consumo mundial de productos farmacéuticos utilizados en medicina humana fuera de 100,000 toneladas por año, lo que corresponde a un consumo anual promedio de 15 g per cápita. Se estima que este valor está entre 50 y 150 g en los países desarrollados. En Alemania, se registraron casi 5000 productos farmacéuticos para uso humano, 2700 de los cuales representaban el 90% del consumo total, que a su vez contenía aproximadamente 900 sustancias activas diferentes, mientras que en el Reino Unido se autorizan aproximadamente 3000 sustancias activas. Dentro de Europa, estos dos países representan el 46% del volumen del mercado de sustancias activas, seguidos por España, Rusia e Italia (Silva et al., 2015).

3.2. Contaminantes emergentes

La Comisión Europea define a los contaminantes emergentes como aquellos contaminantes que en la actualidad no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático a nivel de la Unión, pero que suponen un importante riesgo, lo cual exige su reglamentación, dependiendo de sus posibles efectos ecotoxicológicos y sobre la salud y de sus niveles en el medio ambiente acuático (Mandaric et al., 2016). Los contaminantes emergentes se encuentran en un rango de concentraciones en el medio acuático de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} y se consideran amenazas potenciales en los ecosistemas ambientales. Una vez liberados en el medio ambiente, los microcontaminantes se someten a diferentes procesos, como la distribución entre las diferentes fases, la degradación biológica y abiótica, estos procesos contribuyen a su eliminación y afectan su biodisponibilidad. La eliminación de los microcontaminantes emergentes depende de las propiedades físico-químicas de estos compuestos (polaridad, solubilidad en agua, presión de vapor), el tipo de entorno (natural o mecánico) y del lugar donde se encuentran los microcontaminantes (aguas subterráneas, aguas superficiales, sedimentos, sistemas de tratamiento de aguas residuales e instalaciones de agua potable) (Virkytyte et al., 2010).



3.2.1. Clasificación de contaminantes emergentes

La manera de clasificar los contaminantes emergentes varía con base en el autor. Dentro del término genérico de contaminantes emergentes se encuentran una gran variedad de productos de diverso origen y naturaleza química, derivados tanto del uso personal como de diversas industrias (Patiño et al, 2014). A continuación, se presenta la clasificación de Virkutyte et al., 2010, en la cual clasifica los CE con base en el interés que ha surgido por su presencia en el medio ambiente:

- **Plaguicidas.** Según la definición de la FAO, un plaguicida (o biocida) es cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte. En la definición de plaga se incluyen insectos, hierbas, pájaros, mamíferos, moluscos, peces, nematodos, o microbios que compiten con los humanos para conseguir alimento, destruyen la propiedad, propagan enfermedades o son vectores de estas, o causan molestias.
- **Productos farmacéuticos.** Los productos farmacéuticos son un grupo grande y diverso de compuestos orgánicos utilizados para la prevención y el tratamiento de enfermedades en humanos y animales. Se han detectado compuestos farmacéuticos a concentraciones traza (niveles ng / L) en una amplia variedad de muestras de agua, incluyendo, aguas residuales, ríos, lagos, acuíferos y agua potable (Silva et al., 2015).
- **Hormonas y esteroides.** Las hormonas se producen en un ambiente tanto de compuestos naturales como sintéticos. Poseen una actividad biológica muy alta, por lo tanto, pueden ejercer un efecto biológico incluso a dosis muy bajas. Las hormonas más frecuentes son los estrógenos, tales como: etinilestradiol y 17b-estradiol. El efecto perturbador de los estrógenos ambientales se ha investigado mediante el control de los cambios fisiológicos en los peces expuestos a elevadas cantidades de estrógenos, tanto de forma natural como en condiciones de laboratorio controladas (Lambropoulou y Nollet, 2014).
- **Tensioactivos y productos de cuidado personal.** Los tensioactivos son un grupo de compuestos orgánicos sintéticos que consisten en un grupo de



cabeza polar y una cola hidrocarbonada no polar. Son ampliamente utilizados en detergentes, textiles, polímeros, industrias del papel y sus principales clases son aniónicos (por ejemplo, alquilbenceno sulfonatos lineales), catiónicos (por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario) y tensioactivos no iónicos (por ejemplo, alquilfenol etoxilatos) (Virkyute et al., 2010).

- Compuestos perfluorados. Los compuestos perfluorados, son un grupo de sustancias químicas con una cadena hidrofóbica lineal de carbonos completamente fluorados, unida a diversos grupos hidrofílicos. Se utilizan en un gran número de industrias debido a sus características físico-químicas, tales como la estabilidad térmica y química, estos son resistentes a varios procesos de degradación, como la oxidación, reducción y reacción con ácidos y bases (Patiño et al., 2014; Virkyute et al., 2010).

3.2.2. Presencia de contaminantes emergentes en el medio ambiente

Los datos de la presencia de los microcontaminantes en el medio acuático se han revisado en términos de sus concentraciones acuosas en diferentes tipos de aguas, incluidas aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas y agua potable. De todos los medios acuosos, se revisa exhaustivamente el influente y efluente de la PTAR. Los datos recopilados consisten en los estudios realizados en varios países/regiones, incluidos Austria, China, Francia, Alemania, Grecia, Italia, Corea, España, Suecia, Suiza, Región de los Balcanes Occidentales, Reino Unido y Estados Unidos (Luo, 2014). En general, los microcontaminantes investigados se dividen en seis categorías: productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, hormonas, esteroides, surfactantes, productos químicos industriales y plaguicidas.

Las concentraciones reportadas, influente y efluente, revelan variaciones espaciales y temporales significativas, que se deben esencialmente a una serie de factores, como la tasa de producción, las ventas y prácticas específicas, el metabolismo, el consumo de agua por persona y por día, el tamaño de las PTAR, la persistencia ambiental y la eficacia de eliminación de los procesos de tratamiento de aguas residuales (Luo, 2014). En la figura 3.1 se resumen los datos de ocurrencia de microcontaminantes en el influente y efluente de estudios recientes, 2008 al presente, mostrando los niveles promedio de ocurrencia informados para los compuestos seleccionados. Como se muestra en la figura 3.1, la mayoría de los microcontaminantes se produjeron en el rango de concentración entre 0.1 µg/L y 10 µg/L, mientras que algunos compuestos farmacéuticos (paracetamol, cafeína, ibuprofeno, naproxeno y ácido salicílico), un biocida (triclosán), un surfactante (nonilfenol) y un químico industrial (DEHP) exhiben concentraciones de ocurrencia relativamente altas, con valores medios mayores a 10 µg/L (Luo, 2014).

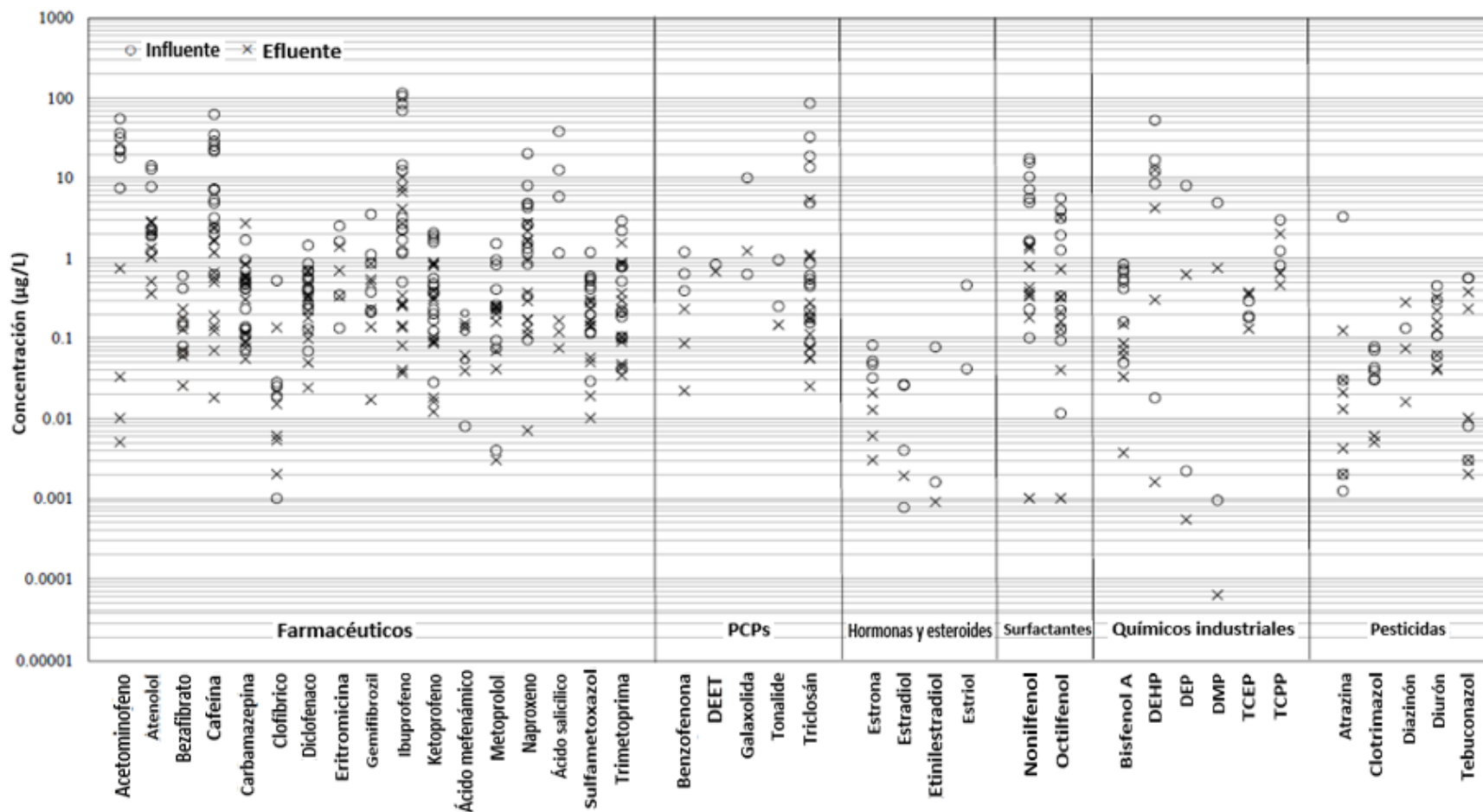


Figura 3.1. Concentraciones promedio informadas para los microcontaminantes seleccionados en los influentes y efluentes de PTAR. Adaptado de (Luo, 2014).



A continuación, en la tabla 3.1, se muestran microcontaminantes comunes en aguas superficiales de diferentes países, los compuestos antiinflamatorios no esteroides, carbamazepina, sulfametoxazol y triclosán fueron los compuestos informados con mayor frecuencia en las aguas superficiales. Las altas concentraciones de microcontaminantes se encontraron en Costa Rica, principalmente como resultado de la descarga de efluentes hospitalarios y otras aguas altamente contaminadas. En general, la presencia de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua naturales de las regiones densamente pobladas es más grave debido al uso masivo de estos productos químicos por parte de la población. Por ejemplo, las concentraciones de nonilfenol, bisfenol A y triclosan en un agua superficial en Guangzhou (una de las ciudades más grandes de China) se encontraban en niveles bastante altos, con valores por arriba de 36, 35 y 6 µg/L respectivamente. El nonilfenol también se encontró en concentraciones relativamente altas en un río griego, con un máximo de 2704 ng / L. Las concentraciones máximas de nonilfenol observadas en China y Grecia estaban muy por encima de los máximos permisibles establecidos para el nonilfenol (Luo, 2014).

Tabla 3.1. Ocurrencia de microcontaminantes comunes en aguas superficiales en distintos países.

Adaptado de (Luo, 2014).

Compuesto	Concentración (ng/L)										
	Canadá	China	Costa Rica	Francia	Alemania	Grecia	Corea	España	Reino Unido	EEUU	PNEC
Ibuprofeno	9.98 (79)	ND-1417	5 (36788)	ND-8		1-67	<15-414		0.3-100	ND-77	5000
Naproxeno		ND-328		ND-6.4		3-322			0.3-149		37000
Ketoprofeno			7 (9808)	ND-22.0		0.4-39.5			0.5-14		16X10 ⁶
Diclofenaco			14 (266)	ND-35.0		0.8-1043			0.5-261		10000
Ácido mefenámico							<30-326		0.3-169		
Carbamazepina	3 (749)		1 (82)	ND-31.6	102-1194		<4-595		0.5-684	ND-9.6	25000
Gemfibrozil			41 (17036)								100000
Atenolol				ND-34.0			<100-690		1-560		10x10 ⁶
Sulfametoxazol	0.2 (284)		11 (56)	ND-5.1					0.5-4	ND-38	20000
Trimetoprima									7-122	ND-9.1	1000
Triclosán	0.4 (25)	35-1023	11(263)		124-220	3-39			5-95	ND-9.8	
Galaxolida					35-1814						
Tonalide					5-273						
Estrona		ND-65					3.6-69.1				18
Estradiol		ND-2					1.1-10.1				
Etinilestradiol		ND-1					ND-1.9				0.02
Estriol		ND-1									149
Cafeína			24 (1121446)							ND-225	10X10 ⁵
Nonilfenol		36-33231				558-2704	115-336				330
Bisfenol A	2.1 (87)	6-881				55-162	7.5-334		6-6.8		1000
TCEP					192-215						
TCPP					<3-184						
Atrazina					<4-379						2000
Diazinón								10 (216)			

3.2.3. Compuestos emergentes farmacéuticos

Los productos farmacéuticos son un grupo de sustancias químicas que tienen propiedades medicinales y abarcan todos los medicamentos terapéuticos



recetados, no recetados y de venta libre, además de los medicamentos veterinarios. Dentro de una amplia gama de contaminantes de origen antropogénico que llega a nuestros suministros de agua, los productos farmacéuticos se encuentran entre los que tienen una mayor entrada continua en el medio ambiente. Están diseñados para tener efectos farmacológicos y fisiológicos específicos en dosis bajas y, por lo tanto, son intrínsecamente potentes y pueden producir resultados no deseados en la vida silvestre (Mandaric et al., 2016).

Después de la administración oral, parenteral o tópica, los productos farmacéuticos se excretan a través del hígado y los riñones como una mezcla de compuestos parentales y metabolitos que generalmente son más polares e hidrofílicos que el medicamento original. Posterior a su uso para el fin previsto, una gran parte de estas sustancias se vierten en las aguas residuales sin cambios, por lo que difícilmente pueden eliminarse en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Dependiendo de la eficacia del tratamiento y la naturaleza química de un compuesto, estos productos pueden llegar a las aguas superficiales y subterráneas (Mandaric et al., 2016).

Además de los plaguicidas, los productos farmacéuticos son el grupo de CE más frecuentemente detectados en las aguas subterráneas. Las aguas residuales (incluidos los efluentes domésticos y hospitalarios) son las principales fuentes de analgésicos y antiinflamatorios en aguas subterráneas, por medio de la recarga artificial administrada, de fugas en los sistemas de alcantarillado urbano y fosas sépticas (Lambropoulou y Nollet, 2014). Se han encontrado productos farmacéuticos en efluentes de aguas residuales tratadas, aguas superficiales, suelo y agua potable. Aunque los niveles son generalmente bajos, existe una creciente preocupación sobre los posibles impactos a largo plazo tanto para los seres humanos como para los organismos acuáticos como resultado de la exposición ambiental continua a estos compuestos (Mandaric et al., 2016).

Aunque las concentraciones de estos compuestos en los cuerpos de agua son muy bajas, su entrada continua constituye un peligro potencial para los organismos vivos. Los efectos secundarios adversos que los productos farmacéuticos tienen en la vida silvestre y la salud de los ecosistemas aún se desconocen, por lo que en los últimos años se ha considerado que los productos farmacéuticos son un problema ambiental emergente (Silva et al., 2015).

3.2.3.1. Clasificación de fármacos

La aparición de productos farmacéuticos en las PTAR está relacionada con los patrones locales de ventas y consumo. Después de ser consumidos, se pueden descargar grandes cantidades de productos farmacéuticos y sus metabolitos en el

medio acuático, lo que permitirá presencia en aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas e incluso agua potable. Según los datos recopilados de 134 artículos publicados entre 1997 y 2009, las principales clases terapéuticas encontradas en el medio ambiente son los antiinflamatorios no esteroideos, los reguladores lípidos, los antibióticos y las hormonas sexuales. El grupo de fármacos psicotrópicos, que comprende 4 clases terapéuticas de productos farmacéuticos (antipsicóticos, antidepresivos, ansiolíticos y antiepilépticos), representa una incidencia global del 17% en las matrices ambientales (Silva et al., 2015). En la figura 3.2, se presenta un esquema con las distintas clases de compuestos farmacéuticos.

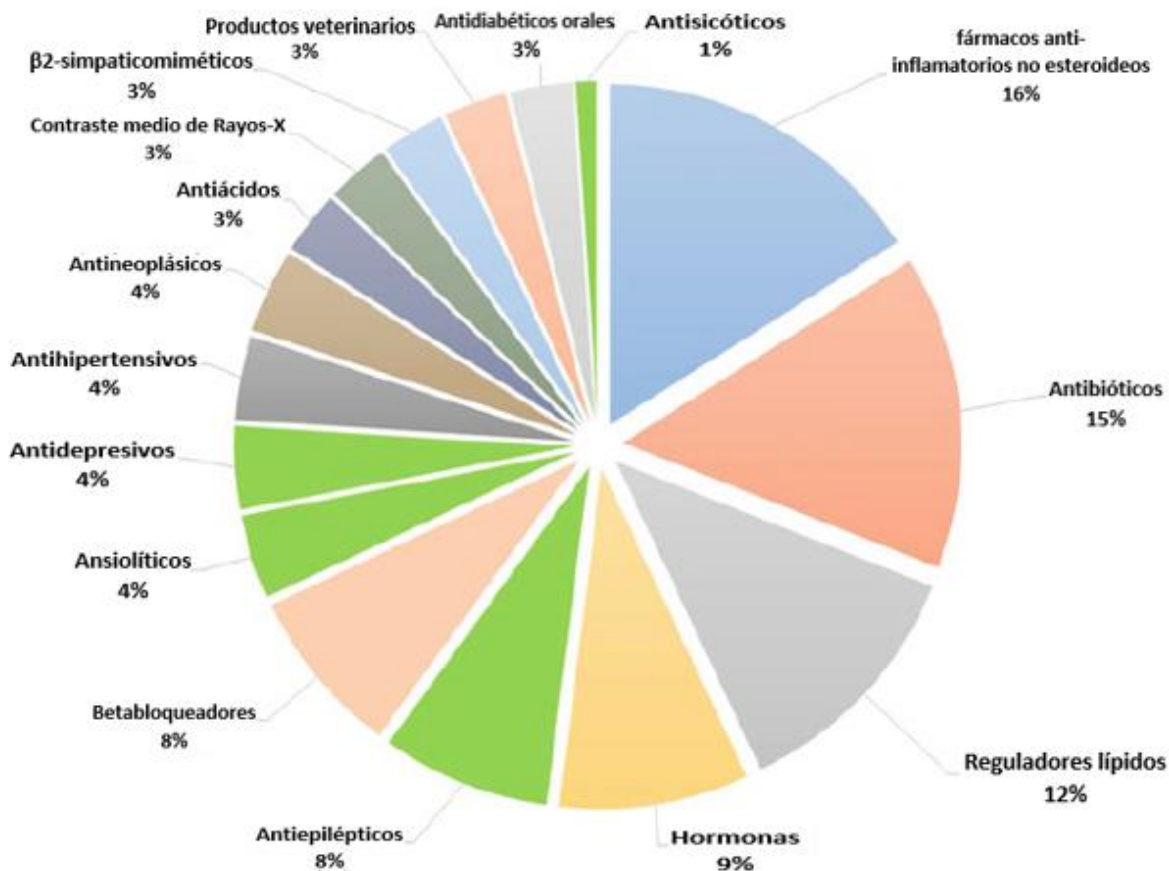


Figura 3.2. Clases de fármacos detectados en el medio ambiente.

Adaptado de (Silva et al., 2015).

A continuación, se resumen los productos farmacéuticos más prevalentes y persistentes en el medio ambiente acuático.

Antibióticos: Desde la última década, el consumo global y el uso de antibióticos aumentaron hasta más de 30%, es decir, aproximadamente de 50 a 70 mil millones de unidades estándar. Los antibióticos se consideran a menudo como compuestos pseudo-persistentes debido a su introducción continua en el medio ambiente y su presencia. La aparición de antibióticos tiende a ser motivo de una



preocupación específica, ya que están diseñados para matar e inhibir el crecimiento de microorganismos, por lo que dificultan la actividad de los microorganismos beneficiosos en la operación de las PTAR (Tiwari et al., 2016).

Hormonas terapéuticas: Las hormonas terapéuticas son el análogo sintético de las hormonas naturales animales o vegetales, cuando afectan el sistema endocrino y tienen un impacto en la salud humana y animal. Las hormonas que se encuentran con mayor frecuencia en el ambiente son los estrógenos. Un esteroide estrogénico sintético utilizado como agente de control de la natalidad y en terapias de sustitución de estrógenos. Así, el estrógeno y su metabolito se convierten en la clase abundante de contaminantes farmacéuticos emergentes (Tiwari et al., 2016). Los compuestos hormonales son una de las clases más notables debido a su uso común y graves impactos en humanos y animales. Los estrógenos naturales más notables incluyen E1, E2 y E3, que son principalmente excretados por los humanos. Un estrógeno sintético notable como EE2, que es usado por las mujeres para la anticoncepción, causa efectos perjudiciales en el medio ambiente como la feminización de peces machos (Calvo et al., 2018).

Analgésicos: El analgésico es el fármaco ampliamente utilizado para aliviar el dolor y para tratar la inflamación. Los medicamentos que pertenecen a la clase de analgésicos como el naproxeno acetaminofeno, el ibuprofeno, el diclofenaco, el meprobamato se consideraron contaminantes ambientales importantes debido a su persistencia en el medio acuático (Tiwari et al., 2016).

Antidepresivos: Los trastornos depresivos son una de las principales causas de discapacidad, especialmente en los países desarrollados. Los antidepresivos se utilizan en el tratamiento sintomático de la depresión y actúan a través de la acción en varios sistemas de neurotransmisores. Las clases más importantes de antidepresivos son los inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina, los antidepresivos tricíclicos y los inhibidores de la monoaminoxidasa (Silva et al., 2015).

Reguladores lípidos: Los reguladores lipídicos (como el bezafibrato, el ácido clofíbrico, el ácido fenofíbrico, la atorvastatina, la amlodipina, el cilazapril, la simvastatina y el enalapril) se prescriben de forma masiva para el tratamiento de los niveles altos de colesterol en la sangre (dislipemia) y otros problemas cardiovasculares y, también se han prescrito, para la prevención o el tratamiento de muchas otras enfermedades como la osteoporosis y las complicaciones posmenopáusicas. Los principales reguladores de lípidos son las estatinas (atorvastatina, fluvastatina, lovastatina, pitavastatina, pravastatina, rosuvastatina y simvastatina) y fibratos (bezafibrato, beclofibrato, clofibrato, fenofibrato y gemfibrozilo) (Calvo et al., 2018).

Antiepilépticos: Los fármacos antiepilépticos actúan sobre el sistema nervioso central y reducen la actividad neuronal general. Esto puede lograrse ya sea



bloqueando los canales de sodio dependientes de voltaje (por ejemplo, carbamazepina) o fortaleciendo los efectos inhibidores del neurotransmisor de ácido γ -aminobutírico (por ejemplo, benzodiazepinas). La carbamazepina es carcinógena para las ratas, pero no tiene propiedades mutagénicas en los mamíferos (Calvo et al., 2018).

Betabloqueadores: Los bloqueadores beta son una de las clases de medicamentos más recetadas para tratar la hipertensión y son un tratamiento principal de insuficiencia cardíaca congestiva, angina o ritmos cardíacos anormales. Actúan mediante la inhibición competitiva de los receptores β -adrenérgicos. Dentro de los bloqueadores β más comúnmente usados, el propranolol es un antagonista no específico, que bloquea los receptores 1 y 2, mientras que el metoprolol y el atenolol presentan una especificidad de receptor 1 (Calvo et al., 2018).

En 2016 Tiwari et al. presentaron resultados acerca de la remoción de compuestos farmacéuticos, utilizando un sistema de lodos y un sistema de biorreactores con membranas. En la tabla 3.2 se presenta dicha información.

Tabla 3.2. Remoción de contaminantes emergentes en un BRM y un sistema de lodos. Adaptado de (Tiwari et al., 2016).

Compuesto	%Remoción BRM	%Remoción Lodos Activados	% Biodegradación	% Sorción	Referencias
Ibuprofeno	99	99	90-100	<5	Ternes et al. (2006) Samaras et al. (2013)
Naproxeno	95	94	55-85	<5	Joss et al. (2004) Jelic et al. (2011)
Diclofenaco	32	50	5-45	<5	Bahera et al. (2011)
Ketoprofeno	99	50	70	0	Jelic et al. (2011)
Ácido mefenámico	63	36	55-58	<30	Sipma et al. (2010) Jelic et al. (2011)
Atenol	96	64	<70	<5	Tadkaew et al. (2010) Jelic et al. (2011) Bahera et al. (2011)
Sulfametoxazol	81	51.9	50-90	0	Bahera et al. (2011)
Indometacina	50	-	40	<5	Radjenovic et al. (2009) Jelic et al. (2011)
Carbamazepina	28	<25	<40	<5	Kim et al. (2014)
Gemfibrozil	30-40	-	90	<5	Radjenovic et al. (2009) Jelic et al. (2011)
Metoprolol	47	0	35	<5	Radjenovic et al. (2009) Jelic et al. (2011)
Ácido fenofíbrico	99	99	0	100	Radjenovic et al. (2009)



					Jelic et al. (2011)
Trimetoprima	90	90	90	<5	Verlicchi et al. (2012)
Sotalol	30	10	<50	<5	Radjenovic et al. (2009) Jelic et al. (2011)
Iopromuro	59	52	20-95	<5	Joss et al. (2004) Sipma et al. (2010)
Azitromicina	78	50	49	20*	Kim et al. (2014)
Tetraciclina	97	71	0	98*	Kim et al. (2014)
Norfloxacin	90	90-90	0	98*	Kim et al. (2014)
Ciprofloxacina	89	0	0	98*	Kim et al. (2014)
Ofloxacin	93.5	75	0	86	Sipma et al. (2010) Kim et al. (2014)
*Valores para BRM					

3.2.3.2. Presencia de los fármacos en el medio acuático

La presencia, el destino y los efectos adversos de los contaminantes emergentes en el medio acuático se han convertido en un motivo de preocupación en las últimas dos décadas. Los productos farmacéuticos se consideran contaminantes emergentes ya que su presencia en el medio ambiente se ha informado recientemente en la literatura científica y la información sobre el riesgo que suponen para el medio ambiente y la salud humana aún no está completamente comprendida. Se han detectado productos farmacéuticos en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), aguas superficiales, agua de mar y aguas subterráneas en todo el mundo. Estos compuestos se utilizan ampliamente para tratamientos humanos y veterinarios, por lo que su aporte al medio ambiente se produce a través de descargas directas de efluentes de las PTAR, deposición directa en tierra de lodos de las PTAR y heces de ganado (todos con residuos farmacéuticos) o por escorrentía o a través de la escorrentía desde los campos hasta las aguas receptoras (Rodríguez et al., 2016).

Los productos farmacéuticos llegan hacia el medio ambiente a través de muchas vías (figura 3.3), pero la principal vía es a través de la descarga de aguas residuales sin tratar y tratadas de usuarios residenciales o instalaciones médicas. A través de la excreción a través de la orina y las heces, los medicamentos metabolizados se liberan extensamente en las aguas receptoras. Por otro lado, los productos farmacéuticos aplicados tópicamente (cuando se lavan) y los vencidos y no utilizados (cuando se eliminan directamente a la basura o las aguas residuales), así como los liberados de las plantas de fabricación de medicamentos, pueden suponer un riesgo directo para el medio ambiente porque entran a las aguas residuales en su forma no metabolizada. Además de los efluentes de aguas residuales descargados en los cuerpos de agua o reutilizados para el riego, los biosólidos utilizados en la agricultura como abono para el suelo son otra ruta

importante de productos farmacéuticos para el medio ambiente y el suministro de agua potable (Jelić et al., 2012).

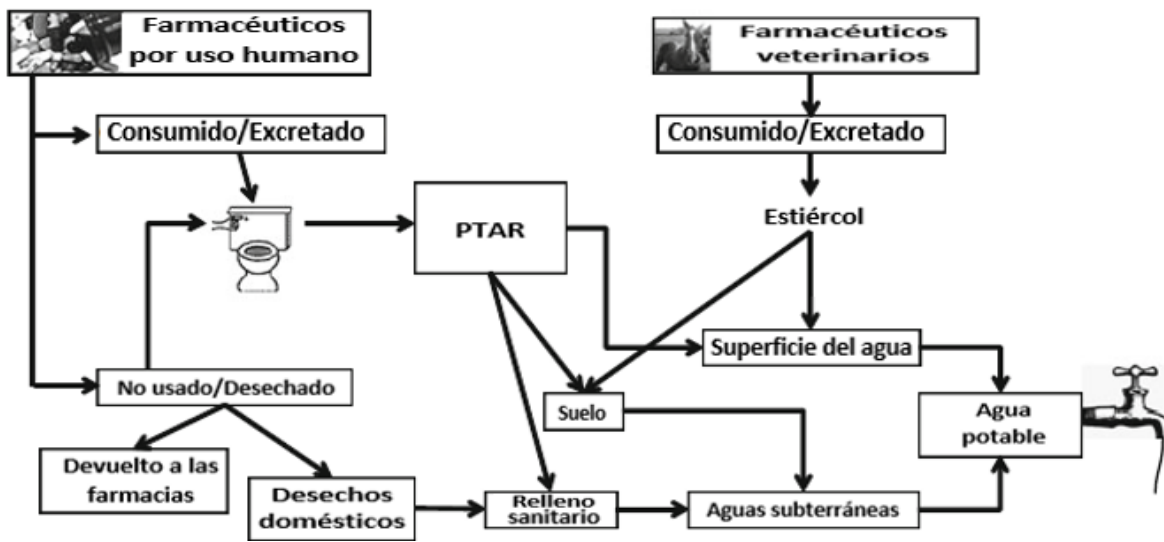


Figura 3.3. Principales rutas de productos farmacéuticos al medio ambiente.

Adaptado de (Jelić et al., 2012).

A continuación, en la tabla 3.3, se presentan los compuestos farmacéuticos que frecuentemente se encuentran en el medio acuático, según Mandaric et al., 2016.

Tabla 3.3. Farmacéuticos frecuentemente encontrados en el medio ambiente acuático.

Fuente (Mandaric et al., 2016.)

Clase terapéutica	Compuestos representativos
Analgésicos/antinflamatorios	Ibuprofeno
	Ketoprofeno
	Naproxeno
	Diclofenaco
	Ácido salicílico (metabolito de aspirina)
	Acetaminofeno (Paracetamol)
Antibióticos	Codein
	Sulfametoxazol
	Ofloxacina
	Ciprofloxacina
	Norfloxacina
	Trimetoprima
	Eritromicina
	Azitromicina
Claritromicina	



Beta-bloqueadores	Atenolol
	Metoprolol
	Sotalol
	Propranolol
Reguladores lípidos	Gemfibrozil
	Bezafibrato
	Ácido Clofíbrico (metabolito)
Antidepresivos	Diazepam
	Citalopram
	Paroxetina
	Fluoxetina
Antiepilépticos	Carbamazepina
Protectores gástricos	Ranitidina
Diuréticos	Hidroclorotiazida
	Furosemida
Medios de contraste de rayos X	Iopromida
	Diatrizoate
	Iopamidol
Antidiabéticos	Glibenclamida

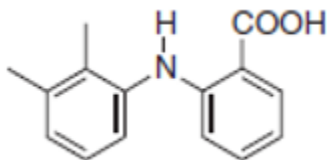
La presencia de los compuestos cobra gran importancia debido a que cuando están en el medio ambiente, los productos farmacéuticos y sus residuos pueden sufrir una serie de transformaciones y reacciones de degradación que alteran su movilidad, persistencia y destino. Esto ha aumentado la preocupación sobre los posibles efectos ecológicos y peligrosos sobre los seres vivos, particularmente en especies acuáticas, ya que están expuestos a residuos de aguas residuales a lo largo de todo su ciclo de vida (Silva et al., 2015).

3.2.4. Compuestos farmacéuticos considerados en la presente investigación

3.2.4.1. Ácido mefenámico

El ácido mefenámico es un antiinflamatorio, Es un derivado de difenilamina, una clase de contaminantes de importancia ambiental significativa. El 50% de una dosis ordinaria de ácido mefenámico se recupera en la orina principalmente como metabolitos conjugados (Calvo et al., 2018). El ácido mefenámico es un medicamento no esteroideo que tiene acciones analgésicas, antiinflamatorias y antipiréticas y se usa especialmente en el tratamiento de la artritis reumatoide y la osteoartritis y otras enfermedades musculoesqueléticas (Abdel et al., 2017).

La estructura química del ácido mefenámico se presenta en la figura 3.4 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.4.



Ácido mefenámico

Figura 3.4. Estructura química del Ácido mefenámico.
Adaptado de (Calvo et al., 2018).

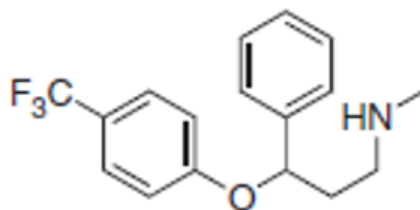
Tabla 3.4. Propiedades físico-químicas de la Ácido mefenámico.
Fuente (Abdel et al., 2017; Douglas y Jeffrey, 2002).

Ácido mefenámico	
Tipo de fármaco	agente no esteroideo
Fórmula	$C_{15}H_{15}NO_2$
Peso molecular (g/mol^{-1})	241.29
Log K_{ow}	5.12
pK_a	4.2
Solubilidad en agua (mg/L^{-1}) a 25 °C	0.02
Constante de Henry ($atm\ m^3/mol$) 25 °C	1.65×10^{-8}

3.2.4.2. Fluoxetina

La fluoxetina es el fármaco de psiquiatría que representa el mayor riesgo para los organismos acuáticos. La fluoxetina es un antidepresivo, indicado para el tratamiento de diferentes formas de depresión. Las acciones antidepresivas, antiobsesivas compulsivas y antibulímicas de la fluoxetina están supuestamente relacionadas con su inhibición de la captación neuronal del sistema nervioso central de la serotonina. Los estudios realizados clínicamente a 49 dosis relevantes en el hombre han demostrado que la fluoxetina bloquea la captación de serotonina (Silva et al., 2014).

La estructura química de la fluoxetina se presenta en la figura 3.5 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.5.



Fluoxetina

Figura 3.5. Estructura química de la Fluoxetina.
Adaptado de (Calvo et al., 2018).

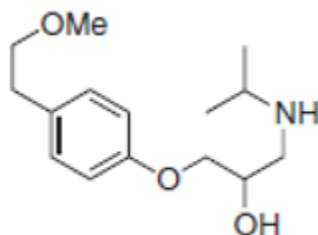
Tabla 3.5. Propiedades físico-químicas de la Fluoxetina.
Fuente (Aznar et al., 2014; Monteiro y Boxall, 2010).

Fluoxetina	
Tipo de fármaco	Antidepresivo
Fórmula	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO
Peso molecular (g/mol ⁻¹)	309.3
Log K _{ow}	4.05
pK _a	9.8
Solubilidad en agua (mg/mL ⁻¹)	60.03
Constante de Henry (atm m ³ /mol) 25 °C	8.90x10 ⁻⁸

3.2.4.3. Metoprolol

El metoprolol es un β-bloqueador cardioselectivo, se administra vía oral o intravenosa para la prevención de migrañas, tratamiento de hipertensión, angina, insuficiencia cardiaca, entre otras. Además de preocupación, debido a su alto consumo, pseudopersistencia y potencial ecotoxicidad. El metoprolol, por ejemplo, se excreta principalmente en la orina, 77% como compuesto principal (Brooks y Hugget, 2012; Calvo et al., 2018).

La estructura química del metoprolol se presenta en la figura 3.6 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.6.



Metoprolol

Figura 3.6. Estructura química del Metoprolol.
Adaptado de (Calvo et al., 2018).

Tabla 3.6. Propiedades físico-químicas del Metoprolol.
Fuente (Aznar et al., 2014; Monteiro y Boxall, 2010).

Metoprolol	
Tipo de fármaco	Beta-bloqueador
Fórmula	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
Peso molecular (g/mol ⁻¹)	267.36
Log K _{ow}	1.9
pK _a	9.5
Solubilidad en agua (mg/mL ⁻¹) 25 °C	157
Constante de Henry (atm m ³ /mol) 25 °C	1.40x10 ⁻¹³



3.3. Biorreactores con membranas

Es un proceso híbrido que combina un proceso biológico convencional con la separación de biomasa por membranas de microfiltración o ultrafiltración, con un tamaño de poro de 10 a 500 nm. Así, el proceso de membrana tiene la ventaja de permitir una mayor concentración de biomasa en el reactor y puede eliminar la necesidad de un proceso de desinfección separado o tratamiento terciario (Li et al., 2008).

El concepto es técnicamente similar al de una planta tradicional de tratamiento de aguas residuales, excepto por la separación de lodos activados y aguas residuales tratadas. En una instalación de BRM, esta separación no se realiza por sedimentación en un tanque de clarificación secundario, sino por filtración con membrana. Esto permite la separación de sólido-líquido y actúa como una unidad de tratamiento avanzado para agentes contaminantes específicos, permitiendo a su vez la retención física completa de los flóculos bacterianos y casi todos los sólidos suspendidos (microorganismos individuales, flóculos biológicos grandes y partículas inertes) dentro del biorreactor y, por lo tanto, pueden ofrecer una excelente capacidad de desinfección (Van Roest et al., 2002; Ladewig y Nadhim, 2017).

3.3.1. Ventajas de los BRM

El término biorreactor de membrana define una combinación de un proceso biológico y la utilización de una membrana. Debido a las recientes innovaciones técnicas y las importantes reducciones de costos, la aplicabilidad de la tecnología BRM en el tratamiento de aguas residuales municipales ha aumentado considerablemente. Ladewig y Nadhim, 2017; van Roest et al., 2002 y Hai et al., 2014 coinciden en que los BRM presentan varias ventajas en comparación con los procesos tradicionales y dentro de ellas se encuentran:

- Excelente calidad del agua tratada.
- Se pueden instalar en espacios reducidos.
- Logran una retención absoluta de biomasa.
- Tienen una facilidad de operación estable y flexible.
- Obtienen una alta eliminación de bacterias.
- Operan con una alta carga volumétrica de hasta 20 kg DQO / m³ d.
- Alcanzan una excelente capacidad de desinfección y turbidez de menos de 0.5 NTU (unidad de transferencia de número).
- Consiguen una baja producción de lodo.
- Logran una alta eficiencia de eliminación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO).

Como resultado, el proceso MBR se ha convertido en una alternativa viable para el tratamiento y la reutilización de las aguas residuales municipales e industriales. Por lo tanto, los MBR se consideran una herramienta prometedora para el tratamiento futuro de las aguas residuales (Ladewig y Nadhim, 2017).

3.3.2. Configuraciones de los BRM

Básicamente, hay dos configuraciones de membrana usadas en un sistema de membrana. La primera configuración es biorreactores de membrana de flujo lateral (externo) y el segundo es biorreactores de membrana sumergidas (la membrana se sumerge directamente en el biorreactor).

3.3.2.1. BRM sumergidos

El primer grupo, conocido como BRM integrados o sumergidos involucra módulos de membranas principalmente de fibra hueca que están sumergidas dentro del reactor biológico (Li et al., 2008). Este tipo de configuración de membrana es muy común debido a su compatibilidad con el proceso de lodo activado, ya que el módulo de la membrana puede sumergirse directamente en el recipiente del reactor como se muestra en la figura 3.7. Usando presión negativa, el permeado se aspira usando una bomba de vacío y la biomasa permanece en el recipiente. Debido a su compacidad, los bajos requisitos de energía y la facilidad de desperdicio de lodo directamente del reactor, los BRM sumergidos internos se han vuelto muy populares, pero son adecuados para aguas residuales con buena filtración y requieren más área de membrana para un tratamiento efectivo (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).

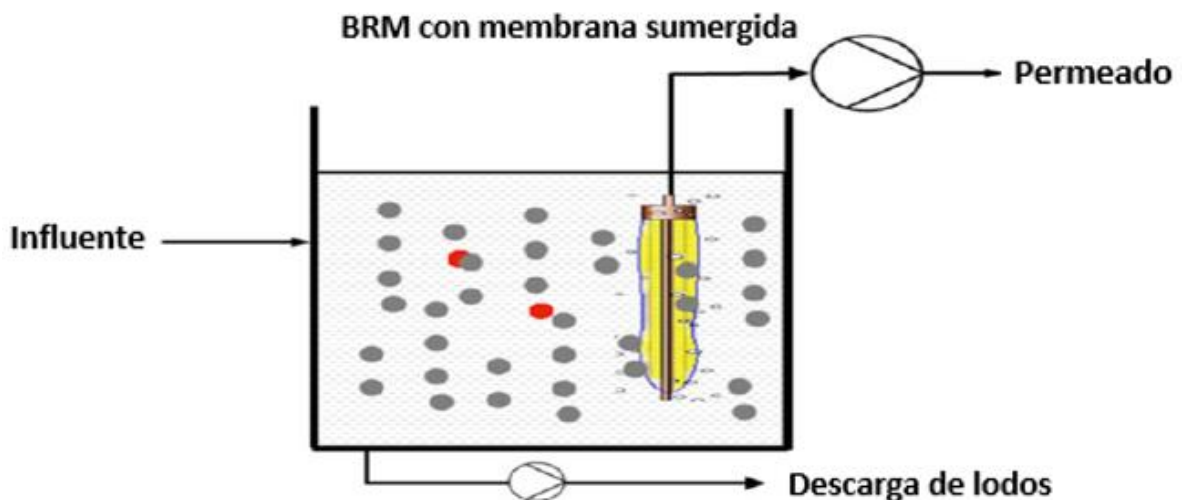


Figura 3.7. Esquema de un BRM sumergidos.
Adaptado de (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).

Esta configuración es más aplicable al tratamiento de aguas residuales que los BRM externos porque tiene muchas ventajas, como un menor consumo de energía, una mayor eficiencia hidráulica y un diseño simple.

3.3.2.2. BRM externos

La segunda configuración son los BRM con configuración externa o recirculado, el cual involucra una recirculación del licor mezclado a través del módulo de membranas, en el que se utilizan principalmente membranas tubulares que están fuera del reactor (Li et al., 2008). En este tipo de MBR, los módulos de membrana se encuentran fuera del área del reactor, como se muestra en la Figura 3.8. En este sistema, el licor mixto del reactor se bombea al módulo de membrana externa. Los BRM externos también se usan comercialmente ya que requieren menos área de membrana en comparación con los BRM sumergidos y funcionan mejor para aguas residuales de alta resistencia con poca capacidad de filtración. Sin embargo, estos BRM consumen más energía a medida que se requieren más bombas para bombear y recircular los lodos; también necesitan espacio adicional y múltiples para el tratamiento activo efectivo (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).

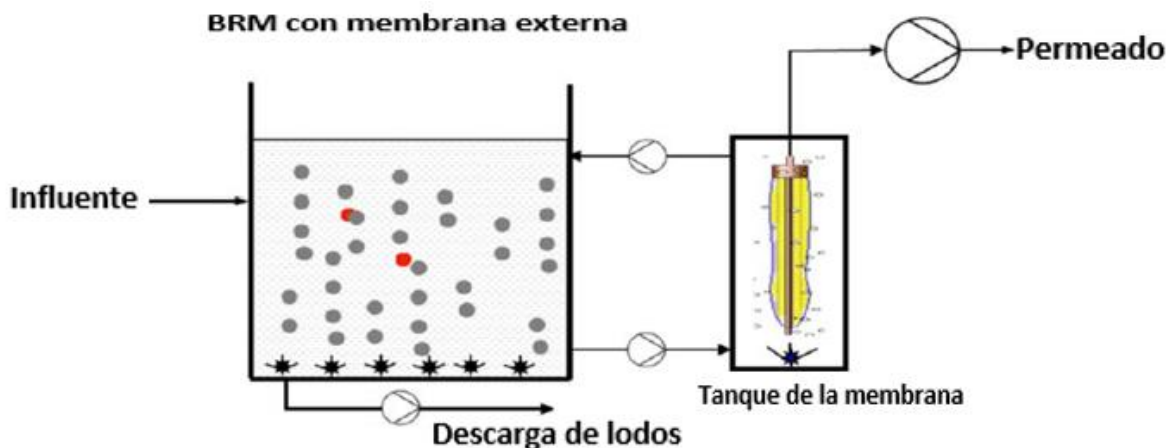


Figura 3.8. Esquema de un BRM sumergido externo.
Adaptado de (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).

Esta configuración también se usa para el tratamiento de aguas residuales, donde las aguas residuales son bombeadas hacia la membrana y parte del permeado se recolecta mientras que la otra parte se devuelve al BRM. La configuración de flujo lateral tiene la capacidad de controlar significativamente el ensuciamiento de la membrana; dando como resultado un flujo constante, pero el consumo de energía y el diseño complejo son las principales limitaciones (Ladewig y Nadhim, 2017).

3.3.3. Membranas

Una membrana aplicada al tratamiento de agua y aguas residuales es simplemente un material que permite que algunos componentes físicos o químicos pasen más fácilmente a través de ella que otros. La membrana que tiene el poro más grande es la de microfiltración (MF), puede rechazar material particulado. La membrana más selectiva, asociada con la ósmosis inversa (OI), puede rechazar iones cargados individualmente (Judd, 2006).

3.3.3.1. Clasificación de membranas con base en el tamaño de poro

Los cuatro procesos de separación de membrana clave en los que el agua forma el producto permeado son OI, nanofiltración (NF), UF y MF. Por lo tanto, las membranas pueden definirse de acuerdo con el tipo de trabajo de separación que puede realizar, lo que proporciona una indicación del tamaño de poro. Este último se puede definir en términos del diámetro de poro equivalente efectivo, normalmente en micrómetros (μm) o en masa equivalente de la molécula más pequeña en daltons (Da) que la membrana es capaz de rechazar, donde 1 Da representa la masa de un átomo de hidrógeno. Para las membranas UF específicamente, la selectividad se define así por el corte de peso molecular (MWCO) en DA (Judd, 2006).

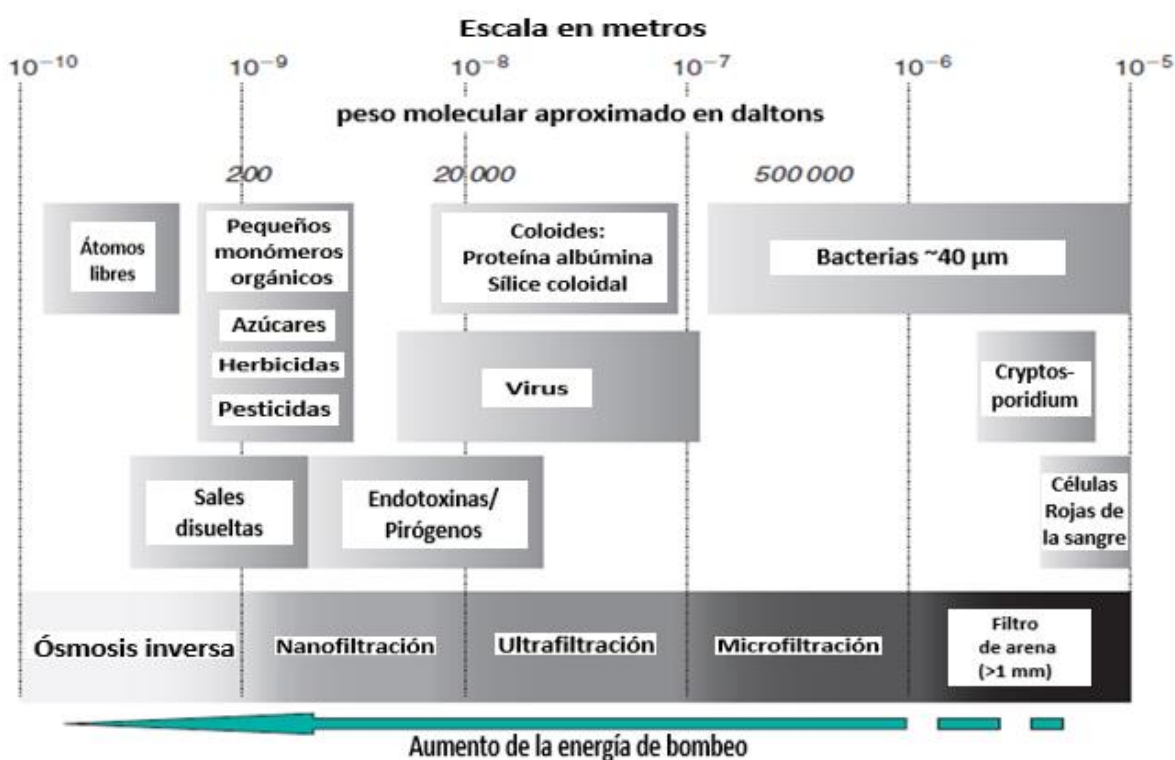


Figura 3.9. Procesos de separación de membrana.
Adaptado de (Judd, 2006).

Para los procesos clave de membrana identificados, se aplica presión para forzar el agua a través de la membrana. Sin embargo, existen procesos de membrana adicionales en los que la membrana no se usa necesariamente para retener los contaminantes y permitir el paso del agua, sino que se puede usar para:

- extraer selectivamente los componentes (extractivos) o
- introducir un componente en forma molecular (difusivo).

Las tecnologías de membrana aplicadas al tratamiento de aguas residuales se limitan a los procesos impulsados por presión. Los mecanismos de separación



pueden ser diversos y dependen del tamaño de poro de las membranas, siendo siempre los productos un permeado purificado y un concentrado de residuo retenido (Judd, 2006).

A continuación, en la tabla 3.7, se presenta el rango de filtración de los procesos de membrana junto al mecanismo con el cual opera cada una de ellas:

Tabla 3.7. Membranas para el tratamiento de aguas.
Fuente (Judd, 2006).

Impulso por presión	Extractivo/difusivo
<p>Ósmosis inversa Separación lograda con base en la diferencia de solubilidad, tasas de difusión de agua y solutos en agua.</p>	<p>Electrodialisis Separación lograda en virtud de diferentes tamaños iónicos, carga y densidad de carga de iones de soluto, utilizando membranas de intercambio iónico.</p>
<p>Nanofiltración Separación lograda a través de la combinación de rechazo de carga, solubilidad-difusión y tamizado a través de microporos (< 2 nm)</p>	<p>Pervaporación Mismo mecanismo que el OI pero con el soluto (volátil) parcialmente vaporizado en la membrana mediante la aspiración parcial del permeado.</p>
<p>Ultrafiltración Separación mediante tamizado a través de mesoporos (2-50 nm)</p>	<p>Extracción de membrana Constituyente eliminado en virtud de un gradiente de concentración entre el producto retenido y el lado del permeado de la membrana</p>
<p>Microfiltración Separación de sólidos en suspensión del agua tamizado a través de macroporos (> 50 nm)</p>	<p>Transferencia de gas Gas transferido bajo un gradiente de presión parcial dentro o fuera del agua en forma molecular</p>

3.3.3.2. Membranas utilizadas en el tratamiento de aguas

Se requieren procesos de tratamiento avanzados para eliminar los microorganismos, los subproductos de desinfección, las sustancias químicas orgánicas sintéticas, las partículas suspendidas y coloidales, la materia orgánica natural y las sales de los suministros de agua. La microfiltración y la ultrafiltración son procesos de membrana de baja presión que pueden aplicarse para eliminar microorganismos y partículas suspendidas y coloidales. Desde mediados de la década de 1990, el uso de procesos MF y UF de fibra hueca de baja presión han sido cada vez más estudiadas. Uno de los principales impulsores del aumento en el crecimiento de MF y UF fue la legislación ambiental cada vez más estricta implementada en la última década, que requiere el uso de tecnología avanzada y, en particular, MF y UF para cumplir con nuevos estándares de desinfección para el agua potable (Kennedy et al, 2008).

Además, la escasez de agua ha llevado al uso generalizado de la desalinización para complementar los recursos de agua dulce. Mientras que las membranas de



ósmosis inversa se utilizan para desalinizar el agua de mar y el agua salobre, MF y UF se pueden aplicar como un tratamiento previo a la OI, en un sistema de membrana integrado. El nivel de pretratamiento, en términos de índice de turbidez y densidad del lodo, proporcionado por MF/UF se encontró que era significativamente mejor y más consistente que el pretratamiento convencional con OI para el agua de alimentación de OI. En los últimos años, la demanda de UF / MF como tratamiento previo a la OI ha aumentado a medida que aumenta la necesidad de aumentar nuestros suministros de agua dulce con recursos hídricos no convencionales, como el agua de mar y las aguas residuales municipales industriales (Kennedy et al, 2008).

Otros desencadenantes importantes detrás del reciente aumento en el crecimiento de MF/UF fueron el desarrollo de membranas de MF/UF de fibra hueca y el cambio de la filtración de flujo cruzado a la de sin salida (filtración directa). Las membranas de fibra hueca se pueden lavar a contracorriente automáticamente con permeado, lo que reduce la necesidad de un pretratamiento extenso. La adopción de filtración sin salida (en lugar de la filtración de flujo cruzado donde la alimentación se recircula a través del control de ensuciamiento de la membrana) para las placas de agua potable a gran escala de MF y UF redujo considerablemente el consumo de energía. En la filtración sin salida, el ensuciamiento de la membrana se controla mediante un lavado a contracorriente automático muy corto realizado en intervalos de tiempo regulares con permeado de UF/MF o, si es necesario, se puede aplicar un lavado a contracorriente mejorado donde se agrega una dosis baja de desinfectante/oxidante al lavar a contracorriente con agua para eliminar los líquidos y restaurar la permeabilidad de la membrana. Como resultado de las innovaciones, la tecnología MF y UF se ha convertido en una alternativa viable y competitiva en costos a los métodos convencionales de consumo de agua y de tratamiento de aguas industriales y municipales y reutilización del agua (Kennedy et al, 2008).

3.3.3.3. Materiales de las membranas

Existen principalmente dos tipos diferentes de material de la membrana, estos pueden ser polímeros y cerámicos. El material de la membrana, para que sea útil, debe configurarse de tal manera que permita que el agua pase a través de ella. Se usan varios materiales poliméricos y cerámicos diferentes para formar membranas, pero en general casi siempre comprenden una capa superficial delgada que proporciona una selectividad requerida sobre un soporte poroso más grueso y más abierto que proporciona estabilidad mecánica (Judd, 2006).

Las membranas poliméricas también se fabrican generalmente para tener una gran porosidad superficial o un porcentaje de área de sección transversal de poro superficial total y una distribución de tamaño de poro estrecho para proporcionar un rendimiento elevado y un grado de rechazo tan selectivo como sea posible. Por último, el material normalmente tendrá cierta resistencia al ataque térmico y



químico, es decir, temperaturas extremas, concentraciones de pH y/o oxidantes que normalmente surgen cuando la membrana se limpia químicamente e idealmente debería ofrecer cierta resistencia a las incrustaciones (Judd, 2006).

Si bien, en principio, cualquier polímero puede ser utilizado para formar una membrana, solo un número limitado de materiales son adecuados en los procesos de separación por membrana. Dentro de los materiales más comunes se encuentran:

- Difluoruro de polivinilideno (PVDF)
- Polietilsulfona (PES),
- Polietileno (PE)
- Polipropileno (PP)
- Polisulfona (PS)

3.3.3.4. Configuración de las membranas

La configuración de la membrana, es decir, su geometría y la forma en que está montada y orientada en relación con el flujo de agua, es crucial para determinar el rendimiento general del proceso. Idealmente, la membrana debe configurarse para tener (Judd, 2006):

- un área de la membrana alta en relación al volumen del módulo,
- un alto grado de turbulencia para la promoción de la transferencia de masa en el lado de alimentación,
- un bajo gasto energético por el volumen de agua por unidad de producto,
- un bajo costo por unidad de área de membrana,
- un diseño que facilita la limpieza,
- un diseño que permita la modularización.

Hay seis configuraciones principales actualmente empleadas en los procesos de membranas, que tienen varias ventajas y beneficios prácticos, estas se presentan en la tabla 3.8. Las configuraciones se basan en una geometría plana o cilíndrica y comprenden:

- Hoja plana (FS)
- Fibra hueca (HF)
- Multitubular (MT)
- Tubo capilar (CT)
- Filtro de cartucho (FC)
- Espiral o geometría cilíndrica (SW)

De las configuraciones anteriores, solo las tres primeras son adecuadas para las tecnologías BRM, debido a que los módulos deben permitir la turbulencia, la limpieza o, preferiblemente, ambas. La promoción de la turbulencia puede surgir al



pasar el agua de alimentación o una mezcla de aire/agua a lo largo de la superficie de la membrana para ayudar al paso del permeado a través de ella. Esta operación de flujo cruzado se usa ampliamente en muchas tecnologías de membrana y su eficacia aumenta al incrementar la distancia intersticial de la membrana, es decir, la separación de la membrana (Judd, 2006).

Tabla 3.8. Configuraciones de membranas.
Fuente (Judd, 2006).

Configuración	Costo	Turbulencia	Retrolavable	Aplicación
FC	Muy bajo	Muy pobre	No	ED, MF, SST bajos
FS	Fuerte	Excelente	No	ED, UF, OI
SW	Bajo	Pobre	No	OI, UF
MT	Muy fuerte	Muy buena	No	MF, UF, SST altos
CT	Bajo	Excelente	Si	UF
HF	Muy bajo	Muy pobre	Si	MF, UF, OI

Los elementos clave de cualquier proceso de membrana se relacionan con la influencia de los siguientes parámetros en el flujo total de permeado:

- la resistencia de la membrana,
- la fuerza impulsora operativa por unidad de área de membrana,
- las condiciones hidrodinámicas en la membrana: interfaz líquido,
- el ensuciamiento y posterior limpieza de la superficie de la membrana.

3.3.3.5. Ensuciamiento de la membrana

El ensuciamiento de la membrana es un problema persistente en todos los procesos de filtración de membrana, en particular en los biorreactores de membrana porque conduce a una mayor presión de operación, una limpieza química más frecuente, una vida más corta de la membrana y una calidad del agua comprometida. Es un problema inevitable en el que las partículas retenidas, los coloides, las macromoléculas y las sales se depositan y se acumulan indeseablemente en la superficie de la membrana o en los poros de la membrana. El ensuciamiento de la membrana es un obstáculo muy común para el avance de las tecnologías de membrana de tratamiento de agua, incluida la microfiltración, ultrafiltración y procesos de ósmosis. Por lo tanto, el ensuciamiento de la membrana disminuye significativamente el flujo de permeado, afecta la cantidad y la calidad de los productos, aumenta los costos operativos y, finalmente, acorta la vida útil de la membrana (Ladewig y Nadhim, 2017).

Con respecto al BRM, el ensuciamiento de la membrana es uno de los problemas más persistentes, lo que dificulta sus aplicaciones prácticas generalizadas y también reduce su rendimiento. El ensuciamiento de la membrana puede atribuirse tanto a la obstrucción de los poros como a la deposición de la torta de lodo, que se consideran como los principales componentes del ensuciamiento (figura 3.10),

mientras que otras como adsorción de solutos en membranas, la deposición de partículas dentro de los poros de la membrana y las alteraciones de la capa de la torta afectan el ensuciamiento de la membrana a través de la modificación de uno o ambos componentes. El bloqueo de poro y la adsorción en las superficies internas de los poros ocurren si los contaminantes (coloides) son más pequeños que los poros de la membrana (es decir, los solutos). Sin embargo, si los contaminantes (coloides y flóculos de lodo) son mucho más grandes que los poros de la membrana, tienden a formar una capa de torta en la superficie de la membrana (Ladewig y Nadhim, 2017).

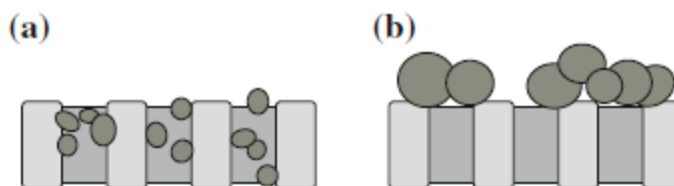


Figura 3.10. Proceso de ensuciamiento de membrana en biorreactores de membrana, (a) a través de un bloqueo de poros y (b) la formación de la capa de la torta.

Fuente (Ladewig y Nadhim, 2017).

Las incrustaciones son causadas por la interacción entre los agentes que pueden ser partículas o materia coloidales o biomacromoléculas en soluciones de separación y la superficie de la membrana que incluye: sustancias orgánicas, inorgánicas y biológicas en numerosas formas. Los contaminantes interactúan física y químicamente con la superficie de la membrana, pero químicamente degradan el material de la membrana. En consecuencia, la adhesión inespecífica de microorganismos y biomacromoléculas ocurre en la superficie de la membrana, lo que resulta en un bloqueo o disminución de los poros de la membrana y luego una disminución significativa en el flujo de permeación o la eficiencia de la separación. Los factores que afectan el ensuciamiento de la membrana en los biorreactores de membrana son: el tipo de agua residual, la edad del lodo, la tasa de carga de lodo, el flujo de permeado, intensidad de aireación, concentración de sólidos en suspensión en licor mixto, estrés mecánico, tiempo de retención de sólidos, relación alimento/microorganismo (F/M) y tiempo de retención hidráulico. Además de los factores anteriores, también se ha pensado que las propiedades del licor mixto impactan el ensuciamiento de la membrana en los BRM. Estas propiedades incluyen compuestos solubles, productos microbianos solubles, sustancias poliméricas extracelulares, distribución del tamaño de partícula y viscosidad del licor mixto (Ladewig y Nadhim, 2017).

El ensuciamiento de la membrana tiene una serie de efectos. En primer lugar, reduce el flujo de permeado de la membrana de forma permanente o temporal. Si el ensuciamiento es temporal, el flujo inicial generalmente puede recuperarse limpiando la membrana o aplicando contrapresiones a la membrana. Segundo,

puede reducir significativamente el rendimiento de la membrana, reducir la eficiencia de separación, aumentar los costos de mantenimiento y operación, aumentar rápidamente la presión transmembrana, acortar la vida útil de la membrana, llevar a una mayor limpieza o reemplazo de la membrana. Cabe señalar que, aunque la disminución del flujo también está asociada con el fenómeno de la polarización de la concentración, esto no se considera un ensuciamiento porque desaparece cuando se detiene el proceso de filtración (Ladewig y Nadhim, 2017).

Como se mencionó, el ensuciamiento de la membrana se puede describir principalmente mediante ensuciamiento externo o ensuciamiento interno, pero durante la filtración de membrana se han empleado cuatro modelos de ensuciamiento para describir los mecanismos de ensuciamiento de la membrana como se muestra en la figura 3.11 (Ladewig y Nadhim, 2017).

- Filtración de la torta: es una capa de torta uniforme formada sobre toda la superficie de la membrana, provocado por la deposición y acumulación de partículas con un diámetro mayor que el tamaño del poro de la membrana. El ensuciamiento de la torta generalmente es reversible mediante lavado con agua o lavado a contracorriente
- Bloqueo o taponamiento completo de los poros: esto puede ser causado por la oclusión de los poros con partículas. La superposición es imposible.
- Bloqueo de poros intermedio: similar al bloqueo de poros completo, aunque las partículas tienen la capacidad de depositarse en la parte superior de otras partículas depositadas. Esto solo puede ocurrir bajo estas condiciones, la superposición es posible.
- Bloqueo estándar: las partículas con un tamaño de poro más pequeño entran en los poros y se depositan en las superficies internas de los poros con toda su longitud, causando el estrechamiento del tamaño de los poros.

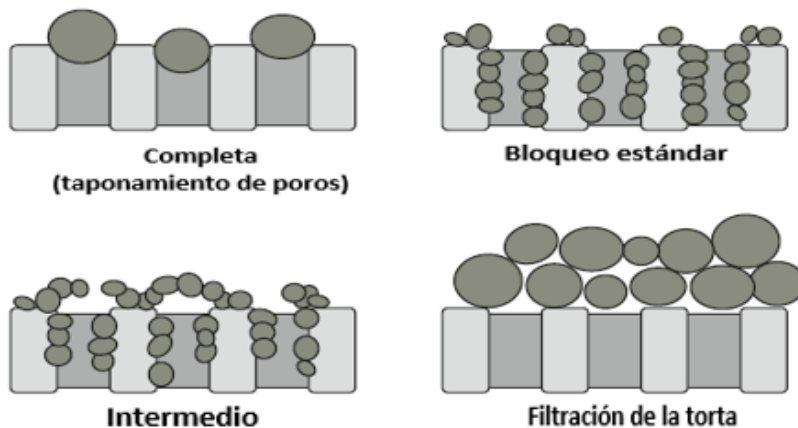


Figura 3.11. Modelos de ensuciamiento de membranas.

Adaptado de (Ladewig y Nadhim, 2017).

Finalmente, según la naturaleza química de los contaminantes, el proceso de membrana y los tipos de contaminantes y su interacción con la superficie de la membrana, se han identificado varios tipos de ensuciamiento de membrana en biorreactores de membrana:

- Ensuciamiento removible e inamovible.
- Ensuciamiento orgánico.
- Ensuciamiento inorgánico.
- Bioensuciamiento.
- Ensuciamiento reversible e irreversible.
- Ensuciamiento por coloides.

3.3.3.6. Limpieza física y química

El proceso de limpieza es un paso primordial hacia la regeneración de las membranas, haciéndolas muy activas para el uso o la aplicación. El procedimiento de limpieza se debe realizar cuando el flujo se reduce ligeramente y la presión de transmembrana aumenta drásticamente. Dado que el flujo y la fuerza motriz están interrelacionados, cualquiera de los dos puede fijarse para propósitos de diseño. El principal impacto del flujo operativo se encuentra en el período entre la limpieza, que puede ser por medios físicos o químicos, tal como se muestra en la figura 3.12 (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).



Figura 3.12. Método para la limpieza de membranas.
Adaptado de (Judd, 2006).

En los BRM, las técnicas de limpieza física se utilizan para recuperar significativamente la permeabilidad de la membrana. Incluye principalmente dos procesos: el primer proceso es el proceso de relajación (se produce cuando se detiene el proceso de filtración) y el segundo se realiza un retrolavado de la membrana (donde el efluente se devuelve a través de la membrana al canal de alimentación para eliminar las partículas depositadas en la superficie de membrana). Estas dos técnicas se pueden usar conjuntamente y el retrolavado se puede mejorar mediante la combinación con aire (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).



Se usa retrolavado (lavado a contracorriente o enjuague con agua) para eliminar el ensuciamiento reversible de manera efectiva, eliminar los contaminantes agregados en la superficie de la membrana y también permite una recuperación eficiente del flujo. La frecuencia, la duración y su relación son los parámetros clave en el diseño del retrolavado. La relajación de la membrana es un cese intermitente de la permeación para la recuperación del flujo si la membrana se sumerge y se limpia con aire cuando se detiene la permeación. Mejora significativamente la productividad de la membrana. Los estudios exhaustivos del comportamiento de la presión transmembrana durante esta operación han demostrado que, aunque la tasa de ensuciamiento es generalmente mayor que para la filtración continua, la relajación de la membrana permite mantener la filtración durante un período de tiempo más prolongado antes de la necesidad de una limpieza química intensa (Ladewig y Nadhim, 2017).

En resumen, la limpieza física solo elimina el sólido grueso o la capa de la torta de la superficie de la membrana, generalmente denominado ensuciamiento reversible.

La efectividad del lavado a contracorriente y la relajación de la membrana tienden a disminuir con el tiempo de operación como agregados de ensuciamiento irreversibles en la superficie de la membrana. Por lo tanto, se han recomendado estrategias de limpieza química. Dentro de estas se encuentran:

- Mejorar el lavado a contracorriente químicamente.
- Limpieza de mantenimiento con mayor concentración de agente químico.
- Limpieza química intensiva o de recuperación. Esto debe hacerse si la permeación de la membrana ya no es suficiente. Esto está diseñado para eliminar las incrustaciones irreversibles.

La limpieza química controla especialmente las incrustaciones de la membrana, incrustaciones, incrustaciones orgánicas y bioincrustaciones que no se eliminan con la limpieza física. En general, esta limpieza se lleva a cabo cuando la filtración adicional ya no es sostenible debido a una mayor presión transmembrana. Normalmente, el hipoclorito de sodio (0.1-0.5% en peso) es el agente químico prevalente utilizado para eliminar el ensuciamiento orgánico y la bioincrustación de manera efectiva, mientras que el ácido cítrico se usa para eliminar los agentes de incrustación inorgánicos. El hipoclorito de sodio (NaOCl) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) son los agentes oxidantes más comunes, que funcionan a través de la oxidación y la desinfección. Estos se utilizan para hidrolizar las moléculas orgánicas y, por lo tanto, aflojar la biopelícula y las partículas que se adhieren a las membranas. Alternativamente, se puede agregar una baja concentración de



agente de limpieza químico al agua de lavado retroactivo para producir un "flujo de retorno químico mejorado" (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).

En general, la limpieza física es menos complicada que la limpieza química, ya que es un proceso más rápido que la limpieza química, que dura no más de dos minutos. No exige productos químicos, no produce residuos químicos y también es menos probable que incurra en la degradación de la membrana. Por otro lado, también es menos eficaz que la limpieza química, ya que la limpieza física elimina los sólidos gruesos adheridos a la superficie de la membrana, generalmente denominados incrustaciones "reversibles" o "temporales", mientras que la limpieza química elimina el material más tenaz que a menudo se denomina incrustación "irreversible" o "permanente". Dado que la permeabilidad de la membrana original nunca se recupera una vez que la membrana se ensucia a través del funcionamiento normal, sigue existiendo una resistencia residual que se puede definir como "incrustación irrecuperable". Es este ensuciamiento el que se acumula a lo largo de varios años y, en última instancia, determina la vida de la membrana (Judd, 2006).

3.3.3.7. Conceptos relacionados en la operación de los BRM

Flux: El flux (normalmente indicado como J) es el volumen de material que pasa a través de un área de unidad de membrana por unidad de tiempo. Esto significa que toma unidades del Sistema Internacional de Unidades (SI) de $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$, o simplemente ms^{-1} y en ocasiones se denomina velocidad de filtración o permeado. Otras unidades, no pertenecientes al SI, utilizadas son litros por m^2 por hora (LMH) y $\text{m}/\text{día}$, que tienden a dar números más accesibles donde los BRM generalmente operan a flux entre 10 y 100 LMH. El flux se relaciona directamente con la fuerza motriz (es decir, la presión transmembrana para BRM convencionales) y la resistencia hidráulica total ofrecida por la membrana y la región interfacial adyacente a ella (Judd, 2006).

Flux Crítico: El concepto de flux crítico fue presentado originalmente por Field et al. (1995). Estos autores afirmaron que: "La hipótesis del flux crítico para los procesos de microfiltración/ultrafiltración es que en el inicio existe un flux por debajo del cual no se produce una disminución del flux con el tiempo; encima de ella, se observa el ensuciamiento". Se han definido dos formas distintas del concepto. En la forma fuerte, el flux obtenido durante el flux subcrítico se iguala al flux de agua limpia medida en las mismas condiciones. En la forma débil alternativa, el flux subcrítico es el flux establecido y mantenido rápidamente durante el inicio de la filtración, pero no necesariamente equivale al flux de agua limpia. Alternativamente, la operación de filtración estable, es decir, la permeabilidad constante durante un período de tiempo prolongado, se ha definido como operación subcrítica incluso cuando está precedida por una disminución



inicial del flux. Sin embargo, se esperaría que tales condiciones conduzcan a valores de flux crítico más bajos que los obtenidos para la operación de permeabilidad constante, ya que una disminución de la permeabilidad inicial implica deposición de contaminantes (Judd, 2006).

Presión transmembrana (PTM): se define como la diferencia de la presión promedio de alimentación/concentración y la presión del permeado. Es efectivamente la fuerza impulsora asociada con cualquier flux dado para membranas de baja presión. El PTM del sistema de membrana es una indicación general del requisito de presión de alimentación; se utiliza, con el flujo, para evaluar el ensuciamiento de la membrana (Water Environment Federation, 2006). La PTM se define mediante la siguiente fórmula:

$$PTM = \left(\frac{P_F + P_c}{2} \right) - P_p$$

Donde:

PTM= presión transmembrana.

PF= presión en la entrada del módulo de membrana.

PC= presión concentrada

PP= presión a la salida por el lado del permeado.

Resistencia y permeabilidad: La resistencia R (m^{-1}) y la permeabilidad K ($m/(s \text{ bar})$) están inversamente relacionadas. La resistencia está dada por:

$$R = \frac{\Delta p}{nJ}$$

Donde:

n = viscosidad ($kg/m \text{ s}^2$).

Δp = descenso de presión (kPa).

J = flux ($L/m^2 \text{ h}$).

La resistencia R incluye una serie de componentes, conocidos como:

- la resistencia de la membrana,
- la resistencia de la capa de incrustación (adsorbida en la superficie de la membrana),
- la resistencia ofrecida por la membrana: solución de la región interfacial.

La resistencia de la membrana está determinada por el material de la membrana, por el tamaño de los poros, la porosidad de la superficie (porcentaje del área de la superficie cubierta por los poros) y el grosor de la membrana. La resistencia de la capa de ensuciamiento está asociada con el mecanismo de filtración, que depende de las características de la membrana y de los sólidos filtrados.



La permeabilidad se cita normalmente como la relación de flujo a una presión transmembrana y está dada por (Judd, 2006):

$$K = \frac{J}{PTM}$$

Donde:

K= permeabilidad (m/s bar).

J= flux.

PTM: presión transmembrana.

Retrolavado: Se usa para eliminar el ensuciamiento reversible de manera efectiva, eliminar los contaminantes agregados en la superficie de la membrana y también permite una recuperación eficiente del flujo. La frecuencia de retrolavado debe ser lo suficientemente alta para evitar depósitos consolidados que son difíciles de eliminar. El lavado a contracorriente fluirá preferentemente a través de regiones limpias o de fácil limpieza y no donde se encuentren los depósitos consolidados. De manera similar, el flujo de lavado a contracorriente o la presión impuesta también deben ser lo suficientemente altas como para estresar a los contaminantes estrechamente unidos (Ladewig y Nadhim, 2017; Li et al., 2008).

Corte de peso molecular (MWCO): Para membranas UF específicamente, la selectividad se define por el corte de peso molecular en Daltons. El MWCO de una membrana se refiere al peso molecular del soluto que tendrá un coeficiente de cribado aparente de 0.1 cuando se ultrafiltra utilizando esta membrana. A medida que el tamaño de los poros se hace más pequeño o el corte de peso molecular disminuye, la presión aplicada a la membrana para la separación del agua de otro material generalmente aumenta (Judd, 2006; Li et al, 2008; van der Roest et. al, 2002). Donde, un Dalton es una unidad de masa y se define como la doceava parte de la masa de un átomo, neutro y no enlazado, de carbono-12, en su estado fundamental eléctrico y nuclear.

MWCO se ha convertido en una de las herramientas más útiles para caracterizar las membranas de UF. Las primeras membranas de UF se utilizaron para la purificación de soluciones biológicas para retener macromoléculas como las proteínas. Dado que las macromoléculas se caracterizan por sus pesos moleculares, la capacidad de las membranas UF para retener estas macromoléculas se basa en su peso molecular. Así, el término MWCO surgió para caracterizar las membranas de UF. Se define arbitrariamente como el peso molecular en el cual el 90% del soluto macromolecular es rechazado por la membrana (Singh, 2006).

Las membranas de UF son aptas para eliminar macromoléculas orgánicas más grandes, como partículas, bacterias, protozoos y algas. Las membranas UF



pueden manejar moléculas con un rango de entre 10,000 y 500,000 daltons. El tamaño de poro de las membranas de UF es del orden de 0.01 a 0.05 μm con un tamaño de poro nominal de 0.01 μm (Jegathesaan y Visvanathan, 2014).

Polarización de la concentración (PC): Para los procesos de filtración de membrana, la resistencia general en la membrana: la interfaz de la solución se incrementa por una serie de factores que ponen una restricción en el diseño:

- la concentración de soluto rechazado cerca de la superficie de la membrana,
- la precipitación de especies macromoleculares poco solubles (formación de la capa de gel) en la superficie de la membrana,
- la acumulación de sólidos retenidos en la membrana (formación de la capa de la torta).

Todo lo anterior contribuye al ensuciamiento de la membrana, donde el primer y segundo puntos son promovidos por la PC. La PC describe la tendencia del soluto a acumularse en la interfaz de la membrana: interfaz dentro de una capa límite de concentración, o película líquida, durante la operación de flujo cruzado (Judd, 2006).

3.3.4. Concentración de sólidos en el tanque de la membrana con biomasa en estado suspendido

El proceso BRM puede operar a altas concentraciones de sólidos suspendidos en el licor mezclado, debido a que se utiliza una membrana, en lugar de un tanque de sedimentación por gravedad, para la separación sólido-líquido, aunque las altas concentraciones de MLSS pueden tener efectos perjudiciales sobre el rendimiento de la membrana, pero los datos disponibles en la literatura no describen adecuadamente los factores complejos que influyen en la permeabilidad de la membrana a altas concentraciones de SSLM (Trussell et al., 2007).

Los primeros BRM operaron en tiempos de retención sólidos altos, promedio de 100 días, con sólidos suspendidos del licor mezclado (SSLM) hasta 30 g L^{-1} . Recientemente, la tendencia es aplicar un TRS más bajo (alrededor de 10 a 20 días). Esto lleva a niveles SSLM más manejables (10–15 g L^{-1}) (Ladewig y Nadhim, 2017). Los valores típicos para la concentración de SSLM en BRM varían de 10 a 25 g SSLM L^{-1} , mientras que en sistema convencional de lodos activados son alrededor de 1.5–5 mg SSLM L^{-1} (Radjenović et al., 2008).

Trussell et al., (2007) realizaron un estudio sobre Influencia de las propiedades del licor mezclado y la intensidad de la aireación en el ensuciamiento de la membrana en un BRM sumergido a altas concentraciones de sólidos suspendidos en el licor mezclado. El BRM se operó durante 415 días para estudiar los efectos de la carga orgánica en el ensuciamiento de la membrana. Luego de completar estos experimentos, el BRM fue operado por 195 días adicionales para los



experimentos, donde la concentración de SSLM se mantuvo inicialmente alrededor de 14 g/L y una concentración de 18 g/L de los SSLM al final del experimento.

Trussell et al., (2007) evaluaron el efecto de la carga orgánica en el rendimiento del proceso y el ensuciamiento de la membrana en un BRM sumergida que trató aguas residuales municipales, en ella la mediana de las concentraciones de SSLM para el BRM a escala piloto varió de 6.9 a 8.6 g/L.

Fan et al., (2005) realizaron un estudio con la finalidad de identificar las características de los lodos de las aguas residuales para predecir el flux crítico en los procesos de biorreactores de membrana. Llevaron a cabo pruebas piloto que se realizaron en dos condiciones con TRS de 5 días y 12 días, respectivamente, mientras se mantenía una TRH de 6 h. En ellas alcanzaron un rango de SSLM en el tanque de membrana entre 10 y 21 g/L (Fan et al., 2005).

Clech et al., (2003) llevaron a cabo un estudio para conocer el impacto de la aireación, la concentración de sólidos y las características de la membrana en el rendimiento hidráulico de un biorreactor de membrana. En este estudio se probaron tres concentraciones de SSLM, 4, 8 y 12 g/L. El MLSS se ajustó aumentando el tiempo de retención de sólidos.

3.3.5. Microorganismos degradadores de emergentes presentes en BRM

El filo es la subdivisión básica de las bacterias, la filogenia de las bacterias se desarrolla a partir de la elaboración de árboles filogenéticos moleculares, especialmente basados en los genes (genoma), los filos se dividen en clases, las clases se dividen en órdenes, los órdenes en familias, las familias en géneros y los géneros en especies (Tortora et al., 2007).

Primero se presentan estudios acerca de comunidades microbianas que se han encontrado en biorreactores con membrana. Li et al., (2005) llevaron a cabo el rendimiento de nitrificación y dinámica de la comunidad microbiana en un biorreactor de membrana sumergida en ella encontraron bacterias oxidantes de amoníaco secuenciados en la subclase β -Proteobacterias (incluyendo *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus mobilis*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio* y *Nitrosolobus*). Belli et al., (2014) realizaron un estudio utilizando un biorreactor con membranas donde trataron aguas residuales domésticas para ver la eliminación de Nitrógeno. En el estudio obtuvieron un buen desempeño atribuida a la alta actividad de nitrificación observada en BRM. En el proceso encontraron principalmente microorganismos como *Nitrosomonas sp.* y *Nitrospira sp.* Molina et al., (2009) estudiaron la estructura y dinámica de la comunidad microbiana en un biorreactor de membrana sumergida a escala piloto donde trataron aeróbicamente aguas residuales domésticas. En ella identificaron secuencias relacionadas principalmente α -proteobacterias (principalmente miembros de las *Caulobacteraceae* y *Sphingomonadaceae*), β -Proteobacterias (en su mayoría taxones relacionados con las *Comamonadaceae*) y las γ -Proteobacterias (en su



mayoría miembros de la *Xanthomonadaceae*). También se identificaron representantes de las *Deltaproteobacterias*, *Actinobacterias* y *Gemmatimonadetes*. Silva et al., (2011) llevaron a cabo un análisis de poblaciones microbianas de organismos relacionados con la eliminación de nutrientes en biorreactores de membrana, donde el grupo de bacterias dominantes fueron las β -*proteobacterias*, seguido por el γ -*proteobacteria*. Las *Actinobacterias* también se observaron, generalmente en mayor abundancia que las α -*proteobacterias*. Alvarino et al., (2014) menciona que condiciones aerobias son favorables para la remoción de fármacos en comparación a las condiciones anaerobias y Suarez et al., (2010) expone que se han conseguido cinéticas de degradación más rápidas en reactores nitrificantes, por tal motivo es importante prestar atención a los géneros de bacterias nitrificantes presentes en los reactores. Estudios indican que la buena actividad nitrificante puede incrementar la biodegradación de algunos fármacos, gracias a la biodegradación cometabólica de la enzima amonio monooxigenasa, secretada por las bacterias autótrofas amonio oxidantes (Forrez et al., 2011; Fernández et al., 2012; Fernandez et al., 2016)

La distribución filogenética de las bacterias amonio oxidantes, ubica a los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrospira* dentro de la clase β -*Proteobacteria* y el filo *Proteobacteria*. Las bacterias nitrito oxidantes del género *Nitrobacter* se encuentran dentro de la clase α -*Proteobacteria*, el género *Nitrococcus* y *Nitrospina* dentro de la clase γ -*Proteobacteria*, mientras que el género *Nitrospira* se encuentra dentro de la clase δ -*Proteobacteria* (Metcalf y Eddy, 2014).

Xia et al. (2014) evaluaron la estructura de la comunidad microbiana y la remoción de farmacéuticos y productos de cuidado personal utilizando un biorreactor con membrana. Las bandas dominantes encontradas fueron comparadas con secuenciación de GenBank y encontraron microorganismos resistentes a los antibióticos, como *Firmicutes sp.*, *Aeromonas sp.* y *Nitrospira sp.*, y se les atribuye que desempeñaron una función vital en el tratamiento de aguas residuales que contienen antibióticos ya que, fueron las bacterias encontradas en todas las comparaciones de secuenciación realizadas a lo largo de todo el estudio. De igual manera la presencia de *Proteobacterias* también contribuyó a la biodiversidad de la población bacteriana. Langenhoff et al., (2013) evaluaron la remoción microbiana de los compuestos farmacéuticos ibuprofeno y diclofenaco de las aguas residuales, en el estudio los productos farmacéuticos fueron degradados aeróbicamente, siendo el ibuprofeno más degradado que el diclofenaco por medio de la bacteria *Sphingomonas sp.*

Tomando en cuenta lo anterior, se denota que las bacterias nitrificantes pueden acelerar y mejorar el proceso de degradación de emergentes así mismo, en los primeros artículos señalados, se expone que los biorreactores con membranas están compuestos por poblaciones microbianas responsables de la nitrificación, las cuales son pertenecientes al filo de las *proteobacterias*.



4. Metodología

En la primera etapa del proyecto se efectuará una búsqueda bibliográfica acerca de la problemática relacionada con los contaminantes emergentes en aguas residuales. Todo esto con la finalidad de identificar el origen de los contaminantes emergentes, los CE que se han encontrado en mayor presencia en plantas de tratamiento de aguas residuales, sus propiedades físico-químicas, las técnicas analíticas utilizadas para su determinación y cuantificación y las tecnologías para su remoción de las aguas residuales.

4.1. Selección de los contaminantes emergentes

La elección de los fármacos de esta investigación se llevó a cabo con base en la búsqueda bibliográfica de los contaminantes emergentes encontrados con mayor frecuencia en plantas de tratamiento de aguas residuales y en el medio acuático. Los compuestos farmacéuticos provienen de los desechos de las industrias farmacéuticas, hospitales y del uso cotidiano de medicamentos por parte de los humanos y otros seres vivos. Silva et al., en 2015 mencionó que los farmacéuticos con mayor presencia en medios acuáticos son los antiinflamatorios, antibióticos, reguladores de lípidos, hormonas, antiepilépticos, beta-bloqueadores, antidepressivos, ansiolíticos y antihipertensivos.

A continuación, en la tabla 4.1 se presentan los fármacos que se han detectado en aguas residuales a nivel mundial y en la tabla 3.3, en el capítulo 3, del presente trabajo, se presentan los fármacos que se han encontrado en medios acuáticos.

Tabla 4.1. Farmacéuticos detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales. Adaptado de (Peake et al., 2015; Alder et al., 2006; Luo, 2014; Lambropoulou y Nollet, 2014).

Compuesto			Referencias
Paracetamol,	Claritromicina		Peake et al., 2015; Alder et al., 2006; Luo, 2014; Lambropoulou y Nollet, 2014
Diclofenaco	Clindamicina	Trimetoprima	
Metoprolol	Metronidazol	Ciproflaxina	
Aspirina	Roxitromicina	Norfloxacin	
Ibuprofeno	Tetraciclina	Bezafibrato	
Ketorolaco	Cimetidina	Carbamazepina	
Amoxicilina	Salbutamol	Ciproflaxina	
Eritromicina	Diazepam	Ampicilina	
Sulfametoxazol	Ácido Clofíbrico	Sulfatiazol	
Trimetoprima	Naproxeno	Cotinina	
Estrona	Codeína		
17β -Estradiol	Norfloxacin		
Fluoxetina	Ácido Mefenámico		
Propanolol	Gemifibrozil		
Atenolol	Primidona		



Por lo tanto, el criterio de selección de fármacos, aparte de aquellos que se encuentran con mayor presencia en las PTAR y medio acuáticos, se basó en aquellos que no son removidos completamente en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales y cuyo efecto toxicológico representa un problema para el ambiente y la vida acuática y, finalmente, aquellos que pueden ser detectados y cuantificados mediante técnicas analíticas disponibles.

A continuación, en la tabla 4.2, se presentan las concentraciones en agua residual de los fármacos que se abordarán en esta investigación.

Tabla 4.2. Concentraciones encontradas de los farmacéuticos de este estudio.
Adaptado de (Peake et al., 2015 y Virkutyte et al., 2010).

Compuesto	Concentración (µg/L)	Referencia
Metoprolol	0.02 - 7.2	Radjenovic et al., 2009 Hammer et al., 2005
Fluoxetina	0.01 - 2.4	Vasskog et al., 2008 Zorita et al., 2009
Ácido mefenámico	2.8 - 5.8	Tauxe et al., 2005

4.2. Sistema experimental

El trabajo experimental se implementó en un reactor de geometría cilíndrica fabricado de acrílico, de un diámetro de 0.2 m (volumen efectivo de 0.011 m³) que se compone de una zona periférica, la cual se empacó con cubos de poliuretano como soporte para el crecimiento de la biomasa y una zona central de filtración donde se instaló un módulo de filtración (con membranas de fibra hueca) en modalidad sumergida. El volumen efectivo de la zona empacada fue de 0.005 m³, el diámetro del cilindro de la zona central de 0.15 m y con un volumen efectivo de 0.006 m³. La profundidad total del reactor fue de 0.47 m y el tirante del agua de 0.37 m. En la parte inferior de la zona de empaque del reactor se instaló una barrera de acrílico perforada que no permitió el paso de los cubos de poliuretano a la zona de filtración, de manera que solo la biomasa desprendida del empaque pudo pasar a la zona de filtración, de donde se realizaron extracciones periódicas de biomasa dependiendo del tiempo de retención de sólidos deseado. De esta manera se mantuvo una concentración de biomasa relativamente baja en la zona de filtración, disminuyendo así el ensuciamiento de la membrana. La alimentación del biorreactor se realizó utilizando una bomba peristáltica en cuatro puntos de la superficie en la zona periférica empacada, de esta manera el flujo del agua en la zona empacada fue descendente. Al llegar hasta el fondo de la zona periférica, el flujo del agua accedió a la zona central en la cual se llevó a cabo la extracción del permeado mediante una bomba de vacío. En el fondo del reactor se instalaron 4 difusores de piedra porosa, ubicados en cuatro puntos debajo del empaque en la



zona periférica. Para el suministro del aire se empleó un compresor y conductos con reguladores de flujo. Para el retrolavado se utilizó agua del permeado que se inyectó en la membrana mediante una tercera bomba peristáltica. Las características de la membrana se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Características de la membrana descritas por el proveedor.

Propiedades de la membrana	
Tamaño de corte molecular	300 kDa Ultrafiltración
Área superficial	0.36 m ²
Presión mínima de alimentación	517 kPa
Rango de temperatura	0-80°C
Rango de pH	2-13
Lummen	1.0 mm
Material	Polisulfona

El esquema del sistema experimental se ilustra en la figura 4.1 y en la figura 4.2 se presentan fotografías del sistema y del panel de control.

El segundo reactor fue también de acrílico, transparente con un volumen de 10 L el cual contó con dos zonas: en la zona inferior se colocaron cuatro difusores de piedra porosa y posteriormente se empacó con cubos de poliuretano (1,453, obtenidos en la etapa de desarrollo de la biomasa). A la mitad del reactor se colocó una placa circular de separación para dividir la zona empacada y el módulo de membrana. En la zona superior se colocó un módulo de membrana el cual trabajó con un flux de 3.6 L·m⁻²·h⁻¹, con ciclos de 3 min de succión y 60 s de retrolavado, el sistema operó de manera automatizada (Figura 3.3). El agua residual municipal con la que se trabajó fue un agua residual municipal, la cual fue fortificada con 0.5 y 2 µg·L⁻¹ de los compuestos emergentes en estudio. Los fármacos fueron grado HPLC que se diluyeron con metanol grado HPLC. Se trabajó con una membrana de polisulfona de ultrafiltración y fibra hueca igual que en el reactor anterior.

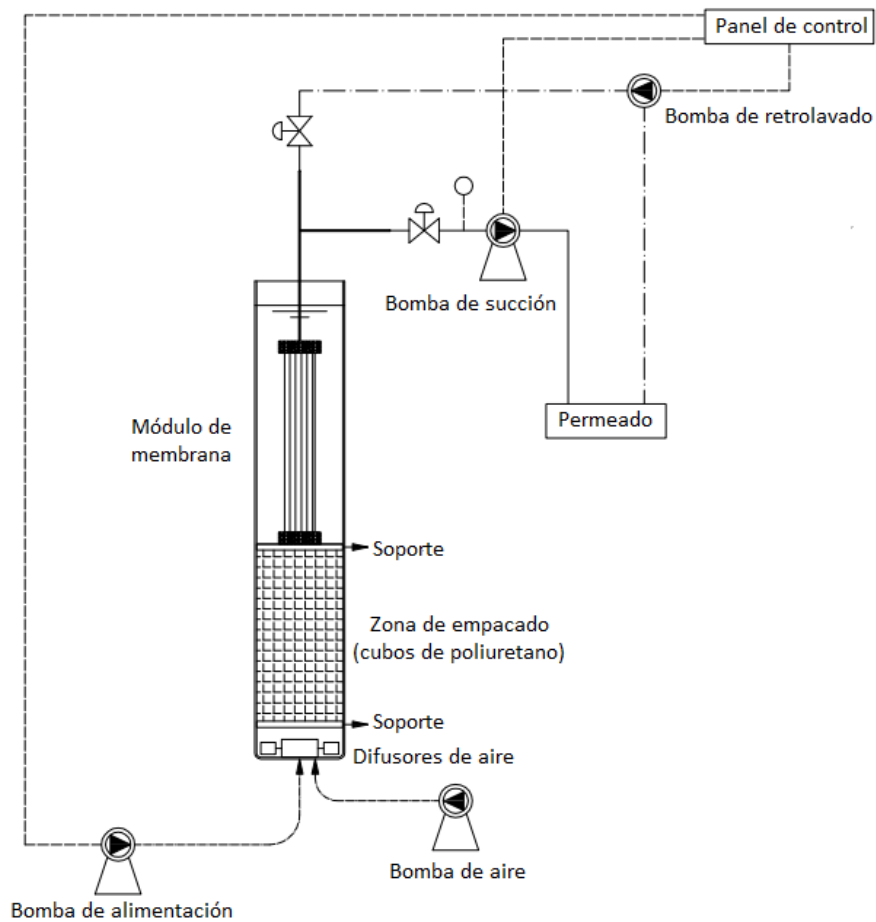
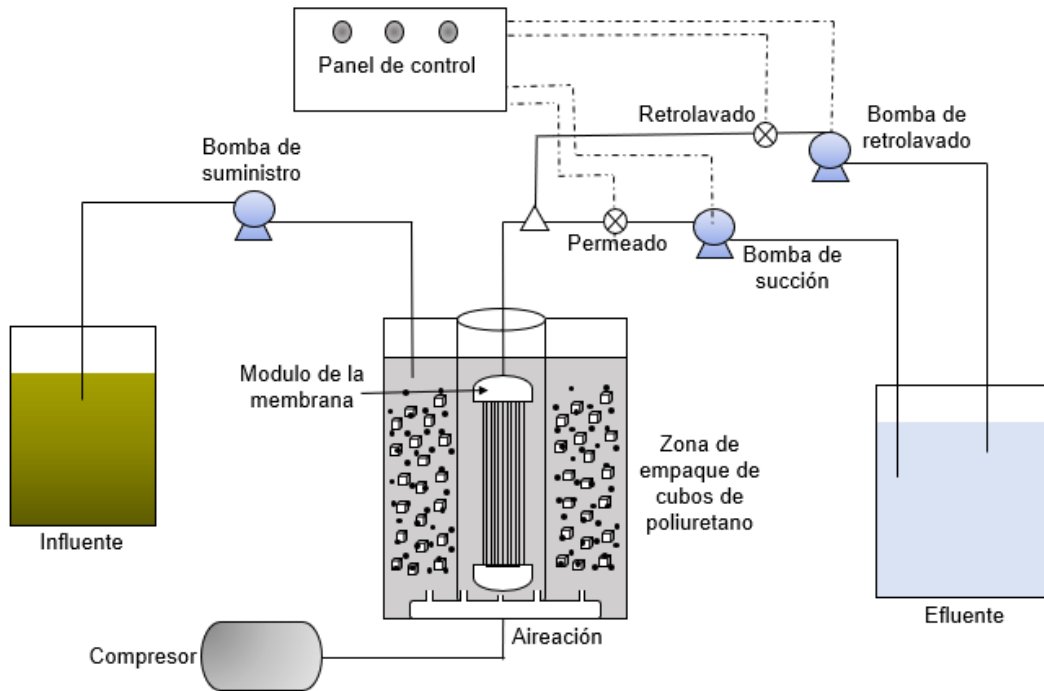


Figura 4.1. Esquema del sistema experimental.



Figura 4.2. Sistema experimental en operación.
Fuente (Elaboración propia).



4.3. Pruebas abióticas para determinar la presión transmembrana y las condiciones críticas y subcríticas

Las presiones de operación y permeabilidad de la membrana son una parte esencial en el desarrollo del proyecto, por lo que para obtener los parámetros de operación apropiados se efectuaron una serie de pruebas preliminares que permitieron establecer las presiones transmembranales y los flux más adecuados para la operación del proceso de filtración durante las diferentes fases experimentales de evaluación del proceso en el reactor biológico. Las pruebas se realizaron de acuerdo con la metodología descrita por Defrance y Jaffrin (1999). Esta metodología reside en la utilización de la membrana bajo distintas condiciones. En la primera etapa se requirió obtener lecturas de presiones sin interferencia y así poder diferenciar los problemas generados cuando haya presencia de biomasa en el sistema, para ello la membrana se trabajó con agua potable. En la segunda etapa de acondicionamiento, el proceso se llevó a cabo utilizando el agua residual propuesta para el desarrollo del trabajo y, seguido a ello, al reactor se le adicionó biomasa en suspensión para poder precisar el ensuciamiento de la membrana en función del tiempo y las presiones que se registraron en esas condiciones. Una vez obtenidas las condiciones subcríticas de operación de la membrana con biomasa, se seleccionaron los flux de operación para las tres fases experimentales.

4.4. Soportes para el desarrollo de la biomasa

En este estudio, como soporte para el desarrollo de la biomasa, se seleccionaron cubos de poliuretano, ya que un estudio previo realizado por Flores y Mijaylova, (2017), demostraron altas remociones de compuestos emergentes en reactores empacados con este material. Los reactores empacados con cubos de PU permiten alcanzar elevadas remociones de nitrógeno amoniacal (alrededor del 99%), operando con alta concentración de la biomasa y altos tiempos de retención de sólidos de hasta 39 día (Mijaylova et al., 2008).

Las propiedades más importantes del material de soporte son el área superficial, la densidad, la rugosidad superficial, porcentaje de espacios vacíos y durabilidad del soporte. Un área superficial grande permite mayor presencia de biomasa inmovilizada por unidad de volumen en el reactor, así como mayor cantidad de espacios vacíos mejoran la transferencia de oxígeno y materia orgánica a la biopelícula (Wuertz *et al.*, 2003).

Los cubos de poliuretano (figura 4.3) están elaborados con base poliéter, lo cual les permite ser utilizados en aplicaciones que implican el contacto con agua, además, de acuerdo a su tamaño de poro poseen elevada área superficial para la colonización de microorganismos. Se utilizaron cubos de poliuretano con un lado de 1.5 cm y un tamaño de poro de 10 PPI (10 poros por pulgada), lo cual

representa un área superficial aproximada de $900 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Estudios han mostrado que las dimensiones de 1-2 cm tienen mejor desempeño en términos del crecimiento de la biomasa y de la remoción de contaminantes, esto en comparación con cubos de mayor tamaño (Guo et al., 2010; Lim et al., 2011; Quan et al., 2012). El reactor del sistema experimental en este estudio cuenta 1152 cubos.



Figura 4.3 Cubos de poliuretano.
Fuente (Elaboración propia).

El desarrollo de la biomasa en el reactor se realizó en un estudio previo, por lo cual en este trabajo experimental solo se realizará una etapa de aclimatación a las nuevas condiciones de operación seleccionados para este estudio, tales como TRH, TRS y fármacos seleccionados como modelo. En la figura 4.4 se muestran los cubos de poliuretano la biomasa desarrollada.



Figura 4.4. Desarrollo de la biomasa en un soporte de cubos de poliuretano.
Fuente (Elaboración propia).

4.5. Agua modelo

Para el estudio se usó agua residual tipo doméstica proveniente de la planta de aguas residuales del Texcal, ubicada en el municipio de Jiutepec del estado de Morelos. Esta fue recogida en campo, transportada y almacenada en tanques en el cuarto frío de la planta piloto del IMTA. A continuación, en la figura 4.5 se presenta un mapa con la ubicación de planta el Texcal.



Figura 4.5. Mapa con la ubicación de planta Texcal.
Fuente (Elaboración propia).

El agua residual real se extrajo del cuarto frío y se aclimató a temperatura ambiente y posteriormente se fortificó con una mezcla de los compuestos farmacéuticos seleccionados, sus concentraciones fueron en función de las detectadas en estudios previos en aguas residuales municipales, de 0.01-2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fluoxetina, 2.8-5.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ácido mefenámico y 0.02-7.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de metoprolol. Debido a la dificultad que supone la concentración individual y diferente de cada fármaco en la comparación de su remoción con las de los otros, se trabajó a la misma concentración con todos los fármacos en este estudio manteniendo una concentración de entrada de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para ello, se preparó una solución madre a concentraciones de 0.1 g L^{-1} . Esta solución fue evaluada mediante cromatografía de gases acoplado a masas para verificar su concentración con la finalidad de calcular el volumen necesario a adicionar al influente del agua residual, para poder obtener las concentraciones deseadas.



4.6. Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento

En el estudio se aplicaron tres diferentes condiciones de operación del reactor, en tres fases experimentales con una duración de 30-40 días cada una. Se buscó encontrar los niveles óptimos de remoción de CE, utilizando en cada fase experimental diferentes TRH, TRS y cargas orgánicas. Para el caso específico de los TRH y TRS los tiempos cambiaron de fase en fase, llevándolos de un valor alto a un valor bajo en cada una de ellas. En la tabla 4.4 se presentan los valores de dichas condiciones en cada fase experimental.

Tabla 4.4. Condiciones de operación de las tres fases experimentales.

Parámetros	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Unidades
Q	0.029	0.055	0.041	m ³ d ⁻¹
TRH ZE	4.00	2.31	2.93	h
TRH ZM	5.23	3.02	3.83	h
TRH global	9.29	5.36	6.82	h
DQO	0.38	0.38	0.35	kg m ³
COV ZE	2.40	3.95	3.13	kg _{DQO} m ⁻³ d ⁻¹
COS ZE	3.42	5.64	4.48	g m ⁻² d ⁻¹
COV ZM	0.41	0.74	0.57	kg _{DQO} m ⁻³ d ⁻¹
COV global	1.05	1.73	1.37	kg _{DQO} m ⁻³ d ⁻¹
TRS	37.03	29.34	34.03	d

Se dio seguimiento al proceso mediante la determinación de parámetros tales como DQO, SST, nutrientes y contaminantes emergentes en el influente y en el efluente del reactor. Se midieron las concentraciones de oxígeno disuelto, temperatura y pH. Se determinó la cantidad de la biomasa en el reactor de manera indirecta mediante los parámetros de ST y SV, así como la cantidad de contaminantes farmacéuticos acumulados en la biomasa al final de cada fase experimental.

La tabla 4.5, se presentan las técnicas utilizadas para cada parámetro de seguimiento durante el estudio. Para la determinación del TRS se realizó la cuantificación de la biomasa en la biopelícula y en los sólidos extraídos en el reactor durante el proceso de retrolavado, así como los sólidos en el efluente y los extraídos periódicamente desde el fondo del reactor.



Tabla 4.5. Técnicas analíticas para los parámetros de seguimiento.
Fuente (Elaboración propia).

Parámetro	Técnica
pH	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-008-SCFI-2000
Temperatura	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-007-SCFI-2000
OD	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-012-SCFI-2000
DQO	Espectrofotometría de acuerdo a la NMX-AA-30-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 5220 (2001).
N-NH₄	Espectrofotometría HACH 8038, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 4500 (2001) y de acuerdo a la NMX-AA-026-SCFI-2001.
N-NO₂	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-099-SCFI-2006
N-NO₃	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-079-SCFI-2001
SST	Método gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 2540 (2001).
SSV	Método Gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 2540 (2001).
CE	Cromatografía de gases acoplado a masas

4.6.1. Métodos de análisis para el seguimiento de la remoción de CE

Se tomaron muestras del influente, zona central y efluente del sistema, con la finalidad de conocer la eficiencia de remoción de los fármacos. Los fármacos se determinaron en fase líquida y sólida mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Para la cuantificación de CE, se realizaron muestreos semanales, de 4 litros de muestra, en cada uno de los puntos de muestreo en el reactor y fueron ingresados al laboratorio de calidad de agua del IMTA. Aquí fueron analizados mediante técnicas desarrolladas por el mismo organismo, en un cromatógrafo Shimadzu de triple cuadrupolo con una columna capilar VF-Xms 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm.

Esta técnica se basa en la extracción en fase sólida, mediante la activación de los grupos funcionales de los cartuchos de sorción para la concentración de fármacos a un volumen menor en solventes. Para el análisis de la familia de los fármacos neutros se emplea cartuchos Oasis 30 μm 6 cc y como derivatizante al BSTFA (por sus siglas en inglés N,O,-Bis (trimethylsilyl)trifloruroacetamide).

La cantidad de contaminantes farmacéuticos acumulados en la biomasa será evaluada al final de cada fase experimental. Para ello se tomarán cubos de poliuretano, que posteriormente se sumergirán en metanol para realizar el desprendimiento de la biomasa del soporte mediante sonicación y, finalmente, la biomasa desprendida, será removida mediante filtración con crisoles Gooch para la determinación de los sólidos. El Método analítico en sólido. El método analítico en sólido se empleó para las muestras de biomasa suspendida, biomasa inmovilizada y lodo extraído del fondo de los reactores, las muestras de biomasa inmovilizada fueron tomadas a tres diferentes alturas del lecho (parte superior, central y baja), la biomasa fue desprendida de los soportes con agua grado HPLC, las muestras fueron liofilizadas a -70°C , posteriormente se pesó el lodo seco y se adicionaron 25 mL de metanol, la extracción se realizó mediante tratamiento ultrasónico durante 20 min, el sobrenadante obtenido fue filtrado y colectado en un matraz bola, el mismo procedimiento se realizó tres veces, los sobrenadantes fueron concentrados en un rotaevaporador hasta casi 1 mL. Finalmente, la muestra fue reconstituida a 500 mL con agua grado HPLC para seguir el mismo método de las muestras líquidas (Flores, 2017). La Figura 4.6 presenta un resumen del procedimiento de análisis de las muestras en fase líquida y sólida.

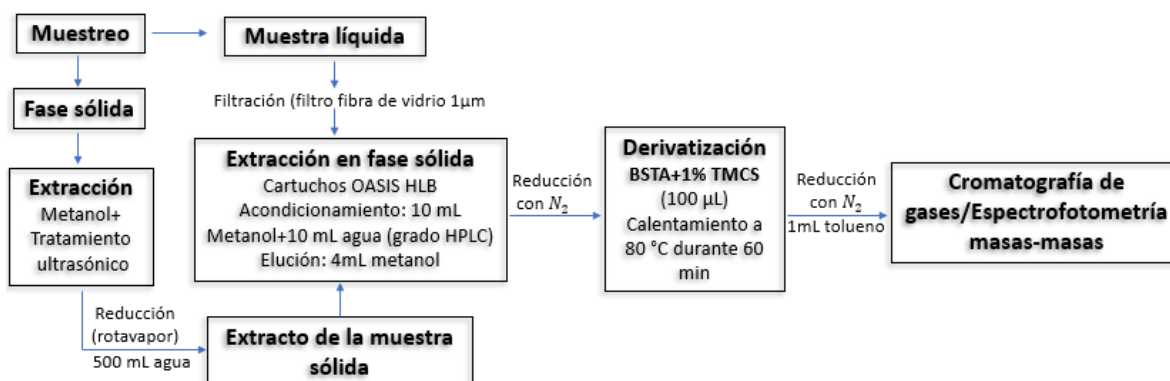


Figura 4.6. Procedimiento de análisis de los fármacos en muestras en fase líquida y sólida.
Adaptado de (Flores, 2017).



A continuación, en la tabla 4.6, se presenta el programa de monitoreo.

**Tabla 4.6. Programa de monitoreo por punto de muestreo.
Fuente (Elaboración propia).**

Punto de muestreo	Parámetro	Frecuencia
Influyente	DQO, SST, SSV, NH_4^+ , PO_4^{3-}	Cada dos días
	OD, pH, T	Diario
	Contaminantes emergentes	Semanal
Zona de membrana	DQO, SST, SSV, NH_4^+ ,	Cada dos días
	OD, pH, T	Diario
	Contaminantes emergentes	Semanal
Efluente	DQO, SST, SSV, NH_4^+ ,	Cada dos días
	OD, pH, T	Diario
	Contaminantes emergentes	Semanal

4.6.2. Determinación de biomasa inmovilizada

Para la determinación la biomasa se sacará, en distintos puntos del reactor u diferentes profundidades del lecho, una determinada cantidad de cubos de poliuretano, se colocarán en un vaso de precipitados y se les adicionara agua desionizada. Posteriormente se desprenderá la biomasa de los cubos de poliuretano, para ello el vaso de precipitados con los cubos de poliuretano se llevará a un baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos.

Consiguientemente, se filtrará una pequeña cantidad de agua desionizada para colocar filtros de 1.6 μm en crisoles de porcelana. Después, estos crisoles se llevarán a una temperatura de 550 °C durante 20 minutos y se tomará el peso de este crisol en una balanza analítica.

Una vez que la biomasa se desprenda de los cubos de poliuretano y se obtenga el primer peso del crisol, se procederá a filtrar, a través del crisol con el filtro, el volumen de agua donde se encuentra la biomasa desprendida. Luego de filtrar el volumen de agua con la biomasa, se llevará nuevamente el crisol a una temperatura de 105 °C por un lapso de tiempo de una hora y se tomará el segundo peso del crisol en la misma balanza analítica, hasta llevar a peso constante.

Consecuente, a haber obtenido el peso 1 en gramos (sin biomasa) y el peso dos en gramos (con biomasa), se realizará una diferencia del peso 2 menos el peso 1 y, el resultado obtenido se dividirá entre el volumen filtrado en (mL) y se multiplicará por 1000 para tenerlo en g/L. Al multiplicar la concentración de sólidos por el volumen del agua con la biomasa desprendida se obtiene el peso de lodo desprendido. Como paso siguiente, el resultado obtenido se dividirá entre el número de cubos que se utilizaron para obtener la biomasa, con la finalidad de obtener la biomasa de un solo cubo y, finalmente, para saber la cantidad de



biomasa contenida en el reactor, el cociente obtenido se multiplicará por el número total de cubos de poliuretano que se encuentran en el biorreactor. Después esta cantidad de biomasa se puede relacionar con la superficie de los cubos (g/m^2) en el reactor y/o con el volumen de la zona periférica empacada del reactor (g/m^3).

4.7. Evaluación de prototipo de reactor biológico

La evaluación del prototipo del biorreactor integral, con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano y con una zona periférica de sedimentación, se realizó a escala real, instalándolo en la PTAR del Texcal, Morelos (Fig.4.7). Inicialmente se realizó el mantenimiento y puesta en marcha del prototipo, se empacó con cubos de poliuretano limpios, se puso en marcha alimentando con agua residual solamente, sin utilizar un inóculo especial, por lo cual se requirió de un periodo de desarrollo de biomasa y de estabilización del proceso. Se operó con un caudal que variaba entre 0.5 y $0.8 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ y con recirculación del efluente al 100% durante 117 d. Se dio seguimiento a los parámetros DQO, SST, SSV, N-NH_4 , Nitratos y Nitritos. Durante todo el tiempo de operación se determinaban los valores de oxígeno disuelto, temperatura y pH dentro del reactor.



Figura 4.7. Mantenimiento y puesta en marcha del prototipo instalado en el TEXCAL.



5. Resultados y discusión

5.1. Seguimiento de los parámetros pH, temperatura y oxígeno disuelto

Durante el trabajo experimental, se le dio un seguimiento constante a la pH, oxígeno disuelto y temperatura, en el influente, licor mezclado y permeado. Durante toda la etapa experimental, se obtuvo un promedio del valor de pH en el influente de 7.60, 7.95 para el licor mezclado y 7.61 para el permeado. Con lo que respecta a la temperatura, el valor promedio para el influente fue de 26.1 °C, para el licor mezclado de 23.5 y para el permeado de 23.93. Oxígeno disuelto en el influente tuvo un valor promedio de 0.26 mg/L, en el licor mezclado de 6.28 mg/L y de 3 mg/L para el permeado. A continuación, en tabla 5.1 se presenta los promedios por fase y en la figura 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran gráficas de los valores medidos en las fases experimentales de pH, temperatura y oxígeno disuelto, respectivamente.

Tabla 5.1. Tabla con promedios de pH, oxígeno disuelto y temperatura.

Fase	pH			Temperatura en °C			Oxígeno disuelto en mg/L		
	Infl.	LM	Perm.	Infl.	LM	Perm.	Infl.	LM	Perm.
Fase 1	7.56	8.08	7.71	26.53	24.12	24.54	0.23	6.21	2.88
Fase 2	7.62	7.94	7.57	25.69	23.15	23.46	0.28	6.44	3.04
Fase 3	7.63	7.84	7.54	26.10	23.26	23.78	0.29	6.20	3.08

Infl. – Influyente

LM – Zona central con el licor mezclado y la membrana sumergida

Perm.- Permeado o efluente

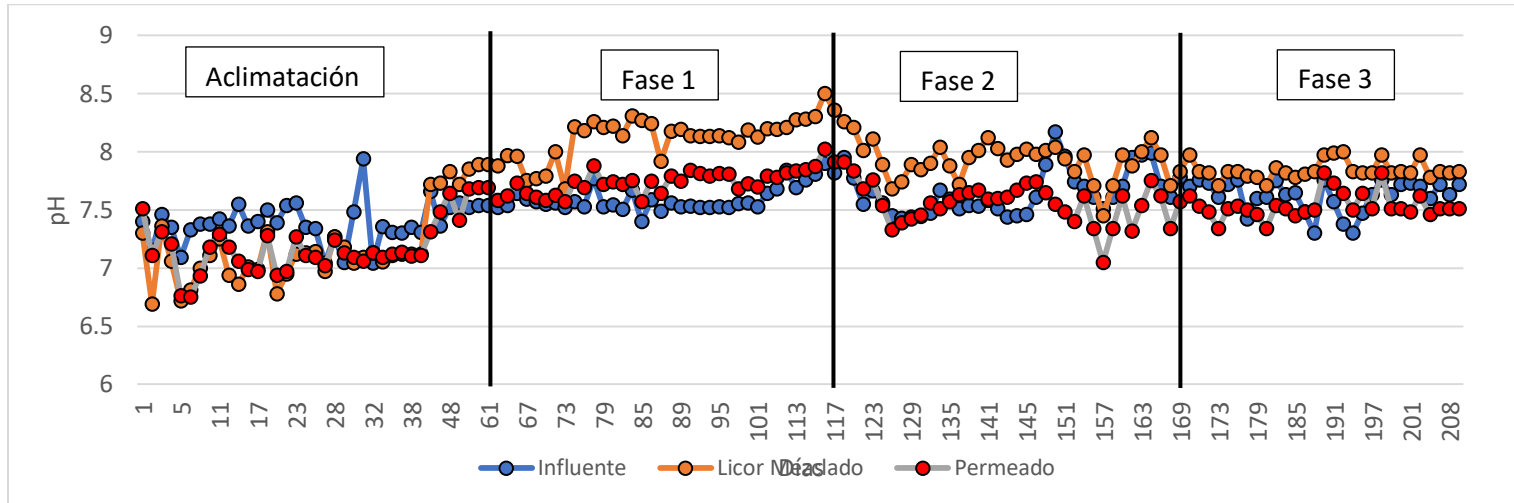


Figura 5.1. Valores de pH medidos en todas las fases experimentales.

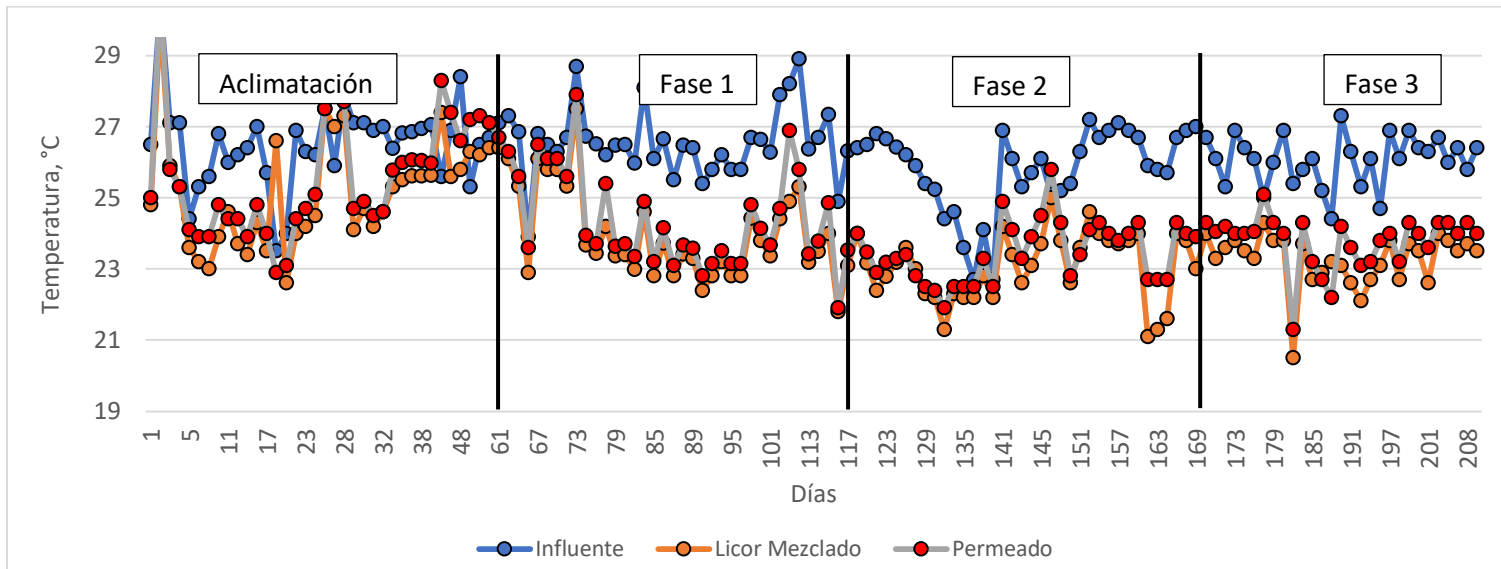


Figura 5.2. Valores de temperatura medidos en todas las fases experimentales.

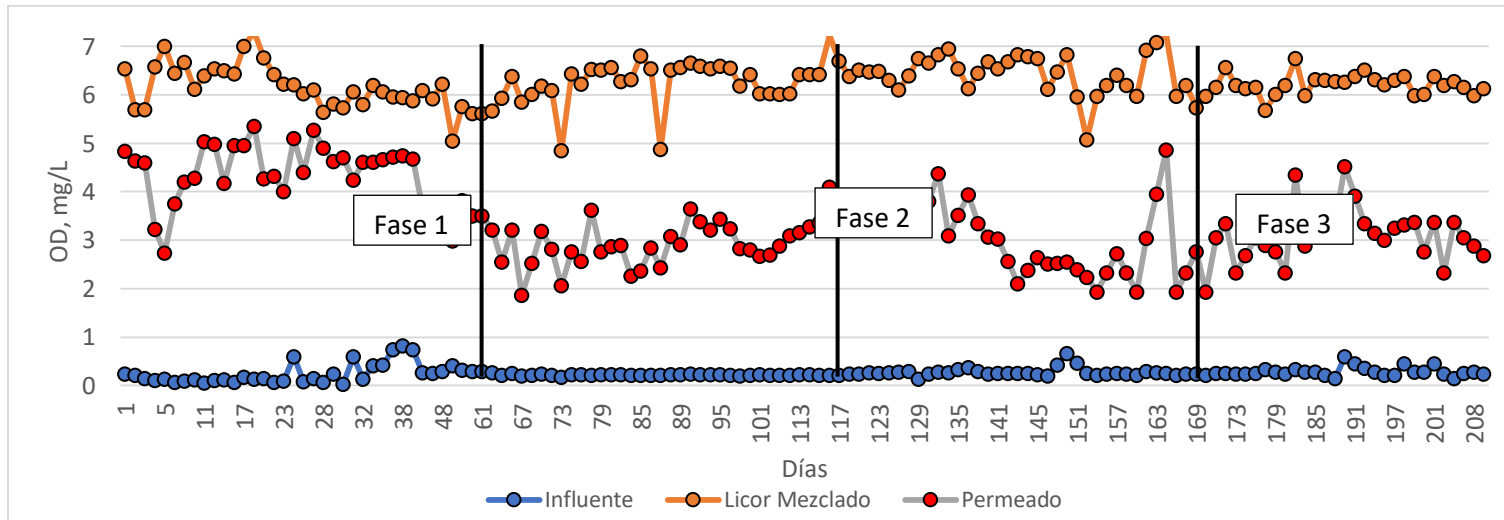


Figura 5.3. Valores de oxígeno disuelto medidos en todas las fases experimentales.

5.2. Pruebas abióticas para determinar la presión transmembrana y las condiciones críticas y subcríticas

Los flujos críticos y subcríticos son un parámetro de operación relevante para definir las condiciones hidrodinámicas óptimas. Las pruebas se realizaron con agua desionizada y con agua a una concentración de SST de 2000 mg/L. Para obtener los valores del flujo crítico y subcrítico en el BRM, el caudal con una concentración de biomasa, se fue incrementando cada 30 minutos con una filtración continua, con un inicial de 0.8 L hasta llegar a 1.45 L, y para agua desionizada, con una inicial 1.2 y un final de 2.3 L. Esto se realizó controlando la velocidad de una bomba de succión. Al final de cada cambio de caudal, se llevó a cabo una limpieza física de la membrana, mediante un retrolavado.

Para la determinación de las zonas críticas y subcríticas se llevó a cabo identificando los cambios en la PTM. Realizando esta prueba con agua desionizada, se observó que al manejar un caudal de 1.2 L en los primeros 30 min la PTM se mantuvo constante en 26.66 KPa, del minuto 30 al 60 se obtuvo 1.7 L y la PTM se mantuvo constante con un valor de 34.66 KPa. Posteriormente del minuto 60 al 90, 90 a 120 y 120 a 150, los caudales obtenidos fueron 1.8, 2 y 2.3 respectivamente, encontrando que a partir de caudales por arriba de 1.8 L en 30 minutos la PTM ya no presenta cambios, manteniéndose constante en 40 KPa. En la figura 5.4 se muestran los resultados que abalan los resultados descritos.

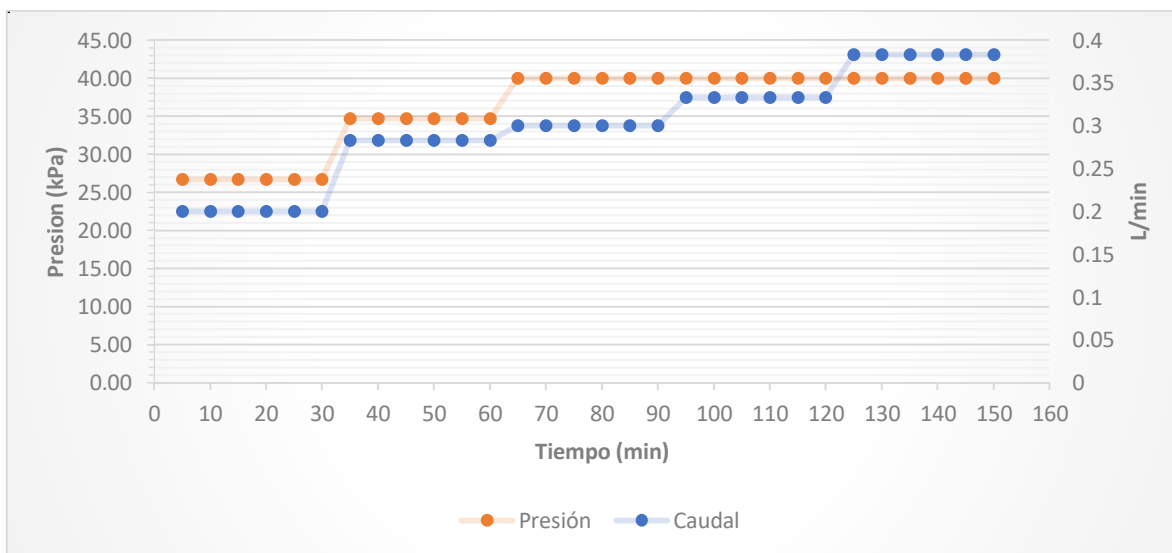


Figura 5.4 Flujo crítico y subcrítico utilizando agua desionizada.

Posteriormente en las pruebas utilizando agua con una concentración de 2000 mg/L de SST, se pudo identificar muy claramente la zona crítica y subcrítica. Se inició obteniendo un caudal de 0.8 L en 30 minutos donde la PTM decayó de 27.33 a 26.66 kPa, del minuto 30 al 60 se obtuvo un caudal de 1.08 L con una presión constante de 30 kPa. En los tiempos de 60 a 90 min, 90 a 120, se obtuvieron

caudales de 1.14 L y 1.26 L respectivamente, donde las PTM aumentaron con cada caudal, pero se mantuvieron constantes a lo largo de esos tiempos con valores de 30 kPa para 1.14 L y 34.66 kPa para 1.25 L. Al obtener un caudal 1.33 L del minuto 120 a 150, la PTM inició con un valor inicial de 37.33 y finalizó con un valor de 38.66 kPa, lo que indicó que al manejar caudales por arriba de 1.33 L en 30 minutos las PTM aumentarían gradualmente y, efectivamente, fue ese comportamiento que se encontró al seguir aumentando el caudal en dicha prueba.

Por lo tanto, se tiene que las condiciones subcríticas del reactor se encuentran al manejar caudales de 2.5 L h^{-1} y, que al manejar caudales por encima de 2.5 L h^{-1} , ya se empiezan a tener condiciones críticas, denotando y justificando claramente el caudal máximo al cual se operó el reactor. A continuación, en la figura 5.5 se muestran los resultados de dicha prueba.

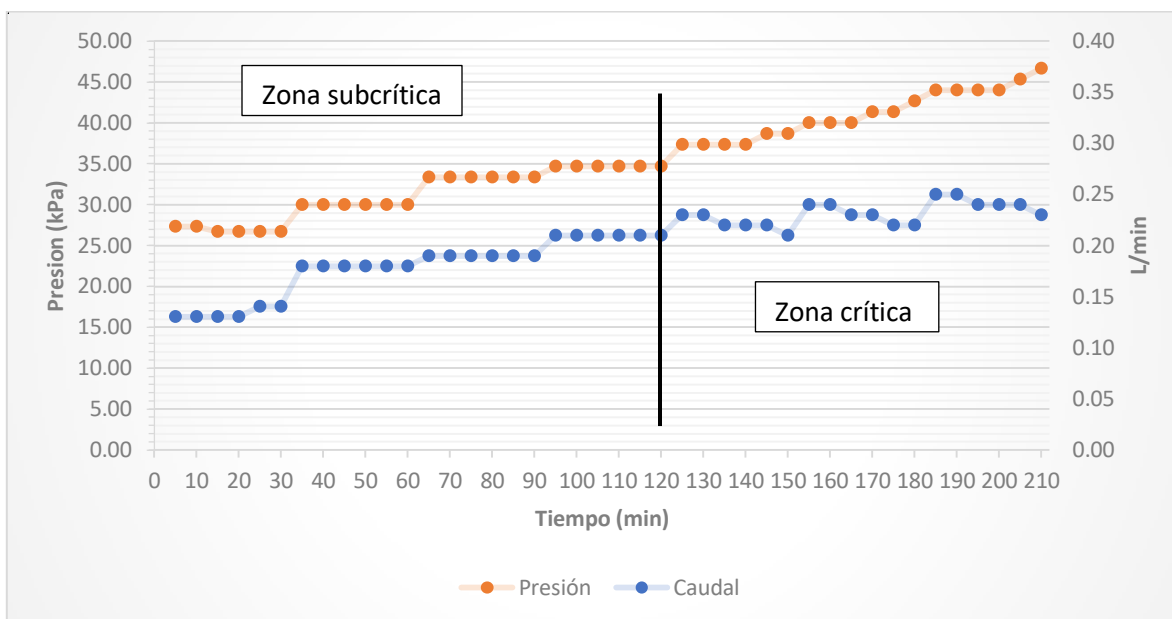


Figura 5.5. Flujo crítico y subcrítico.

5.3. Desempeño del reactor en la remoción de materia orgánica

La experimentación se dividió en una etapa de aclimatación y estabilización del proceso, seguido por tres fases experimentales de evaluación del proceso con tres condiciones de operación. La estabilización del proceso duró casi dos meses. La primera etapa experimental tuvo una duración de 45 días, en el influente se obtuvo una DQO promedio de $407 \pm 58 \text{ mg/L}$, en el licor mezclado se determinó una concentración de $90.0 \pm 15.2 \text{ mg/L}$ y en el permeado de $9.18 \pm 9.24 \text{ mg/L}$. Esto representó una remoción total del $97.7 \pm 2.4\%$, donde la zona empacada contribuyó con un $77.4 \pm 4.9\%$ y la zona central del reactor con un $20.3 \pm 4.8\%$.



En la segunda etapa experimental tuvo una duración de 41 días, se obtuvo una remoción total de materia orgánica de $98.86 \pm 2.83\%$, donde la zona empacada contribuyó con $75.76 \pm 7.30\%$ y la zona central del reactor con $23.11 \pm 6.76\%$. En esta etapa en el influente se determinó una concentración de materia orgánica promedio del $386 \pm 53.0 \text{ mg/L}$, en el licor mezclado una concentración de $93.2 \pm 27.5 \text{ mg/L}$ y en el permeado de $4.36 \pm 8.89 \text{ mg/L}$.

En la tercera etapa experimental tuvo una duración de 39 días, en el influente se obtuvo una DQO promedio de $390 \pm 44.3 \text{ mg/L}$, en el licor mezclado una concentración de $90.4 \pm 18.4 \text{ mg/L}$ y en el permeado de $7.41 \pm 6.34 \text{ mg/L}$. Esto representó una remoción total del $98.08 \pm 1.61\%$, donde la zona empacada contribuyó con un $76.57 \pm 5.06\%$ y la zona central del reactor con un $21.52 \pm 5.08\%$. En la tabla 5.2 se presenta un resumen con los valores de DQO y de la remoción de DQO descritos anteriormente y en la figura 5.6 se presenta una gráfica con los valores de DQO en el influente en el licor mezclado y en el permeado, de las 3 fases experimentales. En la Figura 5.7 se presentan las remociones de la DQO en las diferentes zonas del reactor y la remoción global.

Tabla 5.2. Concentración de DQO y porcentajes de remoción de DQO en cada fase.

Etapas	DQO			% de remoción de la DQO		
	mg/L			%	%	%
	Influente	Licor mezclado	Permeado	Zona empacada	Zona central	Global
Etapas 1	407 ± 58.3	90.0 ± 15.2	9.18 ± 9.24	77.43 ± 4.90	20.29 ± 4.79	97.72 ± 2.38
Etapas 2	386 ± 53.0	93.2 ± 27.5	4.36 ± 8.89	75.76 ± 7.30	23.11 ± 6.76	98.86 ± 2.83
Etapas 3	390 ± 44.3	90.4 ± 18.4	7.41 ± 6.34	76.57 ± 5.06	21.52 ± 5.08	98.08 ± 1.61

Se puede observar que en todas las fases experimentales se obtuvieron altas remociones de materia orgánica a pesar de las diferencias en las condiciones de operación: Fase 1 - TRH de 4.0 h, Fase 2 - de 2.3 h y Fase 3 de 2.9 h. Además de las diferencias en el TRH que se mantenían constantes mediante los caudales, la variación de la DQO en el influente provocaba diferencias y en las cargas orgánicas durante la operación.

Con base en la DQO en el influente presentada en la Fig 5.6 se obtuvieron las siguientes cargas orgánicas:

Etapas	COV ZE	COV ZM	COS ZE
	$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
Etapas 1	2.40 ± 0.34	0.41 ± 0.07	3.42 ± 1.26
Etapas 2	3.95 ± 0.76	0.74 ± 0.22	5.64 ± 2.14
Etapas 3	3.14 ± 0.36	0.57 ± 0.11	4.48 ± 1.62



Donde: COV ZE es la carga orgánica volumétrica aplicada en la zona empacada del reactor; COV ZM es la carga orgánica volumétrica aplicada en la zona central del reactor donde está sumergida la membrana y COS ZE es la carga orgánica superficial aplicada en la zona empacada del reactor.

Así, en la Fase 1 se aplicó el mayor TRH (de 4.0 h) y la menor carga orgánica COV ($2.40 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). En la Fase 2 se aplicó el menor TRH (de 2.3 h) y la mayor carga orgánica (de $3.95 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). En la Fase 3 se aplicaron valores intermedios del TRH (2.9 h) y carga de ($3.14 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$).

En la Figura 5.8 se presenta la variación de las cargas orgánicas durante el período del trabajo experimental.

De las gráficas y Tabla 5.2 se observa que con el sistema experimental en estudio se obtuvieron altas remociones de DQO ($98.86 \pm 2.83\%$) y que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las remociones de la materia orgánica obtenidas en las tres fases experimentales al aplicar TRH entre 2 y 4 h y COV ZE entre 2.4 y $4.0 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. La mayor parte de la materia orgánica se remueve en la zona empacada donde se encuentra la biomasa inmovilizada ($75.76 \pm 7.30\%$). En la zona donde está sumergida la membrana hay biomasa en estado suspendido, resultado del desprendimiento de parte de la biomasa inmovilizada en la zona empacada. Las remociones en esta zona son relativamente pequeñas (de $23.11 \pm 6.76\%$).

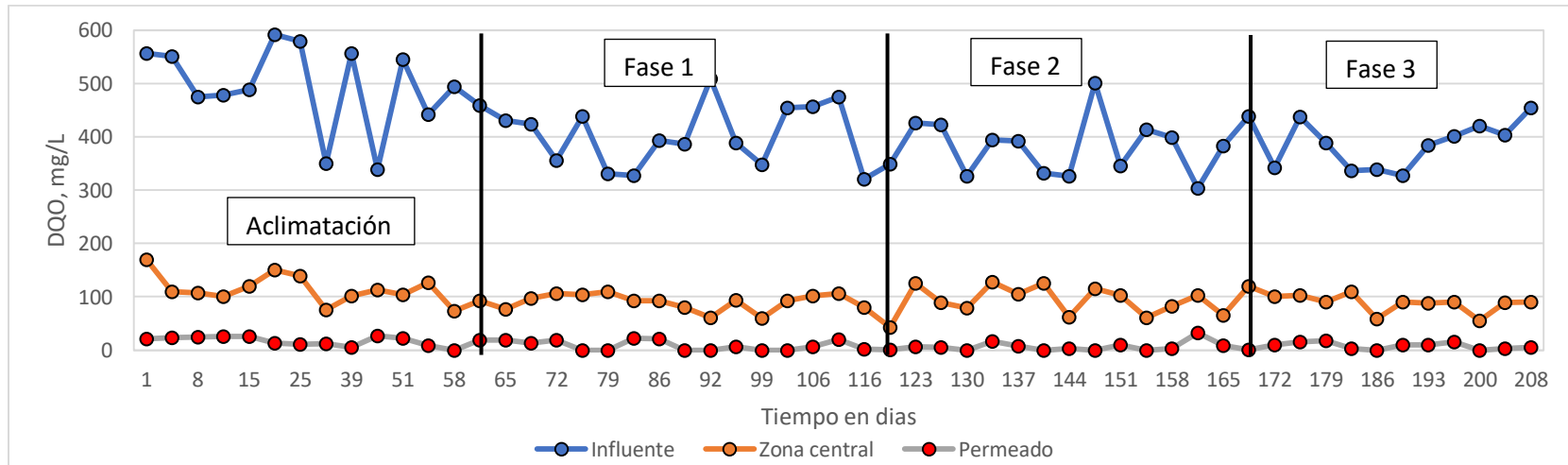


Figura 5.6. Concentraciones de DQO en las 3 fases experimentales.

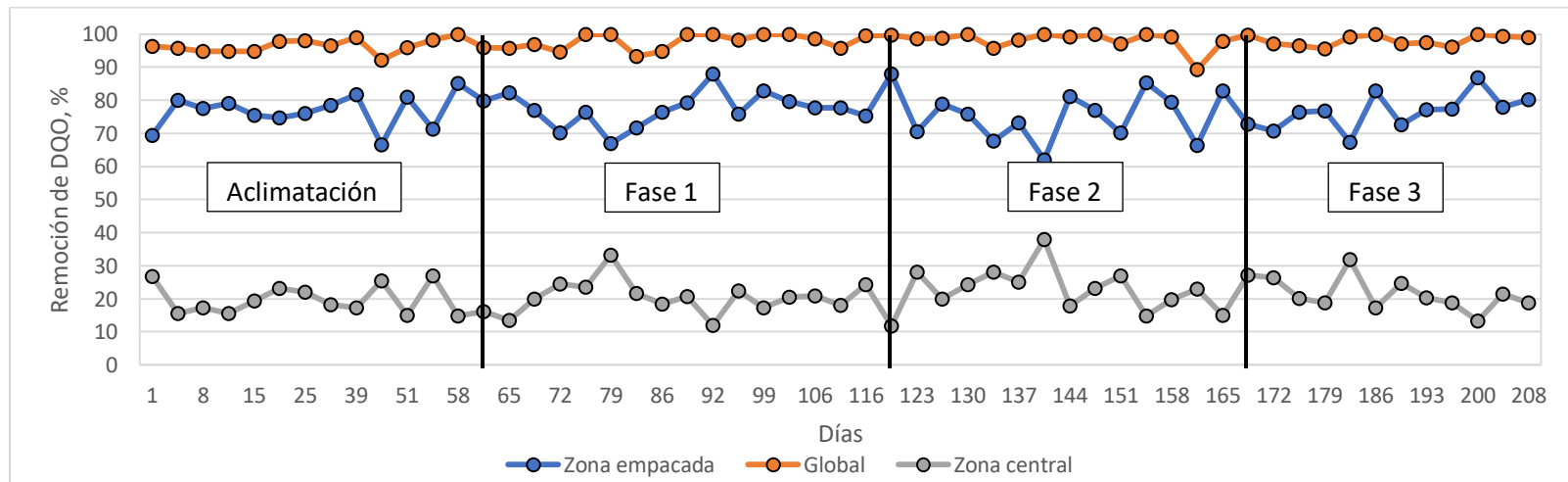


Figura 5.7. Remociones de DQO en las 3 fases experimentales.

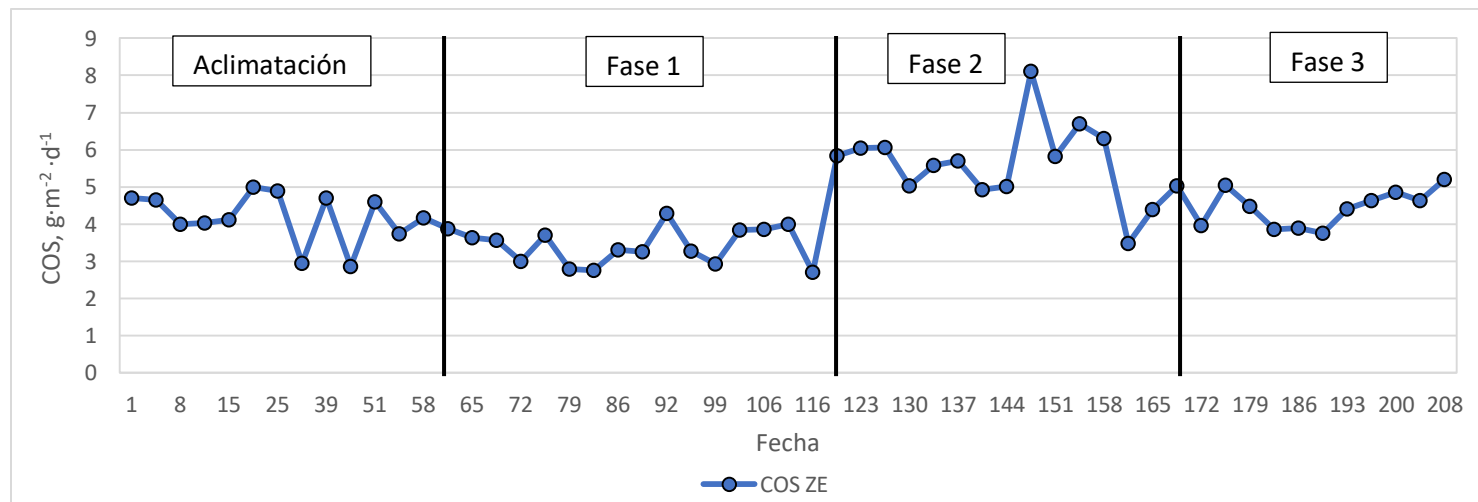
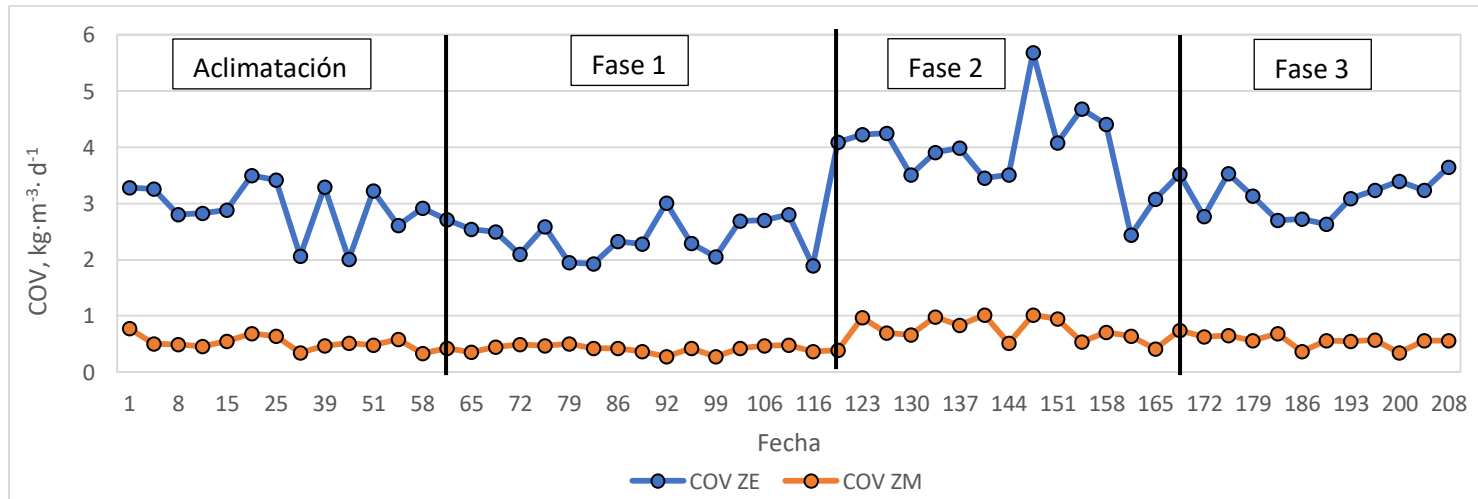


Figura 5.8. Cargas orgánicas durante todo el período experimental.



5.4. Remoción de nitrógeno amoniacal en el reactor, seguimiento de nitratos y nitritos y remoción del nitrógeno total

Las concentraciones de N-NH₄ en el influente variaron en cada una de las etapas experimentales. Para la primera etapa los valores del N-NH₄ en el influente oscilaron entre 9.2 y 15 mg/L, obteniendo un promedio de 13.13±1.66 mg/L. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.51±0.40 mg/L y en el permeado el promedio fue de 0.16±0.07 mg/L. En esta etapa se encontró que la mayor remoción fue realizada en la zona empacada del reactor con un porcentaje de remoción de 96.75±2.85%, la zona central aportó a la remoción muy poco, solo 2.1±2.60%, dando como resultado una remoción total de 98.88±0.48%.

En la segunda etapa, en las concentraciones de N-NH₄ se obtuvo un mínimo de 9.2, una concentración máxima de 16.2 mg/L y un promedio de 15.16±1.51 mg/L para el influente. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.91±0.32 mg/L y para el permeado una concentración de 0.13±0.03 mg/L. En esta etapa se obtuvo una remoción global del 99.13±0.18%, en la zona empacada se logró una remoción del 94.28±2.61% y en la zona central del 4.9±2.60%.

En la tercera etapa, en el influente se obtuvo la concentración promedio más baja de las tres etapas experimentales, de 11.43±3.07 mg/L. La concentración mínima fue de 3.5 mg/L de N-NH₄ y la máxima de 14.7 mg/L. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.93±0.53 mg/L y para el permeado de 0.13±0.04 mg/L. En esta etapa se obtuvo una remoción global del 98.81±0.22%, en la zona empacada se alcanzó una remoción del 92.10±3.25% y en la zona central en el orden de 7.3±3.22%. A continuación, en la figura 5.9 se presentan las gráficas con las concentraciones y las remociones del N-NH₄ durante todo el período experimental y en tabla 5.3 se presenta un resumen de los promedios de las concentraciones y remociones por cada etapa del estudio.

Tabla 5.3. Tabla resumen con concentraciones y % de remoción del N-NH₄.

Etapas	N-NH ₄			% de remoción de N-NH ₄		
	mg/L			%		
	Influente	Licor mezclado	Permeado	Zona empacada	Zona central	Global
Etapas 1	13.13±1.66	0.51±0.40	0.16±0.07	96.75±2.85	2.1±2.60	98.88±0.48
Etapas 2	15.16±1.51	0.91±0.32	0.13±0.03	94.28±2.61	4.9±2.60	99.13±0.18
Etapas 3	11.43±3.07	0.93±0.53	0.13±0.04	92.10±3.25	7.3±3.22	98.81±0.22

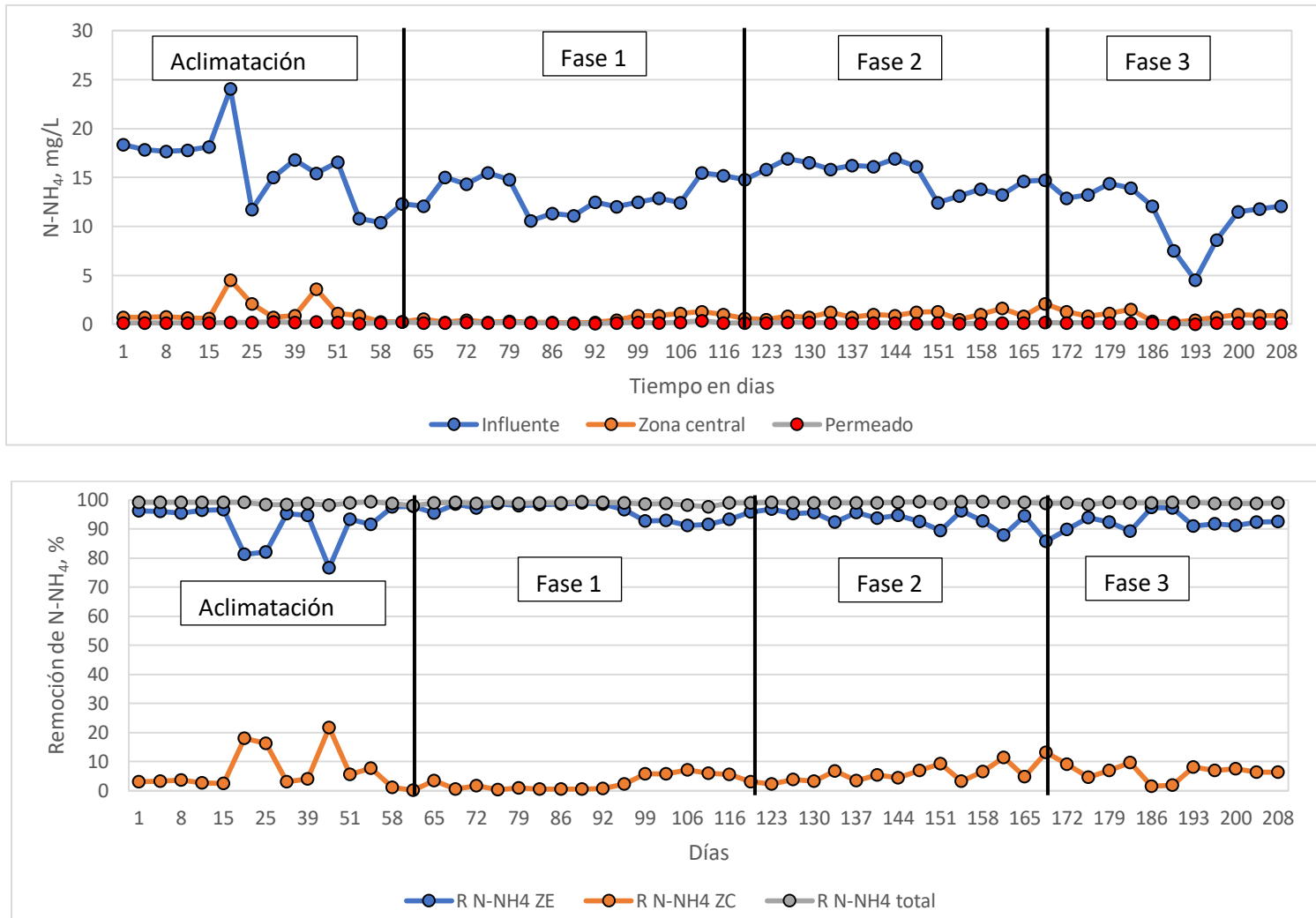


Figura 5.9. Concentraciones y remociones de $N-NH_4$ en las 3 fases experimentales.



Además de lo anterior, también se le dio un seguimiento a los N-NO₂ y N-NO₃, en el influente, en la zona central y en el permeado. En la Fig. 5.10 se presentan los resultados obtenidos durante todo el período experimental. Se puede observar que la nitrificación se realiza básicamente en la zona empacada del reactor, siendo siempre las concentraciones de los nitritos mucho menores que de los nitratos. La aportación de la nitrificación en la zona central es muy pequeña, esta provoca un incremento de la concentración de los nitratos en máximo 1 mg/L. Así, las mayores concentraciones de nitratos y nitritos se obtuvieron en el permeado, posteriormente en la zona central y concentraciones mínimas en los influentes, denotando así, la presencia del proceso de nitrificación en el reactor.

En la primera etapa experimental, para el N-NO₂, se obtuvo una concentración promedio de 0.027±0.009 mg/L en el influente, 0.173±0.126 mg/L en la zona central y 0.021±0.009 mg/L en el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO₃ fueron de 0.025±0.012 mg/L en el influente, 9.91±2.53 mg/L en la zona central y 10.89±2.77 mg/L en el permeado.

En la segunda etapa experimental, para el N-NO₂, se obtuvo una concentración promedio de 0.022±0.007 mg/L en el influente, 0.155±0.132 mg/L en la zona central y 0.021±0.009 mg/L en el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO₃ fueron de 0.027±0.014 mg/L en el influente, 9.81±2.44 mg/L en la zona central y 11.43±2.90 mg/L en el permeado.

Finalmente, en la tercera etapa experimental se obtuvo una concentración promedio de 0.029±0.008 mg/L en el influente, 0.044±0.015 en la zona central y 0.019±0.007 mg/L en el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO₃ fueron de 0.048±0.012 mg/L en el influente, 7.45±2.48 en la zona central y 9.33±2.71 mg/L en el permeado.

A continuación, en la tabla 5.4, se presentan los valores promedios obtenidos de las concentraciones de N-NO₂ y N-NO₃ y en las figuras 5.8. No se observa una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de los nitritos y nitratos en el efluente del reactor.

Tabla 5.4. Tabla resumen con concentraciones de N-NO₂ y N-NO₃.

Etapas	N-NO ₂			N-NO ₃		
	mg/L			mg/L		
	Influente	Licor mezclado	Permeado	Influente	Licor mezclado	Permeado
Eta 1	0.027±0.009	0.173±0.126	0.021±0.009	0.025±0.012	9.91±2.53	10.89±2.77
Eta 2	0.022±0.007	0.155±0.132	0.015±0.009	0.027±0.014	9.81±2.44	11.43±2.90
Eta 3	0.029±0.008	0.044±0.015	0.019±0.007	0.048±0.012	7.45±2.48	9.33±2.71

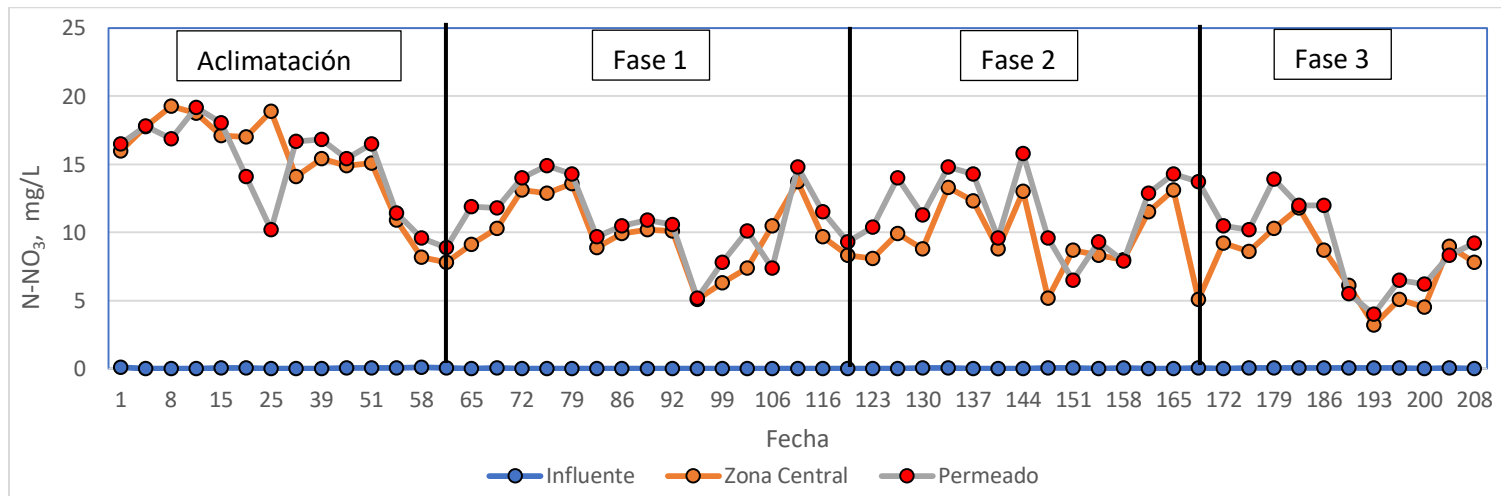
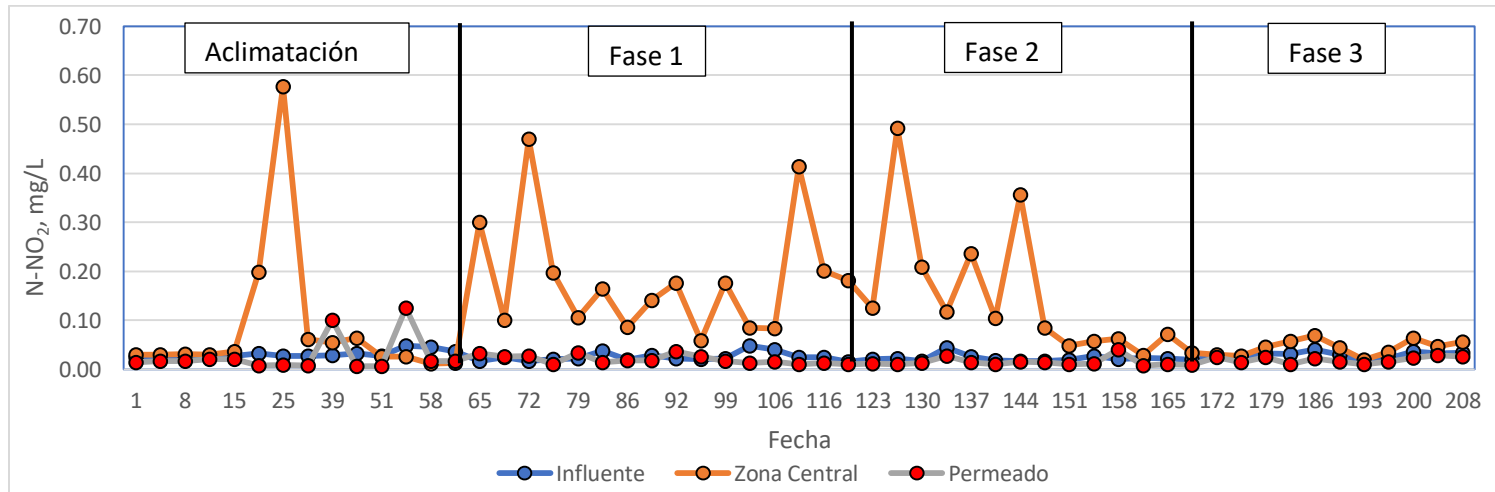


Figura 5.10. Concentraciones de N-NO₂ en las 3 fases experimentales.



Con base en los resultados obtenidos se calculó la tasa de remoción de nitrógeno y la tasa de nitrificación (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Tasas de remoción de N-NH₄ y tasas de nitrificación.

Etapas	Tasa de remoción del N-NH₄, kg N-NH₄·m⁻³·d⁻¹	Tasa de nitrificación, kg N(NO₂+NO₃)·m⁻³·d⁻¹
Etapa 1	0.076±0.010	0.064±0.016
Etapa 2	0.155±0.022	0.116±0.026
Etapa 3	0.091±0.024	0.075±0.026

Como se puede observar en la tabla durante todo el período experimental en el reactor se tenía una alta tasa de nitrificación. La tasa de nitrificación aumentó en la segunda fase experimental, lo cual se puede explicar con la consolidación de la biomasa nitrificante. Durante la tercera fase experimental se mantuvo una tasa de nitrificación similar que la determinada en la segunda fase.

En la Figura 5.11 se presentan las remociones y concentraciones del nitrógeno total. En la Tabla 5.6 se resumen las concentraciones y las remociones del NT.

Tabla 5.6. Tabla resumen con concentraciones y % de remoción del NT.

	NT Influyente, mg/L	NT LM, mg/L	NT Permeado, mg/L	Remoción global del NT, %
Etapa 1	19.13±3.48	10.59±2.64	11.07±2.79	42.35±9.64
Etapa 2	19.55±3.02	10.88±2.53	11.57±2.91	41.48±7.44
Etapa 3	16.73±4.80	8.43±2.79	9.48±3.31	43.92±7.37

Se puede observar que por la alta concentración de nitratos en el efluente la remoción del NT en los reactores es alrededor de 42% y no hubo diferencia estadísticamente significativa en la remoción durante las tres etapas experimentales.

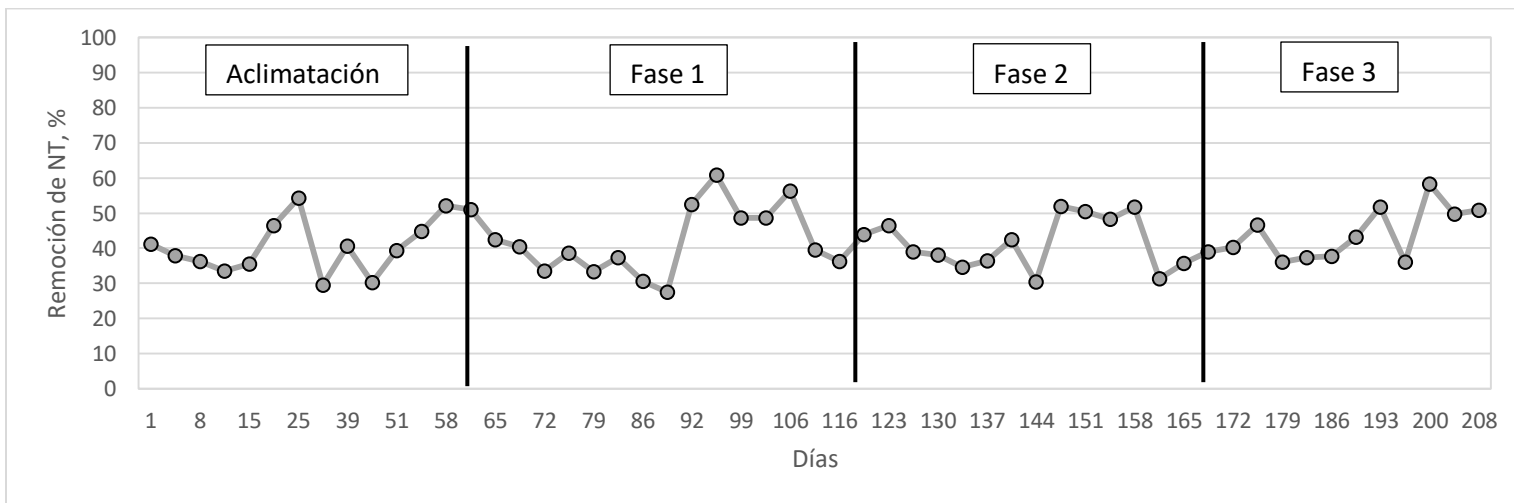
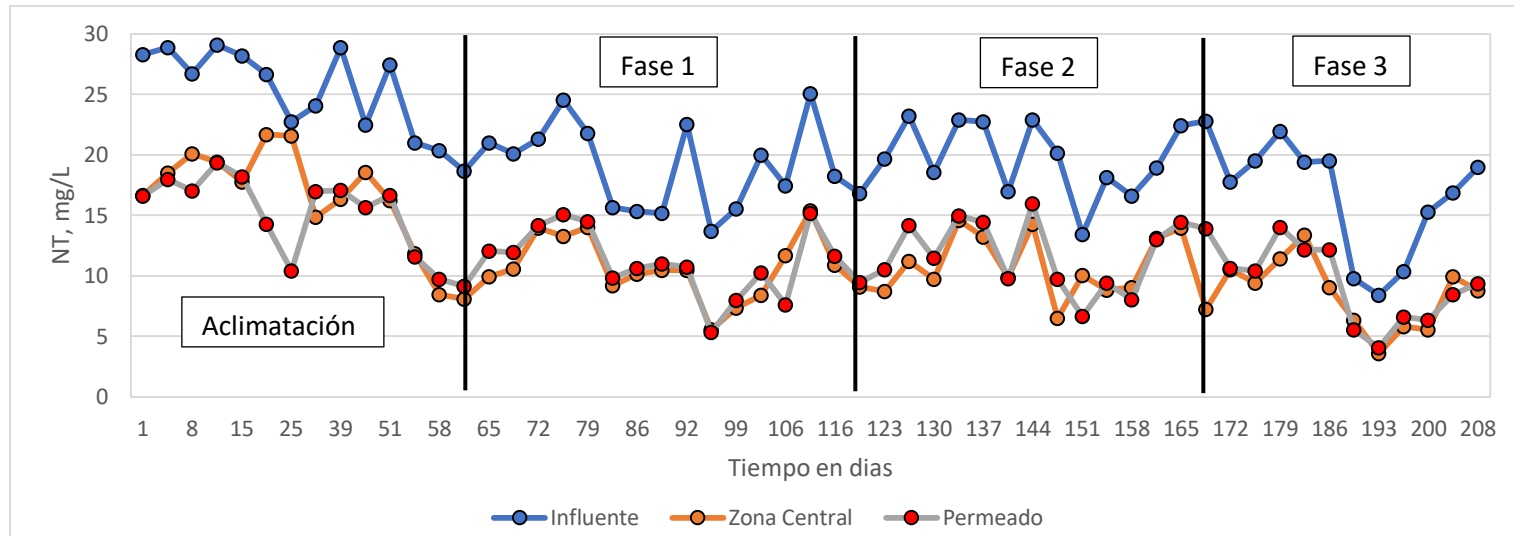


Figura 5.11. Concentraciones y remociones del NT en las 3 fases experimentales.



5.5. Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles

Se dio seguimiento a las concentraciones de SST y SSV en el influente y en el licor mezclado de la zona central donde está sumergida la membrana. En las figuras 5.12 y 5.13 se presentan la gráfica de la concentración de SST y SSV en el influente y en el licor mezclado, respectivamente.

Para la primera fase experimental, se obtuvo un valor promedio de SST de 136.0 ± 47.0 mg/L y 118.5 ± 42.2 mg/L de SSV en el influente. Las concentraciones de ls SST y SSV en el licor mezclado dentro la zona central donde está la membrana expresan la cantidad de biomasa en esta zona. Durante la primera fase para el licor mezclado se obtuvo 1966.1 ± 369.9 mg/L de SST y 1696.9 ± 301.1 mg/L de SSV. En la segunda fase experimental, se obtuvo un valor de SST en el orden de 130.0 ± 38.0 mg/L y $99.0.6 \pm 29.5$ mg/L de SSV en el influente. En el licor mezclado se obtuvo 2043.3 ± 315.3 mg/L de SST y 1758.9 ± 275.0 mg/L de SSV

Finalmente, en la tercera fase experimental, se obtuvo un valor de SST de 143.0 ± 47.5 mg/L y 117.0 ± 44.3 mg/L de SSV en el influente. En el licor mezclado se obtuvo 2058.3 ± 264.0 mg/L de SST y 1802.2 ± 220.8 de SSV.

A continuación, en la tabla 5.7 se presentan una tabla resumen con los valores promedios obtenidos en cada fase experimental. Se observa que mediante las extracciones diarias de biomasa desde la zona central, se logró mantener una concentración alrededor de 2000 mg/L de SST en la zona donde está sumergida la membrana, lo cual favorece la prevención de su ensuciamiento.

Tabla 5.7. Concentraciones promedios en cada fase en el influente y el licor mezclado.

Fase	influente		licor mezclado	
	SST en mg/L	SSV en mg/L	SST en mg/L	SSV en mg/L
Fase 1	136.0 ± 47.0	118.5 ± 42.2	1966.1 ± 369.9	1696.9 ± 301.1
Fase 2	130.0 ± 38.0	$99.0.6 \pm 29.5$	2043.3 ± 315.3	1758.9 ± 275.0
Fase 3	143.0 ± 47.5	117.0 ± 44.3	2058.3 ± 264.0	1802.2 ± 220.8

Para la determinación de la cantidad de la biomasa en la zona empacada se aplicó un procedimiento especial, descrito en la metodología que se realizaba al final de cada fase experimental. La biomas se expresaba en g de ST y de SV (Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Concentraciones de la biomasa en la zona empacada del reactor.

Fase	ST		SV	
	ST en g/m ³	ST en g/m ²	SV en g/m ³	SV en g/m ²
Fase 1	5946	8.49	3457	4.94
Fase 2	7144	10.2	4494	6.42
Fase 3	7936	11.3	4795	6.85

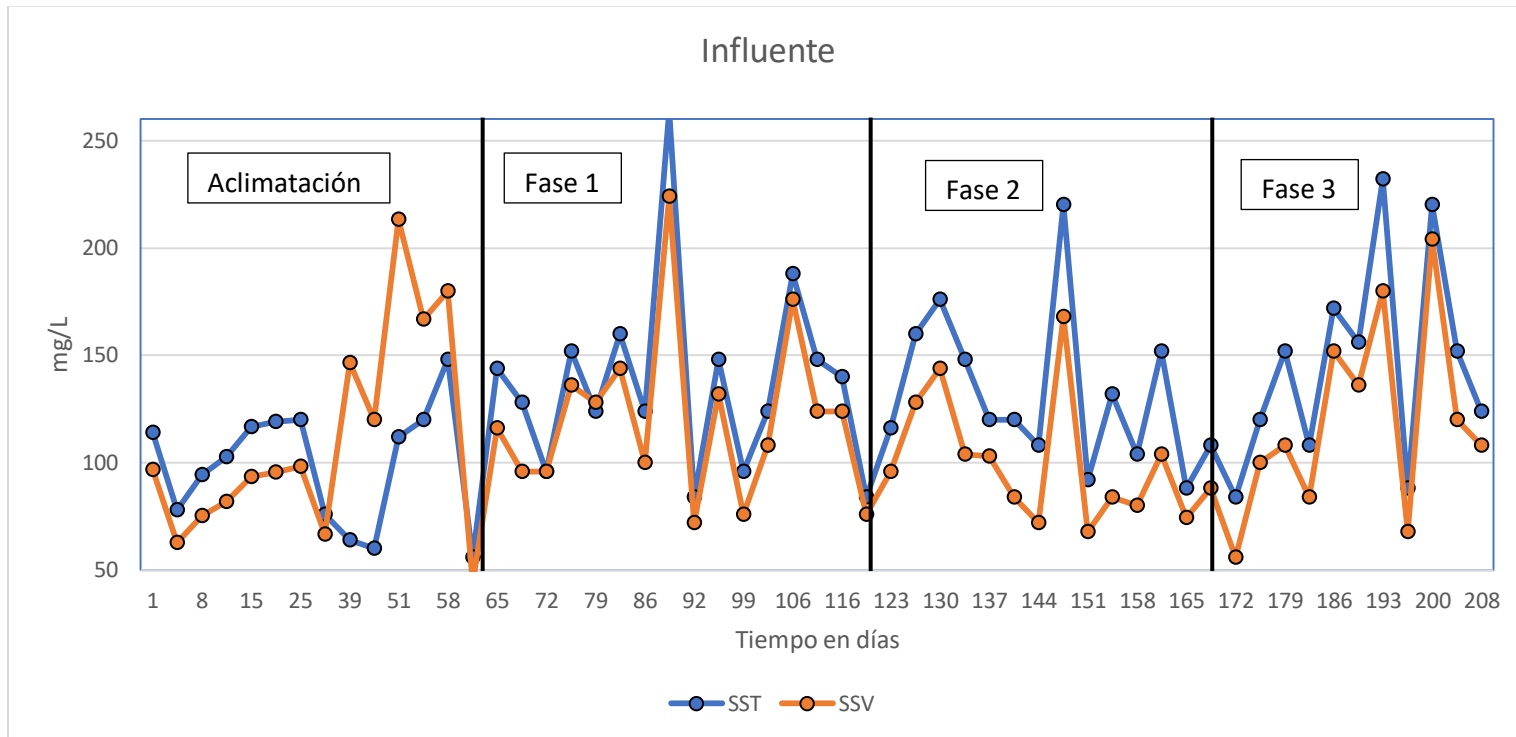


Figura 5.7. Concentraciones de SST y SSV en el influente, durante las 3 fases experimentales.

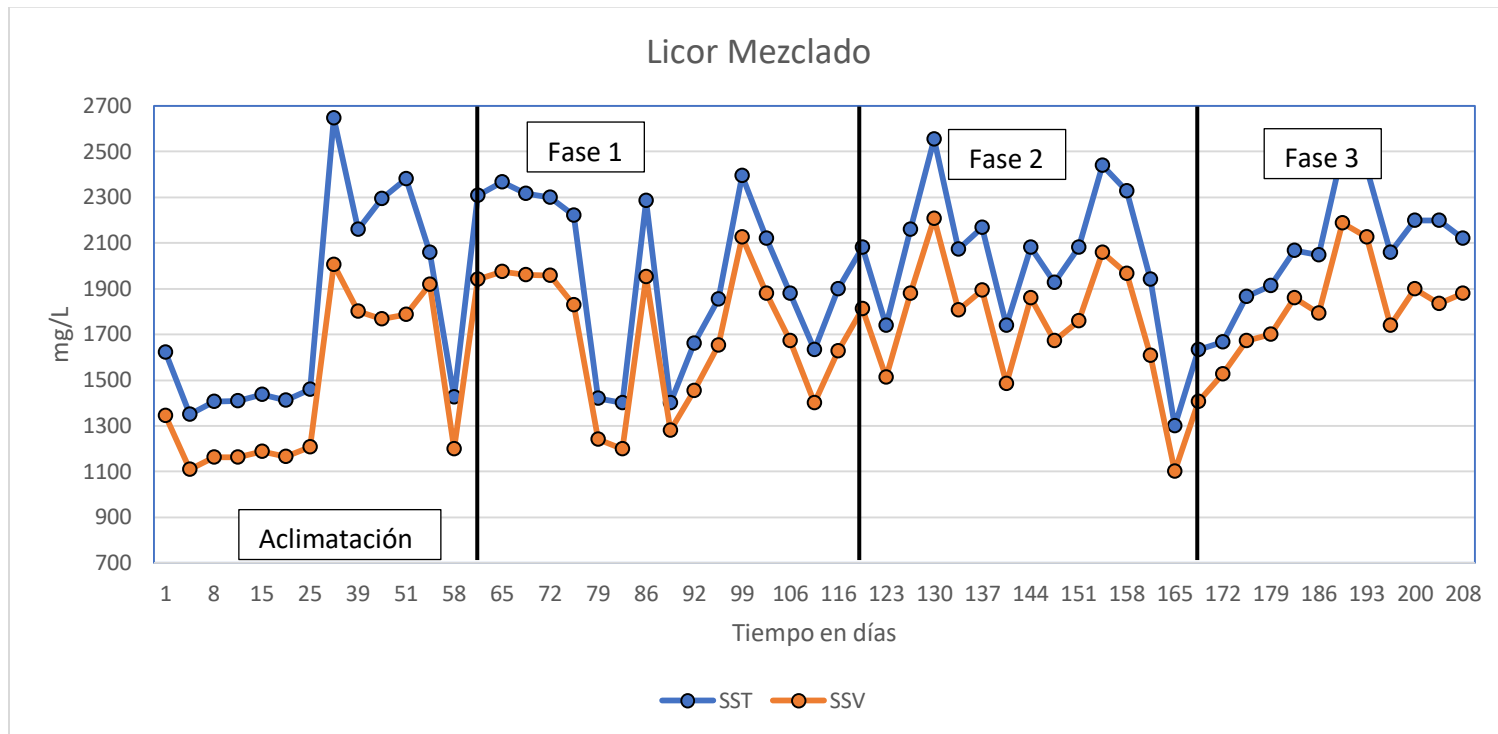


Figura 5.8. Concentraciones de SST y SSV en el licor mezclado, durante las 3 fases experimentales.



5.6. Determinación del tiempo de retención de sólidos en cada fase experimental

Durante cada fase experimental se aplicaban extracciones de una determinada cantidad de biomasa para mantener relativamente baja la concentración de SST y SSV en la zona central. Con base en los datos de los sólidos obtenidos anteriormente se determinó el TRS que se aplicaba en cada fase.

Los resúmenes de los promedios de cada parámetro y el TRS se presentan en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Concentraciones de la biomasa en la zona empacada del reactor.

Fase	Purga	SST extraído	SSV extraído	ST ZE	SV ZE	SST ZM	SSV ZM	SST global	SSV global	TRS ST
	L/d	mg/d	mg/d	mg	mg	mg	mg	mg	mg	d
1	0.48	964.47	831.42	29728	17283	1966	1697	31694	18981	37.0
2	0.75	1566.86	1350.66	35720	224694	2043	1759	37763	24228	29.34
3	0.61	1266.56	1108.47	396794	239753	2058	1802	41738	25777	34.03

Como se puede observar en la fase 1 se obtuvo el mayor TRS, esta fue la fase de mayor TRH y menor carga orgánica. En la fase 2 se obtuvo el menor TRS, esta fue la fase de menor TRH y mayor carga orgánica. En la fase 3 se aplicaron valor intermedios para todos los parámetros.

5.7. Remoción de los compuestos farmacéuticos en los reactores con biomasa inmovilizada

Con respecto a la remoción de los fármacos, en la primera etapa experimental, en el influente se obtuvo una concentración promedio de $5.0 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$ para los tres fármacos evaluados. En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se presenta la variación de las concentraciones de la Fluoxetina, Metoprolol y el Ácido mefenámico. En la Figura 5.17 se presenta la remoción de los tres compuestos. Se observa que los tres compuestos fueron removidos hasta concentraciones menores de $1 \mu\text{g/L}$ y que las remociones obtenidas fueron mayores de 97%, lo cual demuestra claramente la efectividad de la tecnología estudiada para remover compuestos emergentes de origen farmacéuticos. En la Tabla 5.10 se presenta un resumen de las concentraciones promedio obtenidas en el licor mezclado de la zona central y en el permeado. En la Tabla 5.11 se presenta la remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la zona empacada.

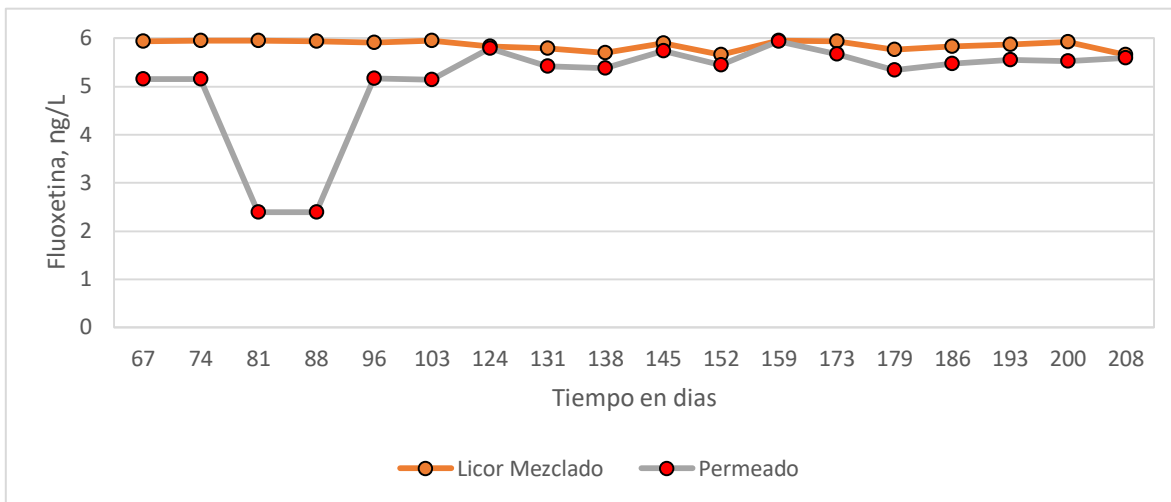


Figura 5.14. Concentraciones de la fluoxetina en el LM y permeado durante las tres fases experimentales.

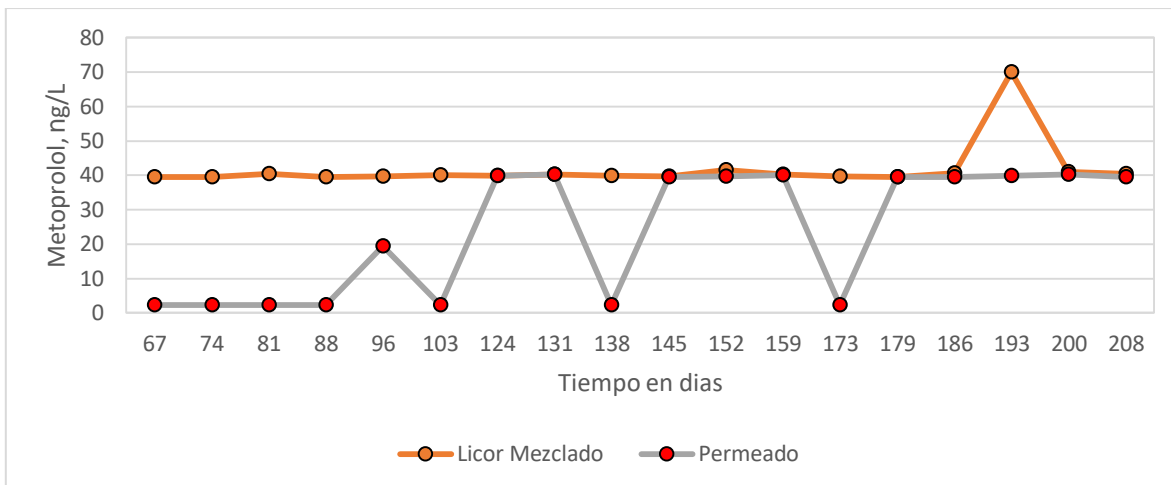


Figura 5.9. Concentraciones del metoprolol en el LM y permeado durante las tres fases experimentales.

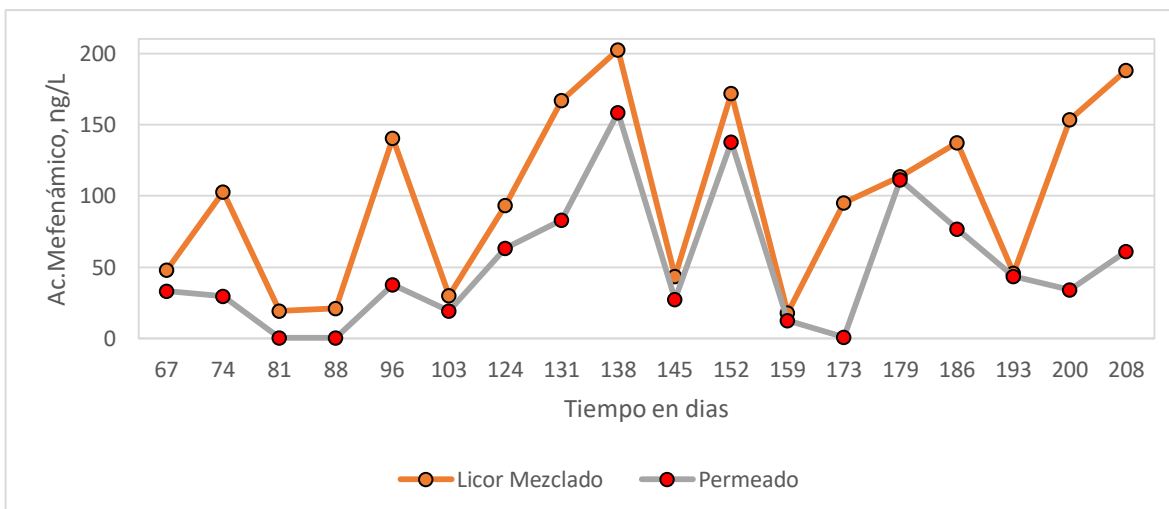


Figura 5.10. Concentraciones del ácido mefenámico en el LM y permeado durante las tres fases experimentales.

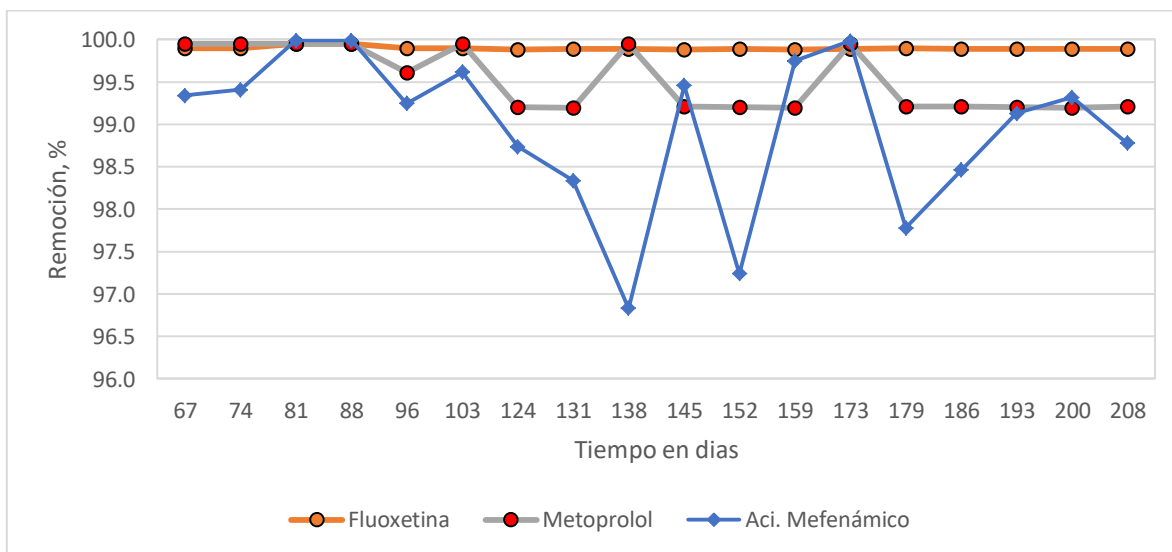


Figura 5.11. Remoción de la fluoxetina, del metoprolol y del ácido mefenámico obtenidos durante las tres fases experimentales.

Tabla 5.10. Concentraciones promedio y porcentajes promedios de remoción de fármacos en la primera fase experimental.

Fase	Concentraciones en el LM, ng/L			Concentraciones en el Permeado, ng/L		
	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	5.94±0.01	39.79±0.42	60.35±50.16	4.24±1.42	5.25±6.97	20.11±16.30
2	5.81±0.11	40.28±0.70	115.99±75.73	5.62±0.23	33.65±15.31	80.42±58.52
3	5.83±0.11	45.20±12.15	122.28±49.40	5.53±0.11	33.50±15.24	54.59±37.86

Tabla 5.11. Remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la zona empacada.

Fase	Remoción global, %			Remoción calculada para la zona empacada, %		
	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	99.915±0.028	99.90±0.14	99.60±0.33	99.881±0.000	99.20±0.01	98.79±1.00
2	99.888±0.005	99.33±0.31	98.39±1.17	99.884±0.002	99.19±0.1	97.68±1.51
3	99.889±0.002	99.33±0.30	98.91±0.76	99.883±0.002	99.10±0.24	97.55±0.99

Los resultados obtenidos indican que la fluoxetina fue el compuesto con mayores remociones, 99.9% en promedio, obteniéndose en el efluente una concentración de 0.005 µg/L en promedio. No hubo diferencia estadísticamente significativa entre los promedios obtenidos en las tres fases experimentales. Metoprolol fue más difícil de degradar, a pesar de que las remociones que se lograron fueron de 99.4% en promedio. La mayor remoción, de 99.90%, se obtuvo durante la primera fase experimental (mayores TRH y TRS y menor carga orgánica). Las concentraciones de Metoprolol obtenidos en el efluente fueron de 0.005 µg/L durante la fase 1 y de 0.034 µg/L durante las fases 2 y 3. El compuesto más difícil de degradar fue el Ácido Mefenámico. Igual que en el caso de Metoprolol, la mayor remoción, de 99.60%, se obtuvo en la Fase 1 (mayores TRH y TRS y menor carga orgánica). Las concentraciones promedio de Ácido Mefenámico obtenidos en el efluente fueron de 0.020 µg/L durante la fase 1 y de 0.080 y 0.054 µg/L durante las fases 2 y 3 respectivamente.

Contenido de los compuestos emergentes en la biomasa

Al final de cada fase experimental se tomaron muestras de la biomasa de la zona empacada y de la zona central donde está sumergida la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 5.12. Se observan muy bajos contenidos, entre 0.04 y 0.30 µg/g.

Tabla 5.12. Contenido de los fármacos en la zona empacada y en la zona donde está sumergida la membrana.

Fase	Zona empacada, en µg/g			Zona donde está sumergida la membrana, en µg/g		
	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	0.12666518	0.05801539	0.25624452	0.10945673	0.04267931	0.1212749
2	0.21703536	0.07122896	0.18403536	0.12790545	0.05484234	0.08625621
3	0.12874857	0.09946257	0.5027775	0.12151529	0.08467081	0.30919519



Con base en estos resultados se realizó un balance de masa para determinar la aportación del proceso de sorción y la biodegradación en la remoción de los tres fármacos (Tabla 5.13 y 5.14).

Tabla 5.13. Aportación de la sorción en la remoción de los tres fármacos

Fase	Sorción, porcentaje fe la remoción		
	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	0.228±0.041	0.165±0.138	0.617±0.337
2	0.318±0.046	0.749±0.308	1.768±1.156
3	0.245±0.012	0.768±0.310	1.515±0.762

Tabla 5.14. Aportación de la biodegradación en la remoción de los tres fármacos

Fase	Biodegradación, porcentaje fe la remoción		
	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	99.77±0.04	99.84±0.14	99.38±0.34
2	99.68±0.05	99.25±0.31	98.23±1.16
3	99.75±0.01	99.23±0.31	98.48±0.76

Se observa que la remoción de los compuestos farmacéuticos se removieron básicamente por degradación (más de 99% en el caso de la fluoxetina y el metoprolol y más de 98% en el caso del ácido mefenámico). La aportación del proceso de sorción en la remoción fue de solo 1-1.5%.

5.8. Evaluación del prototipo de reactor biológico integral compuesto de una zona central con biomasa inmovilizada, una zona periférica de sedimentación y una de acumulación de lodos aplicando recirculación del efluente

En la Fig. 5.18 se presenta el seguimiento de la materia orgánica, medida como DQO durante los 120 días del período de evaluación del prototipo de reactor biológico integral compuesto de una zona central con biomasa inmovilizada, una zona periférica de sedimentación y una de acumulación de lodos, el cual se operó con un caudal de 0.5 ± 0.1 L/s aplicando 100% de recirculación del efluente. La DQO promedio para para los 120 d de período de operación fue de 298.41 ± 61.66 mg/L. Cabe mencionar que el reactor fue empacado y su operación inició alimentando agua residual, sin una inoculación especial, por lo cual se requería de un período de desarrollo de la biomasa inmovilizada en el empaque. Se observa que en 1 mes de operación se alcanzó una remoción de DQO de 87%. Luego la remoción siguió creciendo y al día 60 desde el arranque se alcanzó una remoción de 95%, después de lo cual no hubo mucha variación y empezó el período de evaluación (días 60-120). La remoción promedio durante la evaluación fue de $95.92 \pm 0.91\%$. Durante este período la DQO en el influente fue de 313.60 ± 47.66 mg/L y en el efluente de 12.52 ± 2.18 mg/L.

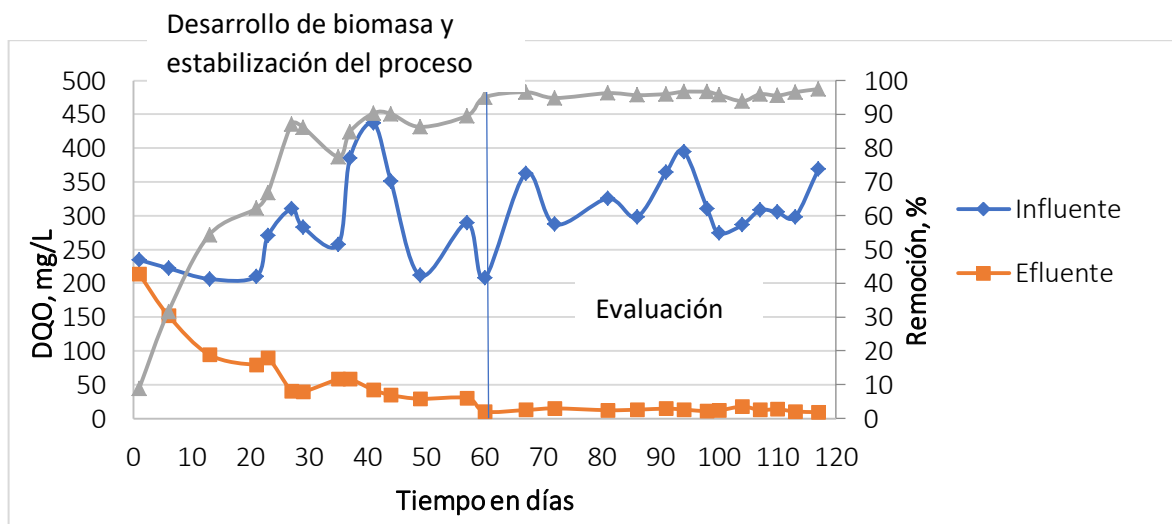


Figura 5.12. Contenido y remoción de la materia orgánica medida como DQO.

En la Fig. 5.19 y 5.20 se presentan las concentraciones y las remociones de los SST y SSV respectivamente. Los SST y los SSV promedio para los 120 d de operación fueron de 291.6 ± 167.5 mg/L y 211.2 ± 120.3 mg/L respectivamente. Durante los primeros 44 días se presentaron variaciones grandes de las concentraciones y de las remociones de los sólidos, después de lo cual las variaciones disminuyeron y al

día 60 después del arranque los SST alcanzaron concentraciones de 30 mg/L. Para el período de evaluación (días 60-129 después del arranque) las remociones promedio de los SST y los SSV fueron de $86.07 \pm 4.29\%$ y $83.29 \pm 5.91\%$. Las concentraciones promedio de los SST y SSV en el influente durante la evaluación fueron de 225.4 ± 65.6 mg/L y 164.0 ± 65.0 mg/L respectivamente y los en el efluente fueron de 29.07 ± 2.49 mg/ y 24.77 ± 4.54 mg/L respectivamente.

En la Fig.5.21 se presentan las concentraciones y las remociones del N-NH₄. La concentración del N-NH₄ promedio para para los 120 d de período de operación fue de 12.4 ± 3.6 mg/L. Se observa que el día 25 desde el arranque la concentración bajó a 0.5 mg/L, después de lo cual se mantuvo baja durante toda la evaluación. Durante el período de evaluación (días 60-120) se determinaron remociones de N-NH₄ promedio de $95.73 \pm 2.21\%$. Durante este período la concentración promedio del N-NH₄ en el influente fue de 12.8 ± 3.7 mg/L y en el efluente fue de 0.55 ± 0.30 mg/L.

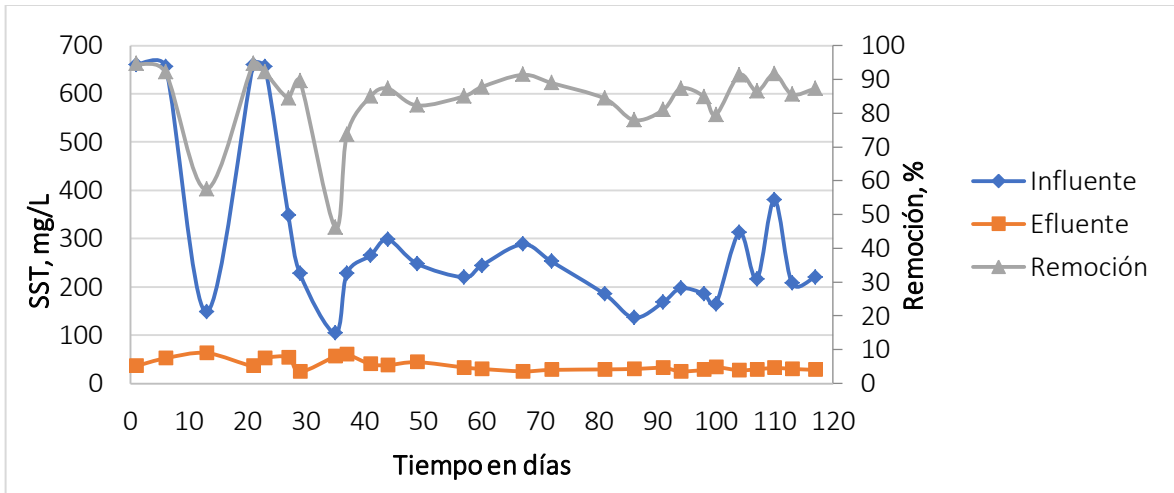


Figura 5.13. Concentración y remoción de SST.

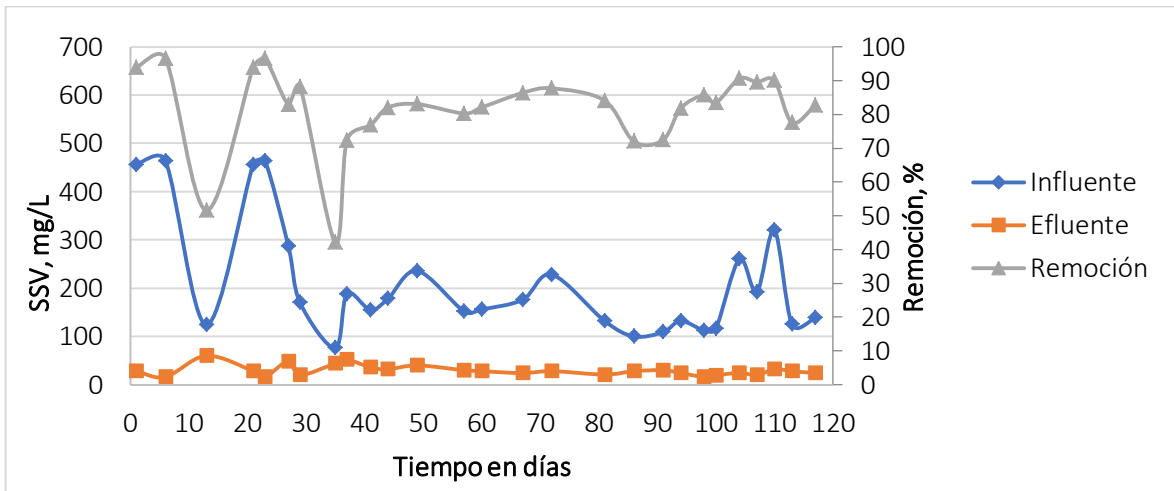


Figura 5.14. Concentración y remoción de SSV.

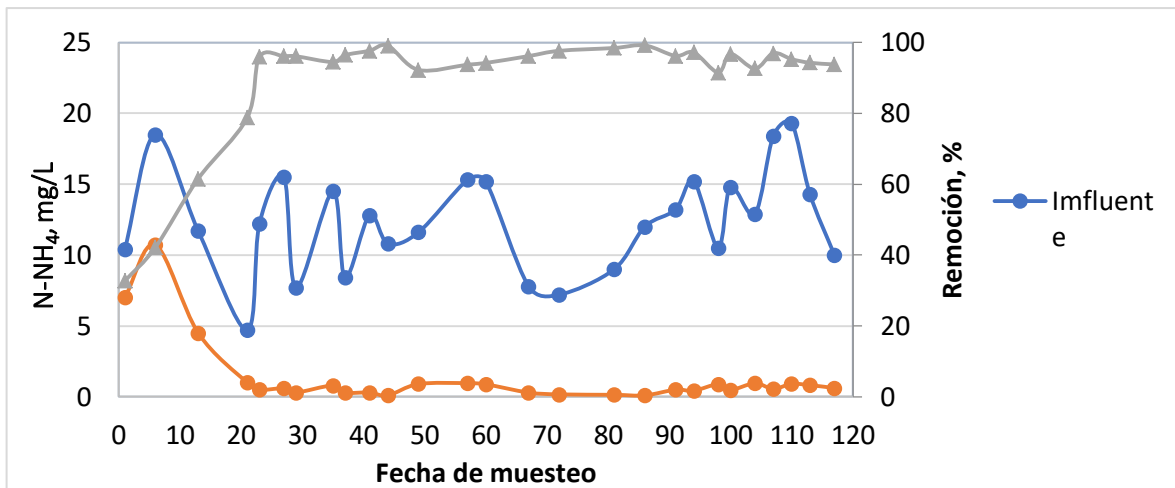


Figura 5.15. Concentración y remoción de N-NH₄.

El seguimiento de los nitritos y nitratos generados en el proceso de nitrificación en el efluente del reactor se ilustra en la Fig. 5.22. Se observa que los nitratos aumentaron después del día 60 cuando se decidió empezar el período de evaluación. Durante el período de evaluación (días 60-120) se determinaron concentraciones promedio de nitritos de 0.28 ± 0.16 mg/L y de 5.84 ± 1.66 mg/L para los nitratos.

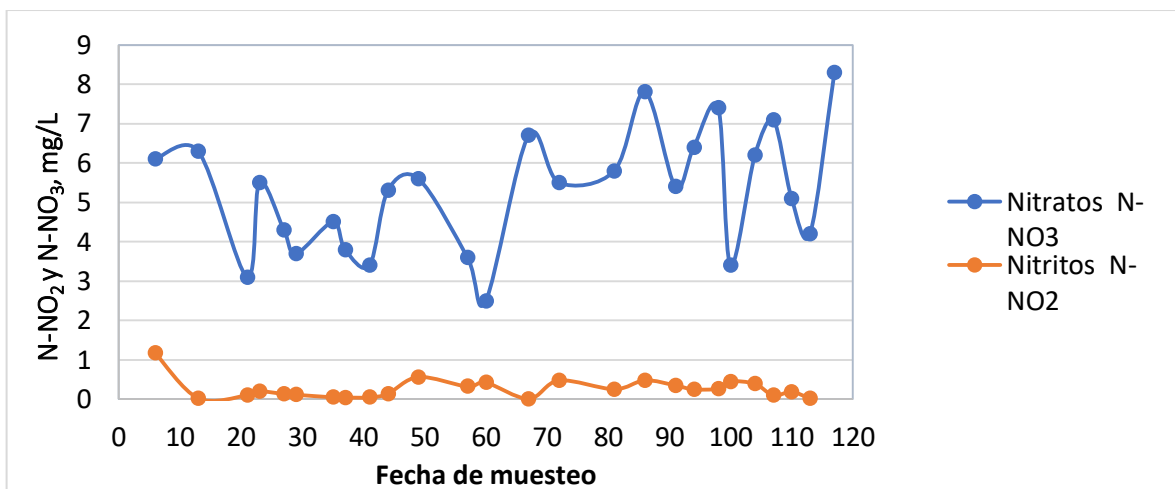


Figura 5.16. Concentración de N-NO₂ y N-NO₃.

En la Fig.5.23 se presenta la variación del oxígeno disuelto en el reactor. Esta concentración promedio del OD fue de 6.81 ± 0.61 mg/L durante el período de la operación del reactor.

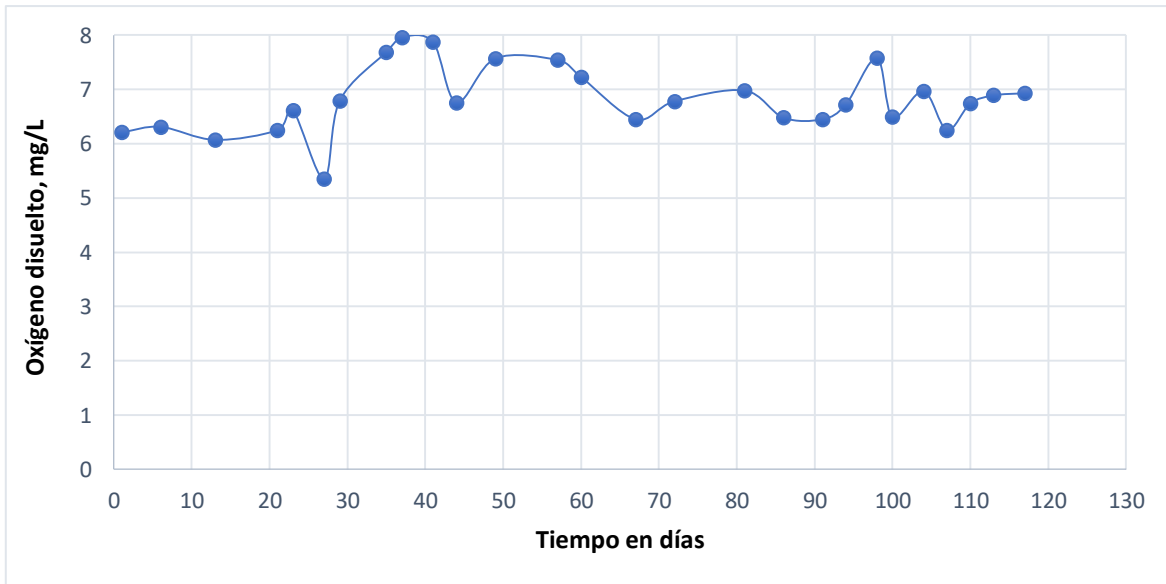


Figura 5.17. Concentración de oxígeno disuelto.

Adicionalmente se dio seguimiento a la temperatura en el reactor. En la Fig.5.24 se presenta su variación durante el período de la operación del reactor. La temperatura promedio fue de 25.82 ± 0.45 °C. En la Fig.5.25 se presenta la variación del pH en el reactor durante el período de la operación del reactor. El valor promedio fue de 7.40 ± 0.55 mg/L. Los valores de estos parámetros indican que había condiciones adecuadas para el funcionamiento estable del proceso biológico.

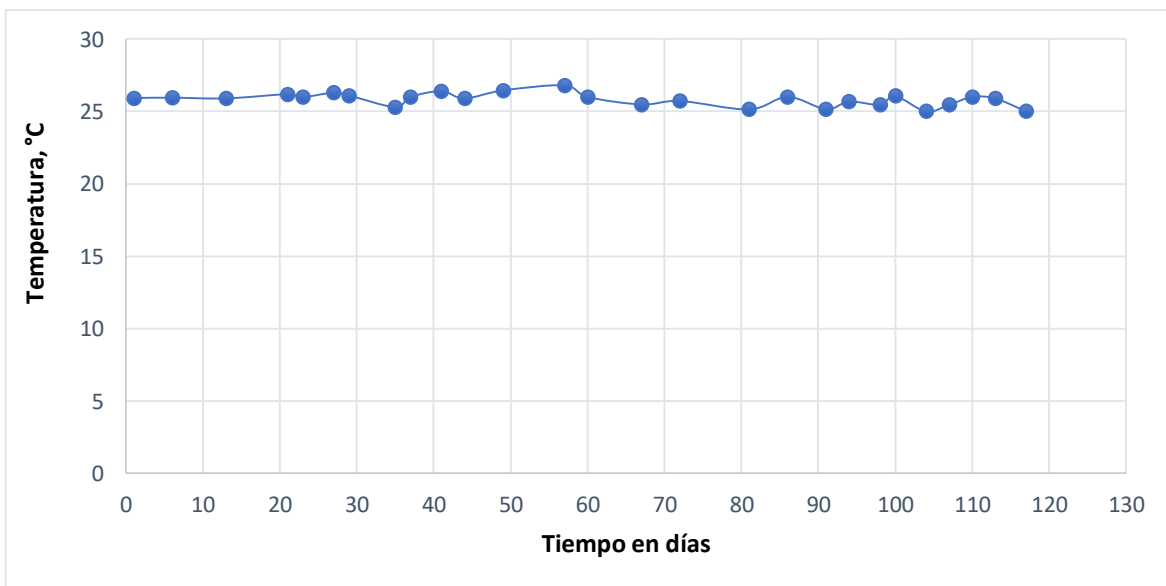


Figura 5.18. Variación de la temperatura.

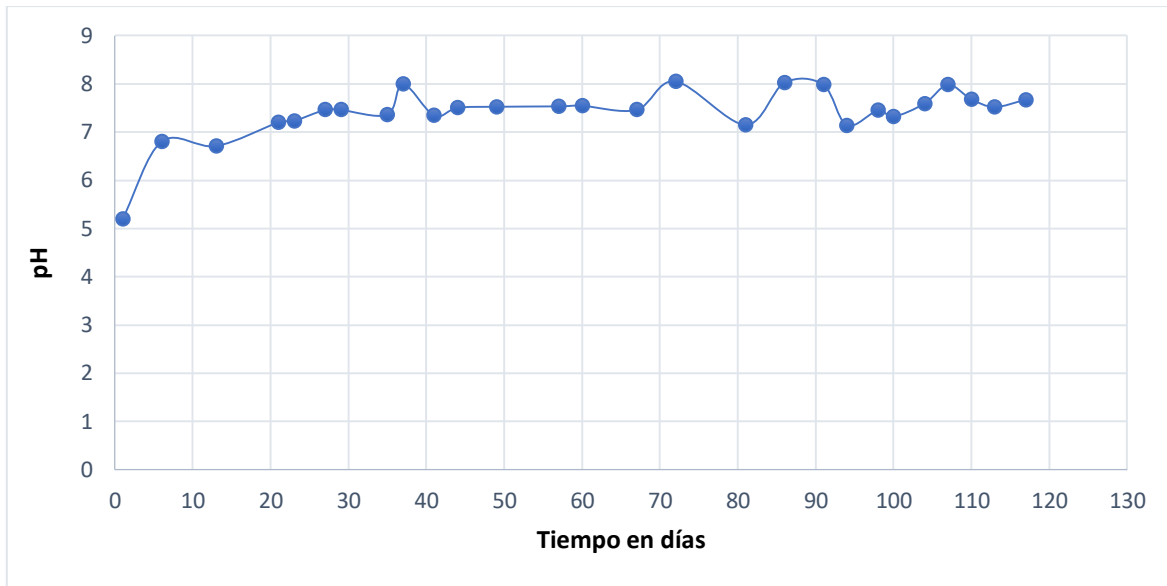


Figura 5.19. Variación del pH.



6. Conclusiones

La evaluación del desempeño de dos configuraciones de biorreactores con biomasa inmovilizada y membrana sumergida indicó la posibilidad de remover simultáneamente sólidos suspendidos, materia orgánica, nitrógeno y compuestos emergentes. El biorreactor aerobio cilíndrico con biomasa inmovilizada en la zona periférica empacada con cubos de poliuretano y con membranas sumergidas en la zona central mostró una remoción de DQO y N-NH₄ en 4% mejor que la otra configuración, con zona empacada inferior y membrana sumergida en la zona superior del reactor. El resto de los resultados fueron similares.

El reactor con zona periférica empacada membranas sumergidas en la zona central permitió remover la materia orgánica al 98.86±2.83%, con una DQO en el efluente de 4.36±8.89 mg/L, operando con un TRH en la zona empacada de 2.3 h, TRS de 29.3 d y carga orgánica de 3.95 kg m⁻³ d⁻¹. La mayor remoción de materia orgánica se logra en la zona empacada (de 75.76±7.30%), mientras que en la zona central la remoción es de solo 23.11±6.76%). Las remociones en el resto de las fases experimentales fueron muy ligeramente menores, de lo cual se puede concluir que la remoción de materia orgánica es alta en todo el intervalo de TRH (2.3-4.0h), de TRS (de 29-37d) y carga orgánica (de 2.4-4.0 95 kg m⁻³ d⁻¹).

La remoción del N-NH₄ más alta (de 99.13±0.18%) se obtuvo también operando con un TRH en la zona empacada de 2.3 h, TRS de 29.3 d y carga orgánica de 3.95 kg m⁻³ d⁻¹. La concentración del N-NH₄ en el permeado fue de 0.13±0.03 mg/L. La mayor remoción de materia orgánica se logra en la zona empacada (de 94.28±2.61%), mientras que en la zona central la remoción es de solo 4.9±2.60%). Las remociones en el resto de las fases experimentales fueron muy ligeramente menores. Como resultado del proceso de nitrificación, en los efluentes se forman nitratos en concentraciones entre 7 y 13 mg/L. La tasa de nitrificación en el reactor fue alta, la mayor tasa, de 0.116±0.026 kg N(NO₂+NO₃)-m⁻³-d⁻¹, se presentó operando con un TRH en la zona empacada de 2.3 h, TRS de 29.3 d y carga orgánica de 3.95 kg m⁻³ d⁻¹.

La remoción del NT más alta (de 43.92±7.3%) se obtuvo en la última fase experimental, cuando se operó con un TRH en la zona empacada de 2.9 h, TRS de 34 d y carga orgánica de 3.13 kg m⁻³ d⁻¹.

La cantidad de la biomasa en la zona empacada del reactor fue determinada de 8.49, 10.2 y 11.3 gST/m² al final de las fases 1, 2 y 3 respectivamente cuando se operó con TRH en la zona empacada de 4.00, 2.31 y 2.93 h respectivamente y



cargas orgánicas de 2.40, 3.95 y 3.13 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹, respectivamente y TRS de 37.03, 29.34 y 34.03 d respectivamente. La menor cantidad de biomasa se obtuvo con la menor carga orgánica y el mayor TRS, después con el aumento de la carga y la disminución del TRS, la biomasa aumentó. La concentración de la biomasa suspendida en la zona central donde están sumergidas las membranas fue de 1966.1±369.9, 2043.3±315.3 y 2058.3±264.0 mg/L durante las fases 1, 2 y 3 respectivamente. Mediante las extracciones diarias de biomasa desde la zona central, se logró mantener una concentración alrededor de 2000 mg/L de SST en la zona donde está sumergida la membrana, lo cual favorece la prevención de su ensuciamiento.

Adicionalmente se estudió la remoción de compuestos emergentes seleccionando como modelo los compuestos farmacéuticos fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico. Para la fluoxetina la mayor remoción, de 99.915±0.028%, se determinó en la primera fase de operación, la fase con el mayor TRS y TRH y menor carga orgánica y con la mayor tasa de nitrificación. Para la fluoxetina no hubo una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados obtenidos en las tres fases experimentales. Para el metoprolol la mayor remoción, de 99.90 ±0.14% se determinó también durante la primera fase, en el resto de las fases la remoción fue en un 0.6% menor. La mayor remoción del ácido mefenámico se determinó también durante la primera fase experimental, de 99.60±0.33%. En el resto de las fases la remoción fue en un 0.8% menor. La disminución de los TRS y TRH, el aumento de la carga orgánica y la disminución de la tasa de nitrificación conducen a la disminución de la remoción de los compuestos farmacéuticos en estudio.

Los resultados obtenidos indican que la fluoxetina fue el compuesto con mayores remociones, obteniéndose en el efluente una concentración de 0.004 µg/L en promedio durante la primera fase experimental y de 0.006 µg/L durante las fases 2 y 3. No hubo una diferencia estadísticamente significativa entre los promedios obtenidos en las tres fases experimentales. Metoprolol fue más difícil de degradar, a pesar de que las remociones que se lograron fueron altas y las concentraciones de metoprolol obtenidos en el efluente fueron de 0.005 µg/L durante la fase 1 y de 0.034 µg/L durante las fases 2 y 3. El compuesto más difícil de degradar fue el ácido mefenámico. Igual que en el caso de metoprolol, la mayor remoción, de 99.60%, se obtuvo en la Fase 1 (mayores TRH y TRS y menor carga orgánica). Las concentraciones promedio de ácido mefenámico obtenidos en el efluente fueron de 0.020 µg/L durante la fase 1 y de 0.080 y 0.054 µg/L durante las fases 2 y 3 respectivamente. Igual que en el caso de la materia orgánica, la mayor remoción de los compuestos emergentes se obtuvo en la zona empacada.

El contenido de fluoxetina en la biomasa en la zona empacada fue de 0.13-0.21 µg/g; Menores concentraciones se encontraron para el metoprolol, de 0.06-0.10



$\mu\text{g/g}$ y las más grandes para el ácido mefenámico, de 0.18-0.26 $\mu\text{g/g}$. No se encontró una relación entre las concentraciones de los fármacos en la biomasa y las diferentes cargas orgánicas. El contenido de los compuestos farmacéuticos en la biomasa suspendida de la zona central fue ligeramente menor que la determinada en la biomasa inmovilizada.

Los resultados del balance de masa de los compuestos farmacéuticos en el reactor permiten concluir que su remoción se atribuye básicamente a la biodegradación (más de 99% en el caso de la fluoxetina y el metoprolol y más de 98% en el caso del ácido mefenámico). La aportación del proceso de sorción en la remoción fue de solo 1-1.5%.

Las pruebas abióticas con la membrana sumergida demostraron que al operar el reactor con agua sin interferencias (potable) se pueden obtener permeados mayores de 4.6 L/h sin problema alguno. Al realizar la misma prueba con agua residual con SST de 2000 mg/L, se encontró que los permeados de operación más altos para mantener condiciones subcríticas son de 2.5 L/h.

Al manejar el permeado máximo de operación de 2.3 L/h, según las pruebas realizadas, fue necesario hacer limpiezas físicas de la membrana con mayor frecuencia (cada 2 días) con respecto al permeado mínimo de 1.2 L/h en el cual se hicieron limpiezas físicas una vez por semana.

La evaluación del prototipo del biorreactor integral, con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano y con una zona periférica de sedimentación, se realizó a escala real, instalándolo en la PTAR del Texcal, Morelos. Se operó con un caudal que variaba entre 0.5 y 0.8 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ y con recirculación del efluente durante 117 d. Se logró una remoción de SST de $86\pm 4\%$ en promedio durante el período de evaluación con concentraciones promedio de 29 ± 2 mg/L en el efluente. La remoción promedio de DQO fue de $96\pm 1\%$ con valores promedio en el efluente de 12 ± 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El nitrógeno amoniacal se removió al $96\pm 2\%$ en promedio, siendo las concentraciones promedio de 0.6 ± 0.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



7. Bibliografía

- Abdel, B., Jameel, R., & Jameel, N. (Julio de 2017). Adsorption of mefenamic acid from water by bentonite poly urea formaldehyde composite adsorbent. *Journal Engineering*, 23(7), 51-73.
- Alder, A., Bruchet, A., Carballa, M., Clara, M., Joss, A., Löffler, D., . . . Ternes, T. (2006). Consumption and occurrence. En T. Ternes, & A. Joss, *Human pharmaceuticals and hormones and fragances. The challenge of micropollutants in urban water managment* (Primera ed., pág. 456). Londres: IWA Publishing.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 278(1), 506-513.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>.
- Bahera, K., Kim, H., Oh, J.-E., & Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4351-4360.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>.
- Belli, J., Coral, L., Lobo, M. D., & Lapolli, F. (2014). otal nitrogen removal in membrane sequencing batch bioreactor treating domestic wastewater. *Acta Scientiarum*, 36(2), 221-227.
doi:10.4025/actascitechnol.v36i2.17326
- Brooks, B., & Hugget, D. (2012). *Human phamarceuticals in the environment. Current and future perspectives* (Primera ed.). Texas, Estados Unidos de América: Springer.
- Calvo, F., Isac, J., & Dobado, J. (2018). Therapeutic classes of PCs in the enviroment. En F. Calvo, J. Isac, & J. Dobado, *Emerging pollutants: origing, structure and properties* (Primera ed., págs. 103-146). Weinheim, Alemania: WILEY-VCH.
- Carson, R. (1962). *Siletn spring*. Boston: Houghton Mifflin Company.
- Cornel, P., & Krause, S. (2008). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. En N. Li, A. Fane, W. Winston, & T. Matsura, *Membrane technology and applications*. Nueva Jersey, Estados Unidos: WILEY. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470276280.ch9>
- Defrance, L., & M., J. (1999). Comparison between filtration at fixed transmebrane pressure and fixed flux: aplication to a membrane bio-reactor used or wastewater treatment. *Jourbal of Membarne Scince*(152), 203-210.
- Douglas, S., & Jeffrey, C. (2002). Estimation of distribución coefficients from the partition coefficient and pKa. *Pharmaceutical Technology*, 30-40.
- Fan, F., Zhou, H., & Husain, H. (2005). Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. *Water Research*, 40(2), 205-212.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.037>.



- Fernández, E., Gomes, I., Aga, D., Omil, F., Lema, J., & Carballa, M. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitratation and heterotrophic conditions. *Science of The Total Environment*, 541(1), 1439-1447. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.010>.
- Fernández, E., Omil, E., Lema, J., & Carballa, M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*, 46(16), 5434-5444. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.037>
- Field, R., Wu, D., Howell, J., & Gupta, B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100(3), 259-272. doi:[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z)
- Flores, Y. (2017). Remoción de compuestos farmacéuticos en reactores con biomasa inmovilizada (tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México.
- Flores, Y., & Mijaylova, P. (2017). Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors. *Journal of Environmental Management*(192), 243-253.
- Forrez, I., Carballa, M., & Verstraete, N. (2011). Biodegradation of Micropollutants and Prospects for Water and Wastewater Biotreatment. *Comprehensive Biotechnology*, 6, 485-494.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Darío, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+Limpia*, 7(2), 52-72.
- Guo, W., Ngo, N., Dharmawan, F., & Plamer, C. (2010). Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresource Technology*(101), 1435-1439.
- Hai, F., Yamamoto, K., & Lee, C.-H. (2014). *Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse*. Londres, Inglaterra: IWA Publishing.
- Hammer, M., Tettenborn, F., Behrendt, J., Gulyas, H., & Otterpohl, R. (2005). Pharmaceutical residues: Database assessment of occurrence in the environment and. *IWA*.
- Jegatheesan, V., & Visvanathan, C. (2014). Process fundamentals: from conventional biological wastewater treatment to MBR. En F. Hai, K. Yamamoto, & C.-H. Lee, *Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse* (págs. 43-48). Londres, Inglaterra: IWA Publishing.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes, R., Ventura, F., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 45(3), 1165-1176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>.
- Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2012). Pharmaceuticals in drinking water. En D. Barceló, & A. Kostianoy, *Emerging organic contaminants and human health* (Vol. 20, pág. 466). Girona, España: Springer. doi:10.1007/978-3-642-28132-7



- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P., & Siegrist, H. (2004). Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. *Environmental science & technology*, 38(11), 3047-3055.
- Judd, S. (2006). *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater*. (primera, Ed.) San Diego, California: ELSEVIER.
- Kennedy, M., Kamanyi, J., Salinas, S., Lee, N., Schippers, J., & Amy, G. (2008). Water treatment by microfiltration and ultrafiltration. En N. Li, A. Fane, W. Winston, & T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications* (Primera ed., págs. 131-165). New Jersey, Estados Unidos de America: Includes Index.
- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alaei, M., & Smyth, S. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant. *Water Science Technology*, 69(11), 2221-2229. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2014.145>
- Ladewig, B., & Nadhim, M. (2017). *Fundamentals of membrane bioreactors: materials, systems and membrane fouling*. Singapur: Springer. doi:10.1007/978-981-10-2014-8
- Lambropoulou, D., & Nollet, L. (2014). *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment: analysis, occurrence, effects and risks* (primera ed.). Reino Unido: WILEY.
- Langenhoff, A., Inderfurth, N., Veuskens, T., Schraa, G., Blokland, M., ujava-Roeleveld, K., & Rijnaarts, H. (2013). Microbial Removal of the Pharmaceutical Compounds Ibuprofen and Diclofenac from Wastewater. *BioMed Research International*, 49(10), 1-10. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2013/325806>
- Le-Clech, P., Jefferson, J., & Judd, S. (2003). Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of membrane science*, 218(1-2), 117-129. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00164-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00164-9)
- Li, H., Yang, M., Zhang, Y. T., & Kamagata, Y. (2005). Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention. *Journal of Biotechnology*, 123(1), 60-70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.10.001>
- Li, N., Fane, A., Winston, W., & Matsura, T. (2008). *Membrane technology and applications*. Nueva Jersey, Estados Unidos: WILEY.
- Lim, J., Seng, C., Lim, O., Ng, S., & Sujari. (2011). Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. *Bioresource Technology*(102), 9876-9883.
- Luo, Y. (2014). *A sponge-based Moving Bed Bioreactor for Micropollutant Removal from Municipal Wastewater. (tesis de maestría)*. Universidad de Tecnología, Sydney (Facultad de Ingeniería y Tecnología de la información), Sydney.



- Mandarić, L., Celic, M. M., & Petrović, M. (2016). Introduction on emerging contaminants in rivers and their environmental risk. En M. Petrović, S. Sabater, A. Elosegi, & D. Barceló, *Emerging Contaminants in River Ecosystems: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions* (Vol. 46, pág. 219). Suiza, Suiza: Springer. doi:10.1007/978-3-319-29376-9
- Metcalf, & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (Cuarta ed.). Nueva York: Mc Graw Hill.
- Mijajlova, P., Moeller, G., Bustos, C., Garzón, M., & Hornelas, Y. (2008). Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment. *Water Science & Technology*(58), 29-36.
- Molina-Muñoz, M., Poyatos, J., Sánchez, M., E. Hontoria, G. J., & Rodelas, B. (2009). Microbial community structure and dynamics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor aerobically treating domestic wastewater under real operation conditions. *Science of The Total Environment*, 407(13), 3994-4003.
doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.024
- Monteiro, C., & Boxall, B. (2010). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. En D. Whitacre, *Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment* (Primera ed., págs. 53-154). New York, Estados Unidos de América: Springer.
- Patiño, Y., Eva, D., & Ordoñez, S. (24 de Febrero de 2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 20.
- Peake, B., Braund, R., Alfred, T., & Tremblay, L. (2015). Degradation of pharmaceuticals in wastewater. En *The life-cycle of pharmaceuticals in the environment* (Primera ed., pág. 224). Sawston, Inglaterra: Elsevier.
- Quan, F., Yuxiao, W., Tianmin, W., Hao, Z., Libing, C., Chong, Z., . . . Xin-Hui, X. (2012). Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. *Bioresource Technology*, 201-207.
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., & Barceló, D. (2008). Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. En M. Petrović, & D. Barceló, *Emerging contaminants from industrial and municipal waste* (Primera ed., Vol. 5, págs. 37-101). Berlín, Alemania: Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-79210-9
- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831-841.
doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043.
- Rodríguez, S., Huerta, B., & Barceló, D. (2016). Bioaccumulation of emerging contaminants in aquatic biota: patterns of pharmaceuticals in mediterranean river networks. En M. Petrović, S. Sabater, A. Elosegi, & D. Barceló, *Emerging Contaminants in River Ecosystems: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions* (Vol. 46). Suiza, Suiza: Springer. doi:10.1007/978-3-319-29376-9



- Samaras, V., Stasinakis, A., Mamais, D., Thomaidis, N., & Lekkas, T. (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 259-267. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.039>.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(15), 7. doi:0.1186/1752-153X-8-15
- Silva, A., Oehmen, G., Ferreira, M., Nieuwenhuijzen, A., & Crespo, T. (2012). Microbial population analysis of nutrient removal-related organisms in membrane bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 2171-2180. doi:<https://doi.org/10.1007/s00253-011-3499-5>
- Silva, A., Santos, L., Delerue, C., & Figueiredo. (2014). Impact of exipients in the chronic toxicity of fluoxetine on the alga *Chlorella vulgaris*. *environmental technology*, 35(21), 4-9. doi:10.1080/09593330.2014.932438
- Silva, B., Costa, F., Nevez, I., & Tavares, T. (2015). *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater* (primera ed.). Braga, Portugal: Springer. doi:10.1007/978-3-319-20493-2
- Singh, R. (2006). Introduction to membrane technology. En R. Singh, *Hybrid membrane systems for Water purification: technology, systems design and operations* (Primera ed., págs. 1-56). Colorado, Estados Unidos: Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-442-8.X5000-3>
- Sipma, J., Osuna, B. C., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.073>.
- Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44(10), 3214-3224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.040>.
- Tadkaew, N., Sivakumar, M., Sivakumar, S., McDonald, J., & Nghiem, L. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(5), 1494-1500. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.082>.
- Taxe, A., Alencastro, L., Grandjean, D., & Tarradellas, J. (15 de Abril de 2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*(39), 11.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de farmacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Basicas*, 10(1), 80-100. doi:<https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Ternes, T., & Joss, A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management* (primera ed.). Londres: IWA Publishing.



- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R., & Buelna, G. (2016). Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 1-39.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>
- Tortora, G., Funke, B., & Christine, C. (2007). *Introducción a la Microbiología* (Novena ed.). Buenos Aires, Argentina: Médica Panamericana.
- Trussell, R., Merlo, R., Hermanowicz, S., & Jenkins, D. (2006). The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Research*, 40(14), 2675-2683.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.020>.
- Trussell, R., Merlo, R., Hermanowicz, S., & Jenkins, D. (2007). Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water Research*, 41(5), 947-958.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.012>.
- Van der Roest, H., Lawrebece, D., & van Bentem, A. (2002). *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment*. Utrecht, Holanda: IWA Publishing.
- Vasskog, T., Anderssen, T., Pedersen, S., Kallenborn, R., & Jensen, E. (2008). Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. *Journal of Chromatography*, 194-205.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 430, 109-118.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>.
- Virkutyte, J., Varma, R., & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater* (primera ed.). Londres: IWA Publishing.
- Water Environment Federation. (2006). *Membrane systems for wastewater treatment* (Primera ed.). Nueva York, Estados Unidos de America : McGraw-Hill.
- Wuertz, S., Bishop, P., & Wilderer, P. (2003). *Biofilms in wastewater treatment: An Interdisciplinary Approach* (Vol. 4). Londres: IWA Publishing. doi:<https://doi.org/10.2166/9781780402741>
- Xia, Z., Xiao-chun, W., Zhong-lin, C., & Hao, X. (2014). Microbial community structure and pharmaceuticals and personal care products removal in a membrane bioreactor seeded with aerobic granular sludge. *Xia, Zhao; Xiao-chun, Wang; Zhong-lin, Chen ; Hao, Xu*, 99(1), 425-433. doi:DOI 10.1007/s00253-014-5984-0
- Zorita, S., Mårtensson, L., & Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2760-2770. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.030>.

