



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA – MAESTRIA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

**REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES
UTILIZANDO REACTORES ANÓXICO Y AEROBIO CON MEMBRANA
SUMERGIDA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. ITALIVI QUIÑONES RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA, CAMPUS
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR:
DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. IVÁN MORENO ANDRADE, INSTITUTO DE INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Simón González Martínez.

Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Vocal 1: Dr. Iván Moreno Andrade

Vocal 2 Dra. Alma C. Chávez Mejía

Vocal 3: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA, CAMPUS IMTA.

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

FIRMA

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este posgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Ingeniería (campus IMTA) a través del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

A la Dra. Petia Mijaylova, por permitirme trabajar bajo su tutela, por todo el apoyo incondicional, las enseñanzas, el conocimiento y la experiencia brindada que permitieron desarrollarme en el ámbito profesional y personal. Pero también gracias por su comprensión, cariño y confianza otorgada. Por el gran ejemplo de ser humano y profesionista que es usted.

A los integrantes de mi comité tutorial, Dr. Simón González, Dr. Iván Moreno, Dra. Georgina Fernández y Dra. Alma C. Chávez por todos sus consejos y aportaciones realizadas al presente trabajo.

Al Ing. Ernesto Bahena, jefe del laboratorio Planta Piloto, por su apoyo y conocimiento brindado durante mi estancia.

A mis compañeros, Julieta Alvillo, Edgar Baltazar y Karina García por su apoyo durante este tiempo, gracias por su amistad y por la grata experiencia que compartimos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma apoyaron la realización de este proyecto.

Dedicatoria

A Dios por permitirme vivir cada día y por darme una hermosa familia.

A mi gran amor, mi hijo Kaleb Alejandro Ortíz por ser la motivación e inspiración de cada día. Gracias por tu fortaleza, por tu paciencia, por tu tolerancia, por tu comprensión en algunas ausencias y por entender que el éxito demanda algunos sacrificios; pero principalmente gracias por el amor más sincero y puro que día a día me expresas de mil formas. Eres mi fortaleza y mi mayor bendición, cada logro es por ti y para ti.

A mis padres Ana María Rodríguez y Héctor Quiñones por su amor y por su apoyo incondicional en cada momento. Cada uno de mis ideales, mis esfuerzos y mis logros son también suyos e inspirados por ustedes, siendo el mayor legado. Jamás habrá una forma de retribuirles todo lo que me han dado, simplemente gracias por todo, por creer y por confiar en mí siempre.

A mi hermana Yolotzin Quiñones por ser el angelito de la familia y un gran ejemplo de ser humano. Gracias por tu amor y por tu apoyo incondicional.

A Gregorio Ortíz por tu compañía, por tu apoyo y por el cariño incondicional a cada momento. Gracias por tu paciencia, por tu comprensión y por cada palabra de motivación.

Resumen

Las aguas residuales urbanas sin tratar han representado uno de los principales problemas para el medio ambiente y la salud humana, causando la contaminación de cuerpos de agua. El tratamiento de las aguas residuales urbanas permite obtener efluentes de calidad adecuada que minimizan los efectos negativos en los cuerpos receptores y que permite implementar sistemas de reúso del agua, tanto en actividades de riego, como en la industria y en servicios al público. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la remoción de los contaminantes emergentes (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) presentes en aguas residuales utilizando un sistema conformado por dos reactores con biomasa suspendida, uno anóxico y un biorreactor con membrana sumergida (BRM) aerobio, operados en serie. El sistema experimental se operó durante 294 días. Se aplicaron tres condiciones de operación con caudales diferentes. Durante la primera fase experimental el sistema fue alimentado con un caudal de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con tiempos de residencia hidráulica (TRH) de 4.5 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, con un tiempo de retención de sólidos (TRS) de 30 d. En la segunda fase experimental se alimentó un caudal de $3.3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, se evaluaron TRH menores, de 3.0 y 5.1 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, con un TRS de 20 d. En la tercera fase experimental se operó con un caudal de alimentación de $5.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, un TRH de 1.6 h en el reactor anóxico y 2.7 h en el BRM, con un TRS de 10 d. La cantidad de biomasa varió entre $1,400$ y $1,800 \text{ mgSST}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y entre $3,600$ a $2,800 \text{ mgSST}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor aerobio. Las remociones globales de los compuestos emergentes fueron de $98.3\pm 1.9\%$ para el ácido mefenámico, $99.5\pm 0.6\%$ para la fluoxetina y $97.4\pm 3.1\%$ para el metoprolol. Las concentraciones de los compuestos emergentes en el efluente del sistema experimental fueron menores a $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el ácido mefenámico, a $0.056 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para la fluoxetina y a $1.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el metoprolol. Las remociones globales de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$, N-NH_4 , NT y P-PO_4 fueron similares en las diferentes condiciones de operación, obteniéndose promedios globales de $95.4\pm 5.6\%$, $93.6\pm 7.8\%$, $82.7\pm 8.1\%$ y $30.9\pm 6.1\%$ respectivamente. Las concentraciones de N-NH_4 , NT y P-PO_4 en el efluente fueron menores de 2, de 6 y de $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente y los valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ fueron menores a $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema de tratamiento de aguas residuales usando reactores anóxico y aerobio con membrana sumergida, operados en serie, permite lograr simultáneamente altas remociones de compuestos emergentes, materia orgánica y nutrientes (NT y PO_4), ofreciendo ventajas significativas como: la operación con menores TRH, un área reducida y un efluente de alta calidad del agua que permite su reúso en servicios al público.

Abstract

Untreated urban wastewater has been one of the main problems for the environment and human health, causing the contamination of bodies of water. The treatment of urban wastewater allows to obtain effluents of adequate quality that minimize the negative effects in the receiving water bodies and that allows to implement systems of reuse of the water, as much in activities of irrigation, as in the industry and in services to the public. The objective of the present study was to evaluate the removal of the emerging pollutants (mefenamic acid, fluoxetine and metoprolol) present in wastewater using a system composed by two reactors with suspended biomass, one anoxic and other aerobic membrane bioreactor (MBR), operated in series. The experimental system was operated for 294 days. Three operating conditions were applied with different flow rates. During the first experimental phase, the system was fed with flow rate of $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and the hydraulic residence times (HRT) were 4.5 and 8.5 h in the anoxic and aerobic reactor respectively, being the solid retention time (SRT) of 30 d. In the second experimental phase a flow rate of $3.3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ was fed, minor HRT of 3.0 and 5.1 h were evaluated in the anoxic and aerobic reactor respectively, with a SRT of 20 d. For the third experimental phase, a feed rate of $5.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ was used, a HRT of 1.6 h in the anoxic reactor and 2.7 h in the MBR with a TRS of 10 d. The amount of biomass varied between 1,400 and 1,800 $\text{mg SST}\cdot\text{L}^{-1}$ in the anoxic reactor and between 3,600 to 2,800 $\text{mg SST}\cdot\text{L}^{-1}$ in the aerobic reactor. The overall removals of the emerging compounds were $98.3\pm 1.9\%$ for mefenamic acid, $99.5\pm 0.6\%$ for fluoxetine and $97.4 \pm 3.1\%$ for metoprolol. The concentrations of the emerging compounds in the effluent of the experimental system were lower than $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for mefenamic acid, $0.056 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for fluoxetine and $1.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for metoprolol. The total removals of $\text{DQO}_{\text{soluble}}$, N-NH_4 , NT and P-PO_4 were similar in the different operating conditions, obtaining global averages of $95.4\pm 5.6\%$, $93.6\pm 7.8\%$, $82.7\pm 8.1\%$ and $30.9\pm 6.1\%$ respectively. The concentrations of N-NH_4 , NT and P-PO_4 in the effluent were lower than 2, 6 and 7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, and the soluble COD values were lower than $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. According to the results obtained, the wastewater treatment system using anoxic and aerobic reactors with submerged membrane, operated in series, allows simultaneously to achieve high removals of emergent compounds, organic matter and nutrients (NT and PO_4), offering significant advantages as: the operation with lower HRT, a reduced area and a high quality water effluent that allows its reuse in services to the public.

Índice

Índice de Tablas	iii
Índice de Figuras	iv
Glosario de términos	vi
Introducción	viii
1. Justificación y objetivos	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivo general.....	2
1.2.1 Objetivos específicos.....	2
1.3 Hipótesis	2
2. Marco teórico	3
2.1 Antecedentes.....	3
2.2 Definición de contaminante emergente.....	5
2.3 Productos farmacéuticos: grupo representativo de los contaminantes orgánicos emergentes.....	6
2.3.1 Clasificación de los fármacos	7
2.3.1.1 Analgésicos y antiinflamatorios	7
2.3.1.2 Fármacos cardiovasculares (bloqueador beta)	7
2.3.1.3 Reguladores de lípidos	8
2.4 Fármacos, metabolitos y productos de transformación	8
2.5 Fuente de los fármacos	9
2.5.1 Fuente puntual.....	9
2.5.2 Fuente no puntual.....	10
2.6 Productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático.....	11
2.6.1 Productos farmacéuticos en plantas de tratamiento de aguas residuales.....	13
2.7 Métodos de detección y cuantificación de compuestos emergentes	20
2.8 Tratamiento de aguas residuales mediante biorreactores con membrana.....	21
2.8.1 Definición y clasificación de las membranas	22
2.8.2 Terminología en la operación de los biorreactores con membrana	24
2.8.3 Materiales y configuración de las membranas	28
2.8.4 Ventajas y desventajas de los biorreactores con membrana.....	29
2.8.5 Ensuciamiento de las membranas	29
2.8.6 Operación de los biorreactores con membrana sumergida	31
2.8.7 Configuraciones de las membranas en los biorreactores	32
2.8.8 Biorreactores con membrana para la remoción de productos farmacéuticos	33
3. Metodología	39
3.1 Descripción del sistema experimental.....	39
3.2 Procedimiento experimental y seguimiento del proceso biológico.....	42

3.3 Técnicas analíticas	44
3.4 Técnica para la detección de compuestos emergentes	45
3.5 Pruebas abióticas	45
4.Resultados y discusión	46
4.1 Pruebas para la determinación de flux crítico y subcrítico	46
4.2 Desempeño del proceso biológico	48
4.2.1 Parámetros de campo	48
4.2.2 Remoción de materia orgánica en el sistema experimental y seguimiento de la concentración de biomasa.....	51
4.2.3 Remoción de nitrógeno y fósforo.....	58
4.2.4 Remoción de contaminantes emergentes.....	65
Conclusiones	74
Recomendaciones.....	76
Referencias	77
Anexo 1. Propiedades físico químicas de los compuestos emergentes en estudio	85
Anexo 2. Métodos de análisis para los parámetros físico químicos	86
Anexo 3. Método de cromatografía de gases por espectrometría de masas para la detección simultánea de los compuestos emergentes: ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol (Flores y Mijaylova, 2017)	87
Anexo 4. Fórmulas para la determinación de los parámetros de operación	90

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Fuentes puntuales y no puntuales.	11
Tabla 2.2 Tasa de excreción humana de algunos compuestos farmacéuticos comunes en el medio acuático ambiente.	14
Tabla 2.3 Contaminantes emergentes de interés: concentraciones en aguas residuales.	16
Tabla 2.4 Ensayos de toxicidad de fluoxetina y metoprolol en organismos acuáticos y sus efectos adversos.	18
Tabla 2.5 Características generales de las membranas.	23
Tabla 2.6 Parámetros de operación y desempeño de los biorreactores con membrana.	27
Tabla 2.7 Ventajas y desventajas de los materiales de las membranas.	28
Tabla 2.8 Comparación de las condiciones de filtración para membranas externas de tipo tubulares y membranas sumergidas de tipo fibra hueca.	33
Tabla 2.9 Comparación de la eficiencia de remoción de contaminantes emergentes en un sistema de lodos activados y un BRM.	36
Tabla 3.1 Propiedades del módulo de membrana. Fuente: General Electric.	41
Tabla 3.2 Parámetros de operación del sistema.	42
Tabla 3.3 Parámetros de muestro en los diferentes puntos del sistema.	43
Tabla 3.4 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros físico-químicos y biológicos. .	44
Tabla 4.1 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor anóxico.	48
Tabla 4.2 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor aerobio.	49
Tabla 4.3 Remociones promedio de DQO _{soluble} en el sistema.	52
Tabla 4.4 Concentración de la biomasa (SST) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.	55
Tabla 4.5 Concentración de la biomasa (SSV) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.	55
Tabla 4.6 Relación A/M promedio en cada fase experimental.	58
Tabla 4.7 Remociones promedio de nitrógeno amoniacal.	60
Tabla 4.8 Concentraciones de nitritos y nitratos en los diferentes puntos de muestreo.	61
Tabla 4.9 Remociones promedio de nitrógeno total en el sistema.	63
Tabla 4.10 Remociones promedio de P-PO ₄ en el sistema.	65
Tabla 4.12 Remociones promedio de contaminantes emergentes en el sistema experimental.	66

Índice de Figuras

Figura 2.1 Evolución conceptual de los principales problemas de calidad del agua en América del Norte y Europa occidental (A) y los indicadores de calidad del agua (B).	3
Figura 2.2 Metabolitos formados en el cuerpo de los seres humanos y animales. El cambio estructural por microorganismos (en el intestino, en plantas de tratamiento de aguas residuales, en el medio ambiente) puede dar lugar a diferentes compuestos. Fuente: Kümmerer, 2011.	9
Figura 2.3 Fuentes y vías de productos farmacéuticos y de cuidado personal. Fuente: Yang et al., 2017.....	12
Figura 2.4 Entrada y destino de los fármacos en el medio ambiente. Fuente: Cuñat et al., 2016. ..	13
Figura 2.5 Principales fármacos presentes en el medio ambiente. Fuente: Moreno et al., 2013.....	15
Figura 2.6 Porcentaje de estudios ecotoxicológicos publicados sobre diferentes fármacos antihipertensivos, descritos en 43 artículos publicados entre 1994 y 2014. Fuente: Godoy et al., 2015.	17
Figura 2.7 Principio básico de una membrana.....	22
Figura 2.8 Comparación de los procesos de filtración de membranas (Judd and Jefferson, 2003). 24	
Figura 2.9 Esquema que muestra el flujo a través de la membrana: (a) placa y marco de hoja plana, (b) multitubular y (c) fibra hueca.....	29
Figura 2.10 Mecanismos de ensuciamiento.....	30
Figura 2.11 Factores de colmatación en los sistemas BRM.	31
Figura 2.13 Biorreactor con membrana sumergida de filtración impulsada por vacío.	33
Figura 2.14 Remoción de fármacos en un biorreactor de membrana y un tratamiento convencional (Radjenovic et al., 2008).	35
Figura 3.1 Diagrama del sistema experimental.....	40
Figura 3.2 Sistema experimental en operación.....	41
Figura 4.1 Comportamiento de la PTM y el flux con agua potable.	46
Figura 4.2 Comportamiento de la PTM y el flux con agua residual y biomasa.....	47
Figura 4.3 Valores de pH en el reactor anóxico y aerobio.	49
Figura 4.4 Valores de temperatura en el sistema experimental.	50
Figura 4.5 Valores de OD en cada reactor.	51
Figura 4.6 Valores de DQO _{soluble} en el influente y efluente.	52
Figura 4.7 Remociones de DQO _{soluble} en cada reactor y global en el sistema.	53
Figura 4.8 Valores de SST en el reactor anóxico y aerobio.	54
Figura 4.9 Valores de SSV en el reactor anóxico y aerobio.	55
Figura 4.10 Variación de la relación A/M en cada reactor durante las diferentes fases.....	58
Figura 4.11 Valores obtenidos para nitrógeno amoniacal en el influente y efluentes de cada reactor.	59

Figura 4.12 Remociones de N-NH ₄ en cada reactor y global en el sistema.....	60
Figura 4.13 Valores de P-PO ₄ en influente y efluente de cada reactor.....	64
Figura 4.14 Remociones de P-PO ₄ en cada reactor y global en el sistema.	65
Figura 4.15 Valores de ácido mefenámico en el influente y efluente de los reactores.....	67
Figura 4.16 Valores de fluoxetina en el influente y efluente de los reactores.	69
Figura 4.17 Valores de metoprolol en el influente y efluente de los reactores.	72
Figura 4.18 Remociones promedio de los tres microcontaminantes emergentes para cada fase experimental: AM-ácido mefenámico; Fluox- fluoxetina; Metopr- metoprolol; F2- fase experimental 2; F3 –fase experimental 3.....	73

Glosario de términos

Abreviatura	Descripción
A/M	Relación sustrato-microorganismo
BRM	Biorreactor con membrana
CE	Contaminante emergente
CL	Cromatografía líquida
COE	Contaminante orgánico emergente
DQO	Demanda química de oxígeno
EM	Espectrometría de masas
LA	Lodos activados
MF	Microfiltración
µg	Microgramos
MWCO	Peso molecular de corte
N	Nitrógeno
NF	Nanofiltración
ng	Nanogramos
N-NH ₄ ⁺	Nitrógeno como nitrógeno amoniacal
N-NO ₃ ⁻	Nitrógeno como nitratos
N-NO ₂ ⁻	Nitrógeno como nitritos
NT	Nitrógeno total
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
OD	Oxígeno disuelto
OI	Ósmosis inversa
PAN	Poliacrilonitrilo
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PE	Polietileno
PES	Polietersulfona

pH	Potencial de hidrógeno
PP	Polipropileno
P-PO ₄	Fósforo como fosfatos
PS	Polisulfona
PVDF	Difluoruro de polivinilideno
PTM	Presión transmembrana
Q	Caudal
SST	Sólidos suspendidos totales
SSTLM	Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles en el licor mezclado
T	Temperatura
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
TRS	Tiempo de retención de sólidos
UF	Ultrafiltración
V _{EFFECTIVO}	Volumen efectivo

Introducción

El continuo crecimiento de la importancia de los recursos hídricos en todo el mundo pone de notoriedad la necesidad de garantizar que se pueden minimizar los impactos agregados o acumulativos sobre el abastecimiento de agua y el potencial efecto de la exposición humana y ecológica (Daughton, 2003). Si bien las investigaciones de calidad del agua se han centrado tradicionalmente en nutrientes, bacterias, metales pesados y contaminantes prioritarios (compuestos con efectos sobre la salud tales como plaguicidas, productos químicos industriales, hidrocarburos de petróleo); la investigación reciente ha puesto de manifiesto la presencia de cientos de contaminantes en pequeñas concentraciones denominados microcontaminantes (Pal et al., 2014). La presencia de estos contaminantes en un nivel inferior de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en el medio acuático se ha hecho evidente con la mejora de las técnicas analíticas, como la cromatografía de gases y líquidos y espectrometría de masas. Estas técnicas han hecho posible la detección de compuestos polares, tales como la mayoría de los productos farmacéuticos, metabolitos y productos de transformación (Kümmerer, 2011); a los cuales se conocen como contaminantes emergentes (CE). Todos estos compuestos representan un riesgo potencial para el medio ambiente debido a que pueden causar efectos negativos en la fauna y en la salud pública, sobre todo teniendo en cuenta su extraordinaria diversidad. Hay aspectos como defectos embrionarios, daños en el ADN, cáncer o incluso el cambio de sexo en peces atribuido a los diferentes compuestos emergentes (Angnes, 2014). Por lo cual, se han propuesto e investigado las estrategias para remover los CE de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kümmerer, 2009).

Las instalaciones de tratamiento de aguas residuales con procesos biológicos convencionales fueron diseñadas para remover materia orgánica biodegradable y no para la remoción de compuestos químicos con estructuras complejas (Daughton, 2004). Sin embargo, se ha determinado que estos procesos son capaces de remover parcialmente algunos contaminantes emergentes (Carballa et al., 2004). La eliminación incompleta de estos compuestos resulta en su presencia en los efluentes de las plantas de tratamiento y, finalmente, en las aguas superficiales (Kwon y Rodríguez, 2013). La remoción efectiva de los CE en las plantas de tratamiento es importante para evitar los efectos nocivos en los cuerpos de agua receptores (Secondes et al., 2014).

Una estrategia para la remoción de CE que ha sido ampliamente debatida en los últimos años es el tratamiento avanzado de los efluentes; se ha investigado el uso de los procesos de oxidación avanzada, de filtración, la aplicación de carbón

activado y la tecnología de membranas (Kümmerer, 2010). Algunos sistemas, como por ejemplo los reactores biológicos con membrana, son considerados una mejora al tratamiento biológico de aguas residuales que permite mejorar la calidad del agua tratada (Cote et al., 1997). Esta tecnología se considera como el desarrollo más prometedor para el tratamiento biológico de aguas residuales, lo cual se debe a la combinación de un proceso de degradación biológico usando un lodo activado (oxidación de la materia orgánica disuelta y coloidal y remoción de los nutrientes), con una separación sólido-líquido a través de un proceso de ultra filtración. Una característica importante de esta tecnología es que, debido a la alta concentración de la biomasa en el reactor, se puede trabajar con una baja carga orgánica, por lo cual las bacterias quedan forzadas a mineralizar compuestos orgánicos poco degradables. Además se pueden usar altos tiempos de retención de sólidos, lo cual permite a las bacterias adaptarse a sustancias resistentes a la biodegradación (Gil, 2012).

1. Justificación y objetivos

1.1 Justificación

Las aguas residuales sin tratamiento han representado uno de los principales problemas para el medio ambiente y la salud humana, causando la contaminación de los cuerpos de agua. El tratamiento de las aguas residuales mediante procesos biológicos convencionales permite la remoción de materia orgánica y nutrientes, obteniendo efluentes de calidad adecuada que no provocan efectos negativos en los cuerpos receptores y que permite implementar sistemas de reúso del agua. Recientemente una nueva problemática ha surgido en relación al tratamiento de las aguas residuales: la presencia de microcontaminantes o contaminantes emergentes (CE). Estos compuestos, están presentes en bajas concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ - $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) y son considerados perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación (Patiño et al., 2014).

Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales se componen de un sistema de pretratamiento, un tratamiento primario y un tratamiento secundario (reactor biológico). Estas plantas fueron diseñadas para la eliminación de contaminantes convencionales, tales como DBO_5 , DQO, sólidos suspendidos totales y nutrientes, teniendo una capacidad limitada en cuanto a la eliminación de contaminantes emergentes que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas (Prados, 2010; Ratola et al., 2012). Una propuesta para mitigar esta problemática es la aplicación de nuevas tecnologías para el tratamiento del agua residual, para esto, son necesarios los procesos de tratamiento no convencionales que permitan obtener altas remociones de estos compuestos, un efluente con alta calidad de agua tratada y un área reducida. La tecnología de biorreactores con membranas (BRM) ofrece estas características (Estrada et al., 2013).

Por lo tanto, el presente trabajo propone una alternativa para la remoción de los contaminantes emergentes (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) presentes en aguas residuales mediante dos reactores con biomasa suspendida operados en serie, uno anóxico y el otro aerobio con membrana sumergida.

1.2 Objetivo general

Evaluar la remoción de tres contaminantes emergentes (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) presentes en el agua residual municipal mediante reactores con biomasa suspendida, acoplando un reactor anóxico y otro aerobio con membrana sumergida.

1.2.1 Objetivos específicos

- Determinar la remoción de los contaminantes emergentes (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) en cada uno de los reactores aplicando tres diferentes condiciones de operación: relación sustrato/microorganismo, tiempo de residencia hidráulico y tiempo de retención de sólidos.
- Evaluar el desempeño del proceso biológico en los dos reactores durante todo el período experimental determinando la eficiencia de remoción de la demanda química de oxígeno, nitrógeno total y fósforo (como fosfatos).

1.3 Hipótesis

La propuesta de un sistema experimental configurado por un reactor anóxico y un reactor aerobio con membrana sumergida operados en serie realizará una remoción eficiente de los compuestos farmacéuticos (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) propuestos en el presente trabajo.

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

En una perspectiva histórica, cuando comenzó la revolución industrial, había la “idea” de que los ríos, lagos y principalmente los océanos eran capaces de absorber y transformar por completo la contaminación producida por los seres humanos (Angnes, 2014). La sociedad ha vertido grandes cantidades de sustancias químicas hechas por el hombre al medio ambiente desde la década de 1940 (Birkett y Lester, 2003). La figura 2.1A presenta una sucesión esquemática de los problemas de calidad del agua en América del Norte y Europa occidental: contaminación fecal, desechos orgánicos, salinización, contaminación por metales, eutrofización, desechos radiactivos, nitratos, contaminantes orgánicos y finalmente acidificación (Meybeck y Helmer, 1989).

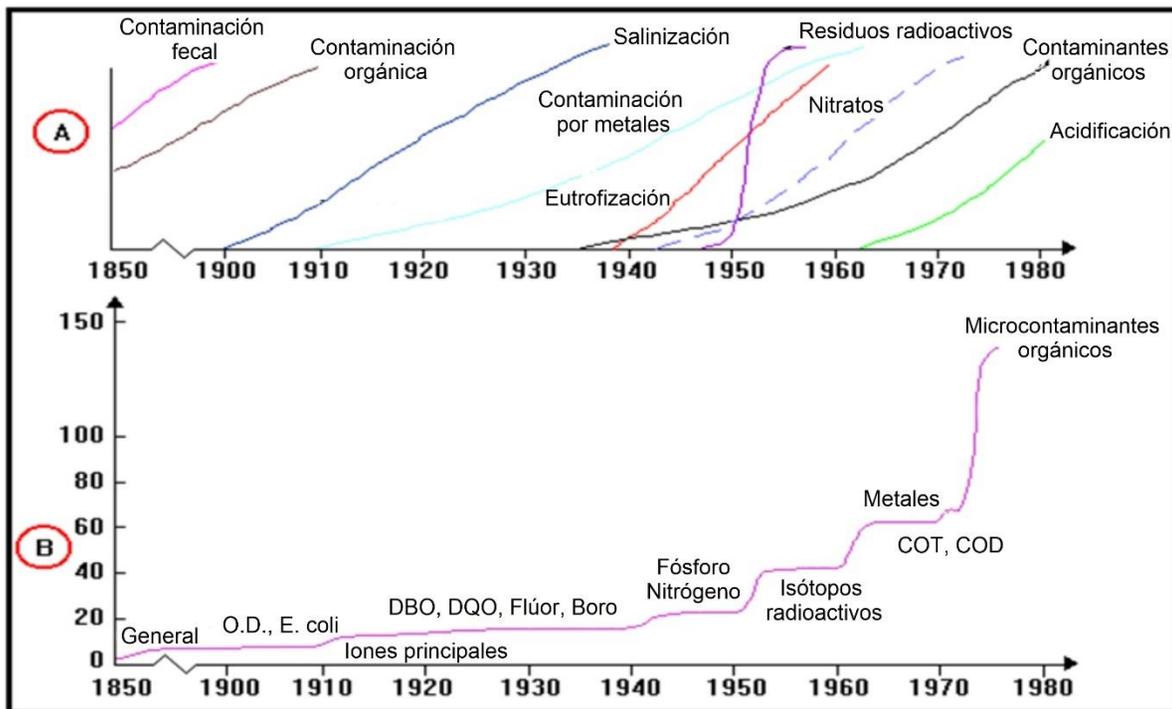


Figura 2.1 Evolución conceptual de los principales problemas de calidad del agua en América del Norte y Europa occidental (A) y los indicadores de calidad del agua (B).

El monitoreo de la calidad de los ríos comenzó alrededor de 1890, en algunos ríos europeos como el Támesis y el Sena que estaban altamente contaminados por aguas residuales domésticas no tratadas. Los indicadores de la calidad del agua eran muy simples en ese momento: oxígeno disuelto, pH y coliformes fecales (Meybeck y Helmer, 1989). El tipo y el número de indicadores de la calidad del agua se ha incrementado exponencialmente durante los últimos años.

Sin embargo, el primer “conocimiento” de los contaminantes emergentes probablemente debe atribuirse a Rachel Carson por su libro de 1962 titulado “Primavera Silenciosa”. El libro muestra de manera convincente que el uso generalizado del DDT había llevado a la muerte y desaparición de muchas aves. Carson fue duramente criticada por atreverse a desafiar los beneficios para la sociedad que surgieron desde el uso de plaguicidas en general, y más específicamente el DDT. Posteriormente, el DDT fue prohibido, debido a que se estudiaron y se comprobaron los efectos adversos que causa a los organismos y al medio ambiente (Sauvé y Desrosiers, 2014).

El primer reporte de la presencia de fármacos en aguas residuales tratadas y de sus efectos adversos sobre la fauna y la flora fue realizado en 1976 en Kansas, Estados Unidos (Cartagena, 2011). Hasta el inicio de la década de 1990, la atención principal se centró en los metales pesados y los contaminantes orgánicos persistentes. En los países industrializados, este problema se redujo significativamente debido al fuerte control de las fuentes de contaminación. Los científicos se dieron cuenta de que hay un gran número de sustancias químicas artificiales, utilizados en la industria, la agricultura, así como productos farmacéuticos y de higiene personal que todavía no están regulados y potencialmente pueden producir efectos adversos en el medio ambiente y en los seres humanos (Angnes, 2014).

El desarrollo y el aumento de la sofisticación de los programas de monitoreo de la calidad del agua ocurrieron no sólo en respuesta a problemas de contaminación emergentes, como se muestra esquemáticamente en la figura 2B, sino también debido a la mejora continua de métodos analíticos como espectrometría gamma para radionúclidos, analizadores de carbono orgánico, cromatografía de gases y espectrometría de masas para micro-contaminantes orgánicos.

2.2 Definición de contaminante emergente

La U.S. Geological Survey (USGS, por sus siglas en inglés) define a los contaminantes emergentes como:

“Cualquier producto químico sintético o natural o cualquier microorganismo que no se monitorea comúnmente en el ambiente, pero tiene el potencial para entrar en el medio ambiente y causar efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente”

El término de contaminante emergente (CE) es relativo (Sauvé y Desrosiers, 2014), generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química (Gil et al., 2012), dentro de un contexto más amplio, el enfoque de contaminante emergente puede ser (Sauvé y Desrosiers, 2014):

- “Verdaderos o realmente nuevos” contaminantes emergentes, los nuevos compuestos o moléculas que no se conocían previamente o que recientemente aparecieron en la literatura científica.
- Contaminantes de interés emergente, se tiene conocimiento de que existen, pero los problemas de contaminación ambiental que causan no se perciben completamente.
- Contaminantes “viejos”, es decir, situaciones en donde la información nueva está complementando nuestra comprensión de los riesgos ambientales y de salud humana de estos contaminantes.

Los CE son compuestos que se encuentran en bajas concentraciones (generalmente en partes por millón o partes por trillón) (Kuster et al., 2008), los métodos analíticos a menudo no son lo suficientemente sensibles para detectar muy bajas concentraciones y el destino ambiental no siempre se conoce (Zenker et al., 2014). Como consecuencia, la mayoría de los CE siguen sin estar regulados o reglamentados por gran parte de los países (Kuster et al., 2008); como consecuencia a menudo no se incluyen en la legislación ambiental (Zenker et al., 2014).

Muchos contaminantes emergentes se producen y utilizan en los principales sectores de la vida humana, como la industria, la agricultura y los bienes de consumo. Otros se forman no intencionalmente como subproductos de procesos industriales, procesos de oxidación avanzada, la degradación y los procesos de transformación de los compuestos originales (Sharma, 2012).

Los contaminantes emergentes incluyen una gran variedad de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal (EPA, 2010), agentes tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales, etc. (Gil et al., 2012). Posiblemente los fármacos y los productos de cuidado personal sean los contaminantes emergentes más importantes (Alegre Galván, 2008), debido a que son ampliamente usados en la medicina veterinaria, la práctica agrícola, la salud humana y el cuidado cosmético (Daughton, 2004). Colectivamente, estos compuestos son conocidos como “Contaminantes Orgánicos Emergentes” (EOC por sus siglas en inglés). Los compuestos más representativos incluyen hormonas, antibióticos, disruptores endocrinos, productos farmacéuticos humanos y veterinarios, plaguicidas, metabolitos, productos de desinfección, toxinas de algas, etc. (Pal et al., 2014).

2.3 Productos farmacéuticos: grupo representativo de los contaminantes orgánicos emergentes

Desde la década del 2000, ha habido un aumento significativo en el número de informes científicos publicados y de política sobre productos farmacéuticos y de higiene personal en el medio ambiente. De hecho, cerca de 15,000 de esos informes se han publicado en los últimos 20 años (Laurenson et al., 2014). Estudios y revisiones, por ejemplo, en Reino Unido, Suecia, Corea, Noruega y la Unión Europea, han publicado sobre este tema, la mayoría de los cuales han llegado a conclusiones similares (Taylor y Senac, 2014):

- Los productos farmacéuticos ahora pueden detectarse en concentraciones de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en la mayoría de las aguas superficiales, mientras que anteriormente estaban presentes, pero de forma “invisible”.
- La vía principal de introducción de fármacos al medio ambiente es la excreción de los pacientes, a pesar de que contribuyen también los vertidos procedentes de la fabricación y la disposición inadecuada de los productos farmacéuticos cuyo período de vida útil ya expiró.
- Las concentraciones son tales que las consecuencias adversas para los seres humanos y los impactos agudos en la vida silvestre son consideradas como muy poco probables.
- Los datos son insuficientes para determinar si la exposición a largo plazo a estas concentraciones representa un riesgo significativo para la salud humana y la vida silvestre.

Solamente en el área farmacéutica, hay más de 3,000 compuestos farmacéuticos activos (analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, antihistamínicos, β -bloqueador, reguladores de lípidos, anticonceptivos, antidiabéticos, antipsicóticos, estrógenos, antidepresivos, anticonvulsionantes, antiepilépticos, estimulantes, etc.) que se utilizan en la medicina humana (Angnes, 2014). Los cuáles son formulaciones complejas, sus coadyuvantes también generan productos de transformación, que interactúan con la materia orgánica y bajo las condiciones propias del ecosistema, pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes e incluso más bioacumulables (Jiménez, 2011); a pesar de tener concentraciones bajas (Zenker et al., 2014) en el rango $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1} - 1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, aunque varían hasta $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en algunos casos (Pal et al., 2014).

La presencia generalizada de estos productos químicos disueltos en las fuentes de agua es motivo de preocupación debido a sus efectos adversos, tales como imitar o antagonizar a las hormonas naturales, lo que dificulta los procesos metabólicos ya que los compuestos ocupan los sitios de los receptores de hormonas, causando problemas reproductivos y de desarrollo cuando son consumidos por los seres humanos y las especies acuáticas (Jung et al., 2013).

2.3.1 Clasificación de los fármacos

2.3.1.1 Analgésicos y antiinflamatorios

Actúan de diversas maneras en los sistemas nerviosos periférico y central y se utilizan ampliamente para aliviar el dolor presente en casi todas las enfermedades (Bueno et al., 2012). Los productos farmacéuticos que pertenecen a esta clase terapéutica han sido ampliamente reportados en los efluentes de tratamiento de aguas residuales y aguas superficiales en Europa, Estados Unidos y Canadá. Con la excepción del ácido acetilsalicílico, los compuestos que se venden en cantidades superiores, tales como ibuprofeno, diclofenaco, acetaminofeno y naproxeno, son los más frecuentemente detectados en los efluentes en concentraciones más altas (Monteiro y Boxall, 2010).

2.3.1.2 Fármacos cardiovasculares (bloqueador beta)

Los antihipertensivos son los medicamentos utilizados para tratar la presión arterial alta. Hay muchas clases de antihipertensivos, por ejemplo, bloqueador beta, antagonistas del calcio y diuréticos (Li, 2014).

Un bloqueador beta o antagonistas de los receptores beta-adrenérgicos, son fármacos que actúan sobre los vasos sanguíneos, lo que impide la vasodilatación y

la reducción de la velocidad y la fuerza de las contracciones del corazón. Estas sustancias bloquean la estimulación de los receptores beta-adrenérgicos por la noradrenalina en el sistema nervioso, por lo tanto, la reducción de la presión arterial y la frecuencia cardíaca. Los bloqueadores beta como el metoprolol, propranolol, betaxolol, bisoprolol y carazolol fueron detectados en los efluentes de aguas residuales y aguas superficiales en Alemania (Monteiro y Boxall, 2010).

2.3.1.3 Reguladores de lípidos

Los agentes reguladores de lípidos son sustancias que se utilizan para reducir los niveles de triglicéridos y lipoproteínas de baja densidad y el aumento de los niveles de lipoproteínas de alta densidad en la sangre. Estas sustancias se utilizan en personas con riesgo de ataque al corazón. Hay tres tipos de reguladores de lípidos, derivados del ácido fibríco (fibratos), estatinas y niacina (ácido nicotínico) (Monteiro y Boxall, 2010).

Varios reguladores de lípidos y sus metabolitos han sido encontrados en los efluentes de aguas residuales y aguas superficiales en Europa, Brasil, Canadá y los Estados Unidos, se ha reportado la ocurrencia de atorvastatina, bezafibrato y gemfibrozil en muestras de agua de efluente y superficial de Canadá (Monteiro y Boxall, 2010).

2.4 Fármacos, metabolitos y productos de transformación

Con el rápido desarrollo económico, una mejor condición de vida conduce a una esperanza de vida más larga, lo cual aumentó la población. Lo anterior resulta en un aumento en la demanda de grandes cantidades de productos farmacéuticos, que representan un amplio espectro de clases terapéuticas (Li, 2014). En la mayoría de los casos, sólo una estimación aproximada del consumo de productos farmacéuticos está disponible, ya que a menudo se venden como medicamentos de libre venta (Díaz-Cruz y Barceló, 2004).

Después de administrar la medicina, la absorción debe ocurrir antes de que el fármaco alcance el interior del cuerpo. Con la mayoría de los productos farmacéuticos, la absorción se produce por difusión simple. Sin embargo, la absorción se ve afectada por algunas de las características físico-químicas de los medicamentos, tales como el tamaño y la forma molecular, grado de ionización y solubilidad relativa en lípidos. Después de la absorción, la medicina entra en la circulación. Después de realizar su acción, el fármaco puede ser metabolizado a una sustancia más hidrófila para su excreción. Si un medicamento sigue siendo

lipófilo se reabsorbe de nuevo y puede permanecer en el cuerpo durante un período más largo (Monteiro y Boxall, 2010). Es decir, muchos productos farmacéuticos se someten a un cambio estructural en los cuerpos de los seres humanos y los animales. Los resultados de tales procesos son metabolitos (figura 2.1). Después de su excreción y liberación en el medio ambiente, ambos compuestos, el de origen y los metabolitos pueden sufrir cambios estructurales por una variedad de procesos bióticos y abióticos, incluidos fotólisis, hidrólisis, y biotransformación. Los productos farmacéuticos y otros productos químicos son a menudo transferidos de forma incompleta, es decir, que no son totalmente mineralizados por los organismos (Kümmerer, 2011). Las moléculas resultantes se denominan productos de transformación. Tales cambios estructurales resultan en nuevas entidades químicas con propiedades nuevas (Kümmerer, 2010).

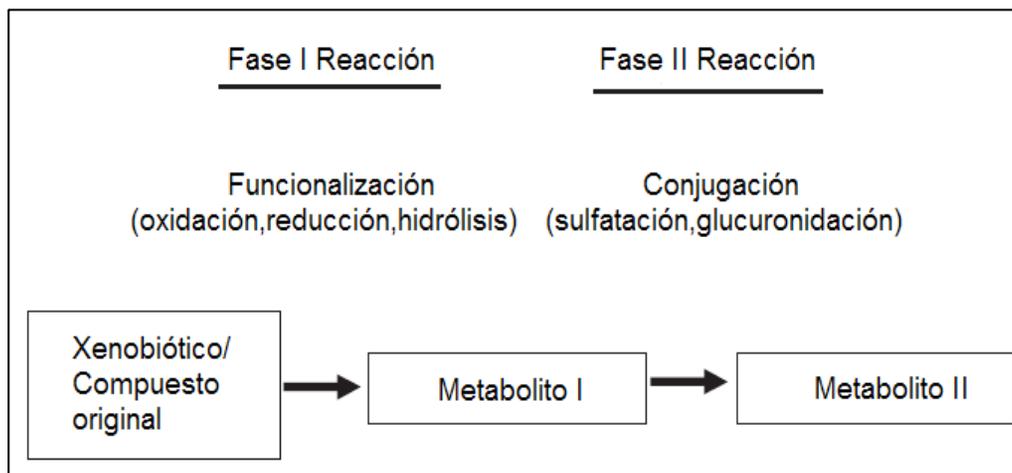


Figura 2.2 Metabolitos formados en el cuerpo de los seres humanos y animales. El cambio estructural por microorganismos (en el intestino, en plantas de tratamiento de aguas residuales, en el medio ambiente) puede dar lugar a diferentes compuestos. Fuente: Kümmerer, 2011.

2.5 Fuente de los fármacos

Las fuentes de los productos farmacéuticos se pueden dividir en dos grupos: de fuente puntual y de contaminación difusa (Li, 2014).

2.5.1 Fuente puntual

Una fuente puntual es un punto permanente de entrada de contaminantes en un medio ambiental (generalmente un curso de agua). Podría ser un tubo de descarga de efluentes, un desbordamiento de las aguas pluviales o un punto conocido, donde se vierten los residuos en repetidas ocasiones (Birkett y Lester, 2003). La fuente

puntual más importante de productos farmacéuticos hacia el medio acuático son las descargas de aguas residuales. Muchos estudios realizados en diferentes países tales como Inglaterra, Australia, Estados Unidos y España reportaron un gran número productos farmacéuticos (desde 16 hasta 54 tipos) presentes en el agua residual. Por ejemplo, el efluente industrial es una fuente principal puntual (Li, 2014).

2.5.2 Fuente no puntual

Las fuentes no puntuales (algunas veces llamadas fuentes difusas) no tienen un punto definido de entrada. Buenos ejemplos son la deposición atmosférica y la escorrentía. El punto real donde los contaminantes entran depende del tipo de fuente, su ubicación y de la forma física de los contaminantes (Birkett y Lester, 2003). Un ejemplo de una fuente de contaminación difusa al medio ambiente son las aguas subterráneas. La interfaz es la ruta indirecta del intercambio de las aguas superficiales y las aguas subterráneas por la escorrentía y la migración hacia abajo debido al mecanismo de atenuación en el suelo y a la zona no saturada (Li, 2014).

Los procesos de transporte de la contaminación de fuentes no puntuales en las zonas urbanas podrían ser diferentes a los observados en las zonas rurales. Hay varias razones para ello (Birkett y Lester, 2003):

- Una gran parte de las zonas urbanas están cubiertas por materiales impermeables. Por lo tanto, mucha agua de lluvia se escurre y, finalmente, entra en los desagües y las alcantarillas.
- En las zonas urbanas, el suelo queda expuesto a menos erosión, y, por lo tanto, el transporte de las partículas del suelo a las aguas superficiales, se puede esperar.
- En las zonas urbanas, las cargas de contaminantes se ven afectadas principalmente por la acumulación de basura. En las zonas rurales, la mayor parte de la contaminación se debe a la erosión de los suelos.

A largo plazo, casi la totalidad de los contaminantes depositados sobre superficies impermeables en las zonas urbanas (salvo los removidos por procesos externos, como la limpieza de calles) eventualmente terminan como la escorrentía superficial. En las zonas rurales, los depósitos se pueden incorporar en el suelo donde se reduce su tasa de eliminación.

A continuación, en la tabla 2.1 se muestra un resumen de las fuentes puntuales y no puntuales de los productos farmacéuticos.

Tabla 2.1 Fuentes puntuales y no puntuales.

Fuentes puntuales	Fuentes no puntuales
Descarga de tratamiento de aguas residuales de obras a los ríos.	Escorrentía y drenaje interno de las tierras agrícolas al río.
Descarga de aguas residuales industriales a los ríos.	Contaminación general de las precipitaciones de recarga a los acuíferos de afloramiento.
Descarga de efluentes de granjas a los ríos.	Tanque séptico pozo de absorción en estrato permeable.
Descarga de pequeñas plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas a los ríos.	Arrastre de basura, polvo, y restos de lluvia y de las vías urbanas a los ríos.
Descarga por medio de pozos o perforaciones en el subsuelo.	Entrada general de pérdidas esporádicas y generalizadas de los contaminantes a los ríos.
Descarga de lixiviados a los ríos.	Filtración de lixiviados de vertedero para el subsuelo y ríos.

Fuente: Birkett y Lester, 2003.

2.6 Productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático

Hoy en día, son conocidos alrededor de tres millones de compuestos sintéticos y este número sigue creciendo a un ritmo acelerado. Unos 100,000 de estos compuestos son producidos regularmente para las más diversas aplicaciones, lo que equivale a 200 millones de toneladas por año. Se estima que 20-30% de esta cantidad impresionante llega al medio ambiente acuático y se desconocen los efectos de estos compuestos en forma individual o en asociación con otros compuestos en el medio ambiente (Angnes, 2014). Factores como la demanda, la

frecuencia de administración, la automedicación, el consumo ilícito de medicamentos y los procesos fisiológicos, determinan la carga y la persistencia de principios activos en los cuerpos de agua (Cartagena, 2011). Así, el medio acuático (arroyos, ríos, mares e incluso el agua subterránea) se vuelve susceptible a los efectos de la mayoría de los contaminantes farmacéuticos (Bolong et al., 2009).

Las fuentes principales para la aparición de productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático son: la descarga de efluentes residuales de los procesos de fabricación, plantas de tratamiento de aguas residuales, la eliminación inadecuada de los medicamentos no utilizados o caducos y los derrames accidentales durante la producción o la distribución (Monteiro y Boxall, 2010) como se muestra en la figura

2.2. Esto implica que, aunque los productos farmacéuticos pueden estar presentes en el efluente en concentraciones traza, los efectos adversos se han encontrado en la biota acuática y por lo tanto pueden tener impacto en la salud de los seres humanos. La principal vía de exposición tanto para los seres humanos y la fauna es por la ingestión, estos compuestos a través de la ingesta de alimentos y/o bebidas conducen a la bioacumulación y biomagnificación, especialmente hacia las especies a nivel superior de la cadena alimenticia. Por ejemplo, en el caso de las aves y mamíferos marinos que se alimentan de peces, se ha descubierto que pueden contener concentraciones de los contaminantes orgánicos persistentes muchas veces más altos que los encontrados en los peces de los que se alimentan (Bolong et al., 2009).

Como lo describe Laurenson et al., 2014, la evaluación de la presencia de estrógenos y farmacéuticos en el medio ambiente acuático, la posterior exposición de los organismos acuáticos, y el impacto resultante de la exposición, es un proceso complejo. Esta complejidad se debe en parte a los múltiples compuestos que surgen de varias fuentes, las dificultades para el desarrollo de perfiles de toxicidad para las diversas sustancias y organismos, los aspectos desconocidos y multifacéticos del metabolismo humano, el tratamiento de las aguas residuales y el destino ambiental.

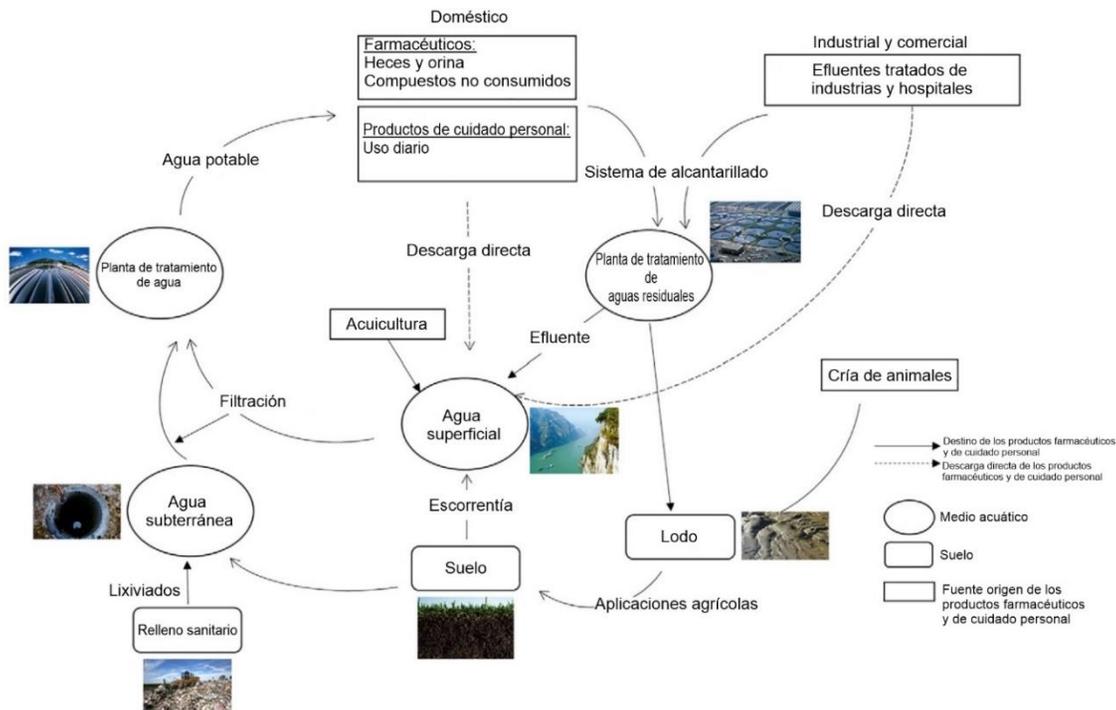


Figura 2.3 Fuentes y vías de productos farmacéuticos y de cuidado personal. Fuente: Yang et al., 2017.

2.6.1 Productos farmacéuticos en plantas de tratamiento de aguas residuales

El alto consumo de productos farmacéuticos condujo a la preocupación de observar su presencia en el medio ambiente (figura 2.3), ya que una gran proporción de estos compuestos terapéuticos no puede ser asimilada y metabolizada por el cuerpo humano (Tiwari et al., 2017).

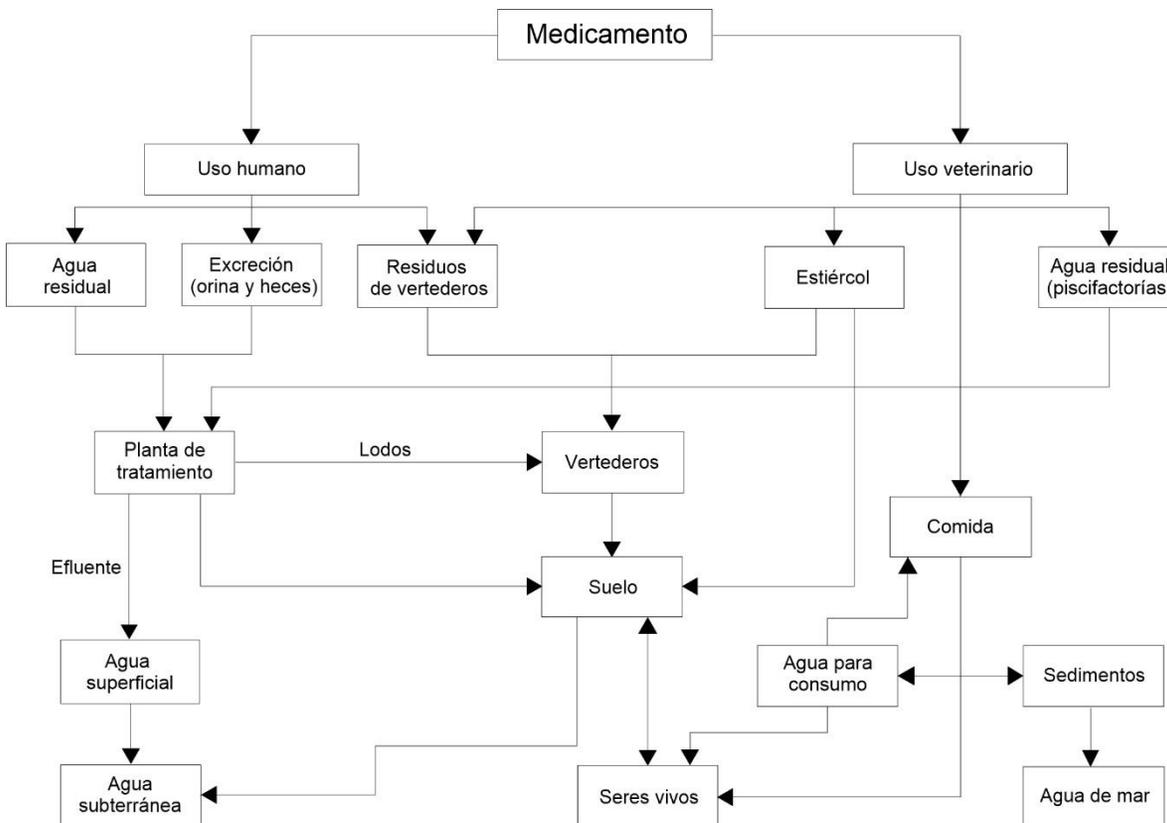


Figura 2.4 Entrada y destino de los fármacos en el medio ambiente. Fuente: Cuñat et al., 2016.

Los fármacos ingresan al organismo generalmente vía oral, y el o los principios activos que contiene el fármaco, es o son expuesto(s) para su absorción en el intestino delgado, a través de las vellosidades que éste posee, después de que los jugos gástricos del estómago han realizado su trabajo de liberarlos. Cuando el medicamento ya se encuentra en el torrente sanguíneo, éste se distribuye, metaboliza (Miteva et al., 2006) y se excretan por el individuo a través de orina y heces, proceso denominado LADME (liberación, administración, distribución, metabolismo y eliminación) (Henriquez, 2012); ingresando de manera continua y persistente a las aguas residuales (Elorriaga et al., 2012). Las concentraciones reportadas de estos fármacos en el influente y efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales presentan variaciones, lo cual se debe a diversos factores

como la tasa de excreción (tabla 2.2), 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 (Jelic et al., 2012 y Petrovic et al., 2009).

Tabla 2.2 Tasa de excreción humana de algunos compuestos farmacéuticos comunes en el medio acuático ambiente.

Tasa de excreción	Fármaco
(≤5%) Baja	Aspirina (ácido acetil salicílico), carbamazepina, gemfibrozil, ibuprofeno
(6-39%) Moderadamente baja	Diclofenaco, metoprolol, primidona, sulfametoxazol, ácido mefenámico ^a
(40-69%) Relativamente alta	Benzofibrato, norfloxacin, trimetoprim
(≥70%) Alta	Amoxicilina, ciprofloxacina, tetraciclina

Fuente: Luo et al., 2014. ^aTauxe-Wuersch et al., 2005.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales están diseñadas para controlar una amplia gama de compuestos, tales como partículas, sustancias carbonosas, nutrientes y patógenos. Si bien estas sustancias pueden eliminarse eficiente y sistemáticamente, la eliminación de microcontaminantes es a menudo insuficiente (Lou et al., 2014).

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos (Tejada, 2014); dado el volumen de prescripción, la toxicidad y su presencia en el medio ambiente; antibióticos, hormonas, antiinflamatorios no esteroideos, bloqueadores beta, reguladores de lípidos, antiepilépticos, analgésicos, antiinflamatorios y antidepresivos son los más estudiados (Yang et al., 2017). La figura 2.4 muestra los principales fármacos que se encuentran presentes en el medio ambiente.

Por lo anterior, para el presente estudio fueron seleccionados tres fármacos: el ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol (tabla 2.3). Los compuestos modelos fueron seleccionados con base en su uso generalizado, sus efectos toxicológicos en organismos acuáticos y su concentración en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y en el medio acuático (Flores y Mijaylova, 2017).

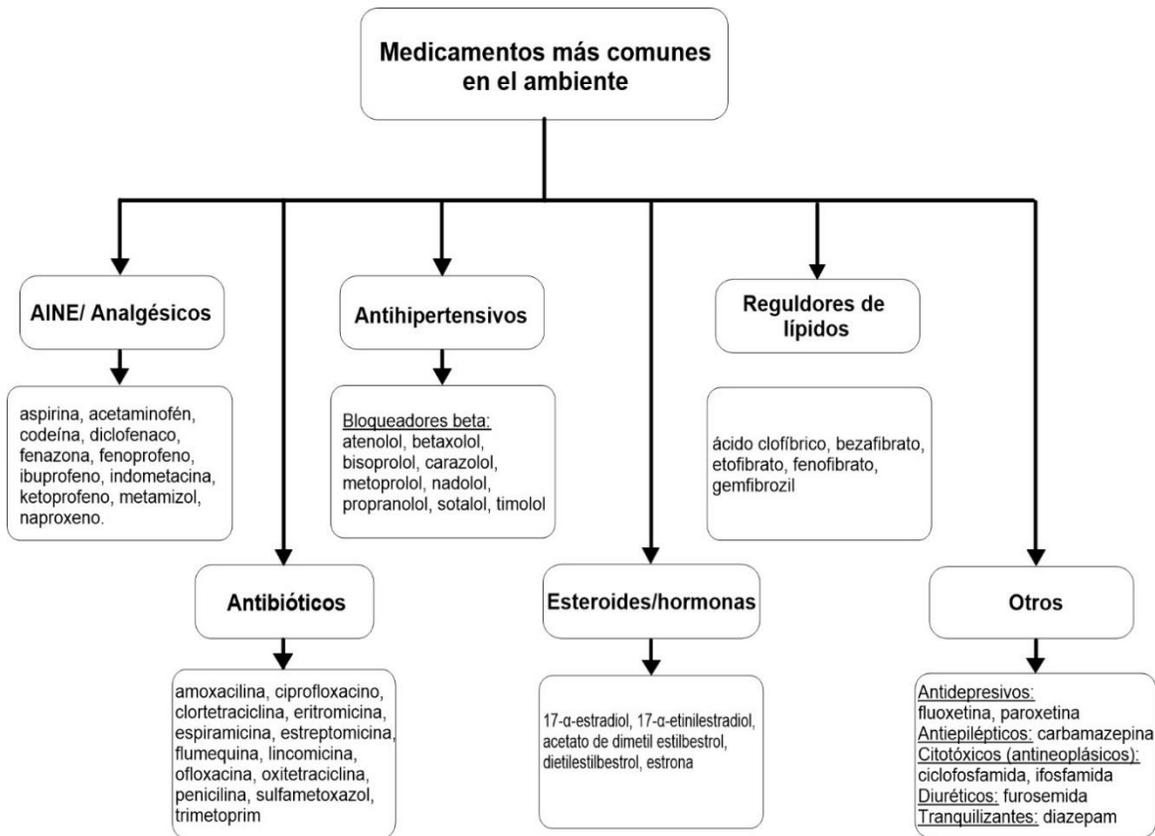


Figura 2.5 Principales fármacos presentes en el medio ambiente. Fuente: Moreno et al., 2013.

Por ejemplo, el ácido mefenámico ha sido detectado en Corea, España y Reino Unido en influentes a plantas de tratamiento de aguas residuales en concentraciones de <0.017 - $1.27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, y en el efluente en <0.005 - $0.39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Luo et al., 2014). En España la fluoxetina se ha detectado en el efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales en concentraciones medias de $398 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, con un máximo de $929 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo el porcentaje de eliminación informado de un 90%. En Canadá las concentraciones detectadas, en el efluente de las PTAR, alcanzan valores medios de $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, con una concentración máxima de $140 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tejada et al., 2014). Algunos bloqueadores beta como el atenolol, el metoprolol y el propranolol han alcanzado niveles superiores a los $0.017 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en efluentes de aguas municipales (Jiménez et al., 2011). En España, China, Corea, Reino Unido y Suiza el metoprolol ha sido detectado en las aguas residuales en concentraciones de 0.002 - $1.52 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras en los efluentes de las PTAR las concentraciones presentan valores de 0.003 - $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Lou et al., 2014).

Tabla 2.3 Contaminantes emergentes de interés: concentraciones en aguas residuales.

Familia	Compuestos	Concentración [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Referencia
Antidepresivo	Fluoxetina	0.01-2.3	Rosal et al.,2010
		0.585-1.827	Deblonde et al.,2011
		5.85	Al Aukudy et al.,2014
Antiinflamatorio	Ácido mefenámico	0.017-1.27	Lou et al., 2014
		1.6-3.2	Fent et al.,2006
		4.54	Tauxe-Wuersch et al.,2005
Bloqueador beta	Metoprolol	0.002-1.52	Lou et al., 2014
		0.010-0.390	Santos et al., 2010
		0.02-1.2	Al Aukudy et al., 2014
		0.02-4.9	Deblonde et al., 2011

Los residuos de medicamentos en los sistemas acuáticos y terrestres suponen un grave problema medioambiental por su excesivo consumo, en concentraciones que van desde los $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta los $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ afectan a las especies de dichos ecosistemas. Los efectos adversos varían en función del tipo de medicamento, la sensibilidad de las especies, las concentraciones a las que se exponen y el tiempo que dura la exposición (Cuñat et al., 2016). Aunque los productos farmacéuticos no se presentan como sustancias aisladas en el medio ambiente, sino como mezclas complejas, la mayor parte de la investigación sobre los efectos de los productos farmacéuticos en los sistemas biológicos se lleva a cabo utilizando un solo medicamento a la vez (Godoy et al., 2105).

Por ejemplo, la toxicidad aguda de los analgésicos no opiáceos se ha demostrado en los diferentes niveles tróficos, causando mayor toxicidad en el ecosistema acuático que en el ecosistema terrestre. Los principales efectos adversos observados en los organismos del ecosistema acuático son inmovilización, inhibición del crecimiento y muerte. Los efectos a largo plazo son en la reproducción y la bioacumulación (hígado, riñón, músculo y branquias) (tabla 2.4), los cuales se observan principalmente en crustáceos y peces (Cuñat et al., 2016).

Un gran número de los antidepresivos ha sido identificado en agua, sedimentos fangosos y tejidos biológicos de organismos acuáticos (Moreno et al., 2013). Entre los diferentes grupos de antidepresivos destacan los inhibidores selectivos de la recaptación de la serotonina (ISRS) por su elevado consumo en las últimas décadas. Los ISRS causan toxicidad aguda y crónica a especies de diferentes niveles tróficos de ecosistemas acuáticos (tabla 2.4) y terrestres, ya que la serotonina (que regula sus sistemas fisiológicos y diversas funciones endocrinas) puede bioacumularse (Cuñat et al., 2016). Se ha determinado la presencia de varios

antidepresivos en tejidos biológicos de peces, enfatizando la posibilidad de una bioacumulación en organismos acuáticos (Moreno et al., 2013). La fluoxetina (Prozac®) y su metabolito norfluoxetina, son los dos antidepresivos más investigados.

Entre los bloqueadores beta, el metoprolol es un compuesto de preocupación, debido a su alto consumo, pseudopersistencia y potencial ecotoxicidad. Este fármaco tiene una ecotoxicidad potencial a nivel de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en algunos casos específicos como la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) y a nivel de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para otros organismos (Rubirola et al., 2014). En la figura 2.5, se muestran el porcentaje de estudios de ecotoxicidad publicados de los diferentes antihipertensivos en 43 artículos publicados entre 1994 y 2014.

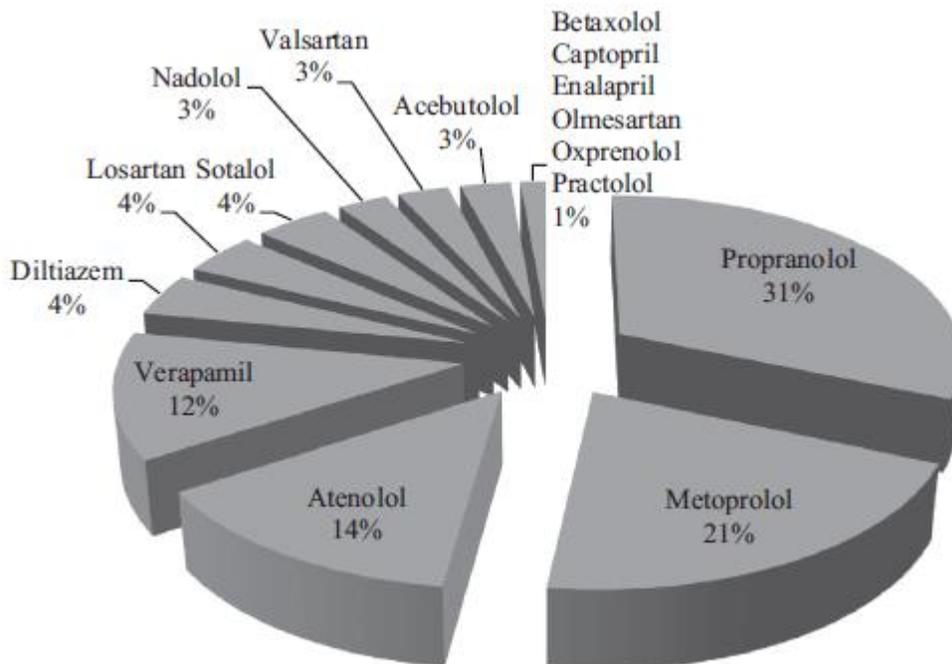


Figura 2.6 Porcentaje de estudios ecotoxicológicos publicados sobre diferentes fármacos antihipertensivos, descritos en 43 artículos publicados entre 1994 y 2014. Fuente: Godoy et al., 2015.

Tabla 2.4 Ensayos de toxicidad de fluoxetina y metoprolol en organismos acuáticos y sus efectos adversos.

FLUOXETINA

Especie	Exposición	Reacción adversa	Referencia
<i>Danio reiro</i>	LOEC: 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Reducción del cortisol	Abreu et al., 2014
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	LOEC: 36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ LOEC: 56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Estimulación de la reproducción Alteración de la fecundación	Christen et al., 2010
<i>Crassostrea gigas</i>	LOEC: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ EC ₅₀ : 187 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ LOEC: 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ EC ₅₀ : 191.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Sobre la metamorfosis (larvas) Sobre el desarrollo (larvas)	Di Poi et al., 2014
<i>Artemia salina</i>	EC ₅₀ : 13.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Inmovilización	Minguez et al., 2014
<i>C. gigas</i>	EC ₅₀ : 188 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (24 h) EC ₅₀ : 192 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (36 h)	Sobre la metamorfosis Sobre el embrión	
<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ : 5.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (48 h)	Inmovilización	
<i>Hydra attenuata</i>	EC ₅₀ : 7.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h) EC ₅₀ : 8.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)	Supervivencia del adulto Regeneración de los pólipos	
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC ₅₀ : 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (72 h)	Inhibición del crecimiento	
<i>Skeletonema marinoi</i>	EC ₅₀ : 43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (72 h)	Inhibición del crecimiento	
<i>C. dubia</i>	LC ₅₀ : 234 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (48 h) 56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^a	Mortalidad Aumento en fecundación	
<i>Daphnia magna</i>	NOEC: 8.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (21 d) LOEC: 31 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (21 d) LC ₅₀ : 820 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (48 d) 36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (30 d) ^a	Sobre longitud del recién nacido Mortalidad Estimulación reproductiva	
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	EC ₅₀ : 169.81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)	Inhibición del crecimiento	
<i>Gammarus pulex</i>	LOEC: 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ LC ₅₀ : 546 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (7 d)	Sobre el comportamiento Mortalidad	
<i>Hyallolella azteca</i>	NOEC: 33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (28 d) LOEC: 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (28 d)	Sobre el crecimiento	
<i>Pimephales promelas</i>	LC ₅₀ : 705 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (48 h)	Mortalidad	

<i>Potamopygus antipodarum</i>	NOEC: 13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ LOEC: 69 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ EC ₁₀ : 0.81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (56 d) NOEC: 0.47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (56 d)	Sobre la reproducción Embriones sin cáscara	Santos et al., 2010 Flaherty et al., 2001
<i>Pseudokirckneriella subcapitata</i>	IC ₅₀ : 44.99 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h) EC ₅₀ : 24 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (120 h)	Inhibición del crecimiento Sobre el crecimiento	
<i>Scenedesmus acutus</i>	IC ₅₀ : 91.23 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)	Inhibición del crecimiento	
<i>Scenedesmus Quadricauda</i>	IC ₅₀ : 212.98 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)	Inhibición del crecimiento	
METOPROLOL			
Especie	Exposición	Reacción adversa	Referencia
<i>D. subspicatus</i>	EC ₅₀ : 7.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (72 h)	Inhibición del crecimiento	Cleuvers (2003)
<i>Lemna minor</i>	NOEC: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (7 d)	Inhibición del crecimiento, área de la fronda	Maszkowska et al., 2014
<i>D. magna</i>	EC ₅₀ : 2.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (48 h) NOEC: 0.0012 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Inmovilización Longitud corporal de neonatos (F1, F4 y F6), longitud corporal de hembras (F1, F2 y F5), edad de la primera reproducción (F1- F5), número de descendientes (F1-F3, F5)	Czech et al., 2014 Dietrich et al., 2010
<i>D. rerio</i>	EC ₅₀ : 31 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (72 h) NOEC: 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)	Coagulación del embrión, anomalías, eclosión infructuosa, deformaciones y retraso del crecimiento Tasa de eclosión y mortalidad	Van den Brandhof and Montforts (2010) Sun et al., 2014
<i>Aliivibrio fischeri</i>	NOEC: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (30 min)	Inhibición de la bioluminiscencia	Maszkowska et al., 2014

Fuente: Cuñat et al., 2016. Godoy et al., 2015.

LOEC= Concentración mínima a la que se observa efecto.

EC₅₀= Concentración necesaria para producir el efecto en el 50%de la población.

IC₅₀= Concentración que inhibe al 50% de la población.

LC₅₀= Concentración que produce la mortalidad en el 50% de la población.

NOEC= Concentración máxima a la que se observa efecto.

F0-F6: Generaciones de los cladóceros *D. magna*.

2.7 Métodos de detección y cuantificación de compuestos emergentes

El rápido desarrollo de la instrumentación analítica muy sensible y automatizada en la última parte del siglo XX, ha significado que en el siglo XXI podamos ver un gran número de sustancias en el medio ambiente acuático que antes eran indetectables, a pesar de haber sido potencialmente presentes por muchos años (Taylor y Senac, 2014). El rápido desarrollo y la mejora de estos métodos durante los últimos años ofrece la oportunidad no sólo de determinar niveles trazas de contaminantes emergentes en muestras ambientales, sino también para identificar y detectar sus productos de transformación. Esto es particularmente un paso importante hacia la protección de la calidad ambiental y la salud humana (Sharma, 2012).

Parámetros fisicoquímicos como el coeficiente de distribución octanol /agua (K_{ow}), la constante de Henry y la constante de disociación permiten describir su equilibrio químico y dinámico, y proporcionan información sobre el procedimiento analítico ideal para su identificación (Jimenez, 2011). Para el análisis de fármacos se han empleado fundamentalmente la cromatografía de gases y la de líquidos con espectrometría de masas, pero la tendencia es emplear, tanto en una como en otra, la espectrometría de masas en tándem para poder diferenciar entre posibles isómeros (Tejada et al., 2014).

Debido a que se requieren diferentes equipos analíticos para la detección y cuantificación de cada familia de compuestos, lo ideal es agrupar los compuestos y emplear un método analítico común y que resulte adecuado. Los dos métodos más comunes para la cuantificación en efluentes son la cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas (GC/MS por sus siglas en inglés) y la cromatografía de líquidos con detector selectivo de masas (HPLC/MS por sus siglas en inglés). Por ambos métodos los compuestos por medir se deben extraer del agua por extracción en fase sólida (SPE) empleando resinas comercialmente disponibles. Para los métodos de GC/MS, generalmente es necesario derivatizar los compuestos previamente al análisis. En el caso de los métodos con HPLC, las muestras requieren de una limpieza por extracción selectiva para eliminar las interferencias ocasionadas por la materia orgánica. (Snyder et al., 2001). Para ambas técnicas, el acoplamiento al detector selectivo de masas es empleado para controlar las interferencias derivadas de la materia orgánica en agua residual (Silva, 2008).

Las ventajas importantes de la derivatización:

- Mejoran la separación y detectabilidad de los analitos.
- Aumenta la volatilidad y disminuye la polaridad de compuestos polares
- Mejora la estabilidad térmica de los analitos.
- Mejora el comportamiento de los compuestos hacia los detectores selectivos, tales como el detector de captura de electrones y espectrometría de masas.

El propósito de la formación de los derivados es mejorar el límite de detección, la selectividad o ambas (Farajzadeh et al., 2014).

2.8 Tratamiento de aguas residuales mediante biorreactores con membrana

La tecnología de biorreactor con membrana (BRM) combina el proceso de degradación biológica usando biomasa en estado suspendido con una separación sólido-líquido por filtración utilizando una membrana. El desarrollo de la tecnología BRM empezó con su aplicación en el tratamiento terciario del efluente secundario, para obtener un efluente final de alta calidad que puede ser reutilizado para diferentes propósitos. Sin embargo, en los últimos 10 años, los BRM se han convertido en una eficaz tecnología de tratamiento secundario, en donde las membranas aplicadas son usualmente de microfiltración y ultrafiltración (Radjenovic et al., 2008). El uso de la tecnología de membranas de micro y ultrafiltración (con tamaño de poro que oscila desde 0.05 hasta 0.4 micras) en los sistemas de BRM permite la retención física completa de flóculos bacterianos y de prácticamente todos los sólidos suspendidos en el biorreactor. De esta manera se pueden obtener altas concentraciones de biomasa (sólidos suspendidos) dentro del BRM que permiten un funcionamiento con altas cargas orgánicas volumétricas (Kimura et al., 2005).

Las primeras aplicaciones a escala real de los BRM fueron desarrollados a finales de 1960. Los desarrollos comerciales relevantes tuvieron lugar a finales de 1980 y principios de 1990, por ejemplo, en Japón, los programas de gobierno promovieron la actividad de investigación de la empresa de maquinaria agrícola Kubota. Como consecuencia de ello, a finales de 1996, 60 plantas Kubota estaban en operación en Japón para el tratamiento de aguas residuales domésticas y más tarde para el tratamiento de efluentes industriales.

En el mismo período, en los Estados Unidos, Zenon Environmental estaba trabajando en este proyecto y por la década de 1990, la primera patente fue registrada. A finales de la década de 1990 y principios de 2000, una enorme cantidad de investigación y actividades comerciales condujeron al desarrollo de varios productos y sistemas de BRM (Sharma, 2012).

2.8.1 Definición y clasificación de las membranas

Una membrana es una película delgada que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia, para muchos procesos la membrana actúa para rechazar a los contaminantes que pueden ser suspendidos o disueltos en el agua residual, permitiendo obtener agua “purificada” a través de ella. La figura 2.6 muestra el principio básico de separación mediante una membrana.

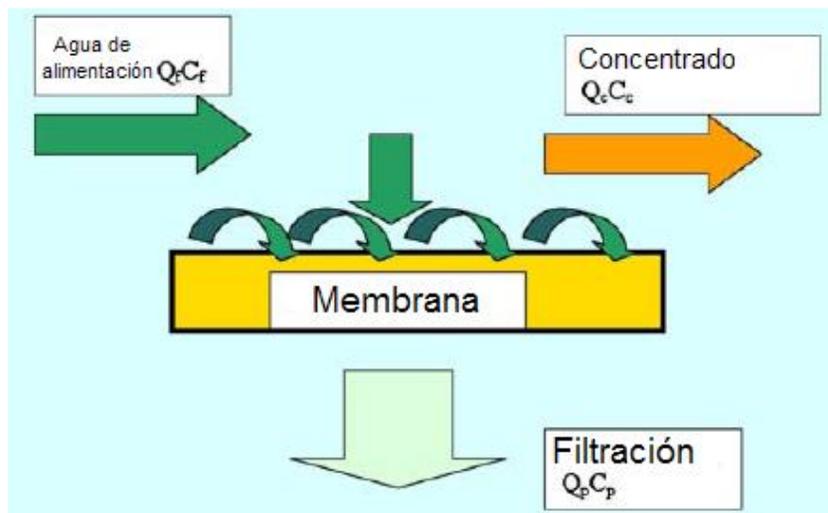


Figura 2.7 Principio básico de una membrana.

Las membranas son clasificadas de acuerdo al tamaño de poro o corte molecular y a la presión aplicada. Los intervalos de los valores de cada uno de estos parámetros para los diferentes tipos de membranas se presentan en la tabla 2.5. Las membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) remueven impurezas (sólidos suspendidos y partículas) por exclusión de tamaño (filtración). En nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), la remoción es lograda mediante la difusión y la exclusión de carga (electrostática), así como la exclusión por tamaño.

Tabla 2.5 Características generales de las membranas.

Operación de la membrana	Fuerza impulsora	Mecanismos de separación	Intervalo de corte molecular [Da]	Intervalo del tamaño de poro [micra]	Presión de operación [psi]
Microfiltración	Presión o vacío	Filtración	>100 000	0.1-10	1-30
Ultrafiltración	Presión	Filtración	>2000-100 000	0.01-0.1	3-80
Nanofiltración/baja presión Ósmosis Inversa	Presión	Filtración + Solución Difusión+ Exclusión	300 -1000	0.001-0.01	70-220
Ósmosis Inversa	Presión	Solución Difusión+ Exclusión	100 -200	<0.001	800-1200

Fuente: Water Environment Federation, 2006.

La figura 2.7 compara los cuatro procesos diferentes de separación por filtración por medio de membranas y muestra los contaminantes típicos eliminados por cada proceso. De acuerdo con la figura 2.7, los procesos de separación por membrana que más se aplican son:

- ✚ Microfiltración (MF) remoción bacterias y microorganismos patógenos.
- ✚ Ultrafiltración (UF) remoción de algunos virus y coloides.
- ✚ Nanofiltración (NF) remoción de moléculas de alto peso molecular.
- ✚ Ósmosis inversa (OI) remoción de sólidos disueltos, sales y iones metálicos.

Dependiendo de los contaminantes específicos de interés para un sistema de tratamiento de aguas residuales, la selección del tipo correcto de membrana se debe basar de acuerdo a los objetivos que se requieren en la calidad del efluente.

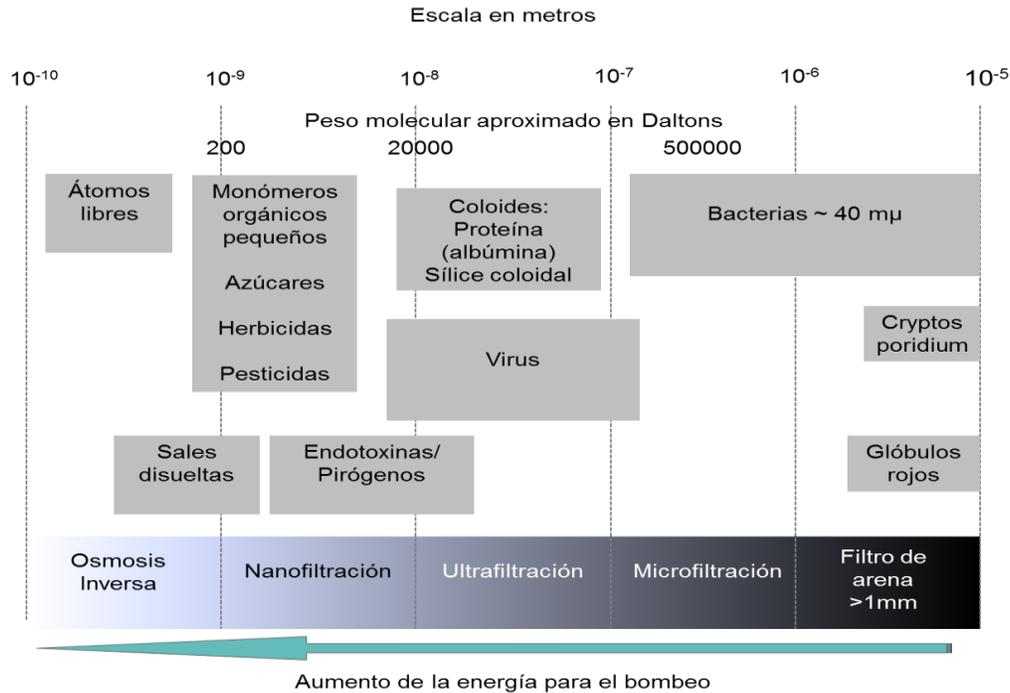


Figura 2.8 Comparación de los procesos de filtración de membranas (Judd and Jefferson, 2003).

2.8.2 Terminología en la operación de los biorreactores con membrana

A continuación, se definen los conceptos básicos utilizados en los sistemas de BRM.

Influyente o agua de alimentación. - Es el flujo del agua que entra al reactor para ser tratada.

Efluente o permeado. - Se refiere al agua tratada en el reactor biológico que pasa a través de las membranas.

Flux. - Es definido como el volumen de agua que pasa a través de la membrana por unidad de tiempo y por unidad de superficie de área de la membrana; se expresa en unidades de litros por metros cuadrados del área superficial de la membrana por hora. El flux en los BRM es particularmente afectado por la concentración del licor mezclado.

$$J = \frac{Q_p}{A_{membrana}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

J = Flux, ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

Q_p = Flujo del permeado, ($L \cdot h^{-1}$).

$A_{membrana}$ = Área superficial de la membrana, (m^2).

Flux crítico y subcrítico. - El flux crítico es un parámetro para definir las condiciones hidrodinámicas de los BRM, en donde la presión transmembrana incrementa rápidamente y el flux declina progresivamente debido a una rápida deposición de sólidos sobre la superficie y/o poros de las membranas.

El flux subcrítico son las condiciones hidrodinámicas en donde la presión transmembrana y el flux permanecen constantes a través del tiempo. Las condiciones subcríticas pueden definirse para reducir el ensuciamiento de las membranas.

En la bibliografía es posible encontrar diferentes métodos para establecer las condiciones críticas de filtración, siendo conocido como “Flux-step method” (método de flujo escalonado) (Defrance y Jaffrin, 1999). Este método permite establecer el flujo crítico en un amplio rango de condiciones de operación, especialmente bajo diferentes concentraciones de sólidos suspendidos en el licor mezclado y diferentes caudales.

El método original establece una serie de etapas de filtración consecutivas. Existen modificaciones del método original que intercalan etapas de retroalavado o relajación entre las etapas de filtración con el fin de minimizar el efecto del ensuciamiento reversible entre escalones sucesivos. En cada etapa de filtración se incrementa el flujo de permeado en una cantidad prefijada con respecto a la etapa anterior, los datos de la presión transmembrana (PTM) a lo largo de cada uno de los escalones de flujo establecido es monitoreado. Mientras la filtración se encuentre en condiciones subcríticas, la PTM y el flujo de permeado seguirán una relación lineal. Sin embargo, una vez superado el flujo crítico, el incremento de la PTM será cada vez mayor, hecho que indica que el ensuciamiento ha comenzado a producirse. Por tanto, en función de la definición de flujo crítico seleccionado, será posible determinar el valor de éste para cada rango de condiciones de operación (Ferrer y Roblez, 2012).

Recuperación. - Es el porcentaje de la alimentación que es convertida en permeado. Puede ser expresada como:

$$\theta = \frac{Q_P}{Q} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

θ = Conversión o grado de recuperación, (%).

Q_P = Caudal del permeado, (m^3).

Q = Caudal del influente, (m^3).

Remoción de contaminantes. - La remoción de contaminante es definido como el porcentaje de contaminante removido del influente por la membrana y puede ser calculado por la fórmula que se muestra a continuación.

$$R_{Cont} = \frac{C_F - C_P}{C_F} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

R_{Cont} = Contaminante removido, (%).

C_F = Concentración del contaminante en la alimentación, (por ejemplo, $\mu g \cdot L^{-1}$).

C_P = Concentración del contaminante en el permeado, (por ejemplo, $\mu g \cdot L^{-1}$).

Los contaminantes removidos pueden ser calculados por algún parámetro de interés (turbiedad, sólidos suspendidos totales, carbón orgánico total, etc.).

Tamaño de corte molecular o tamaño de corte molecular nominal (MWCN). -

Es el diámetro de poro equivalente, normalmente en μm o Daltons. El Sistema Internacional define a un Dalton como unidad de masa atómica y equivale a una doceava parte de la masa de un átomo de carbono 12 en su estado fundamental nuclear y electrónica. Para las membranas de UF en concreto, la selectividad se define por el tamaño de corte molecular en Dalton.

Ensuciamiento o colmatación de la membrana. - Es la reducción del flujo a través de una membrana causado por la acumulación de contaminantes. El ensuciamiento de una membrana puede tener lugar en la superficie (macro ensuciamiento) o dentro del poro (ensuciamiento de poro o micro ensuciamiento). El ensuciamiento puede ser reversible (limpieza por aire o limpieza química) o no reversible.

Presión transmembrana (PTM). - Es el gradiente de presión definido por la presión de alimentación y la presión del filtrado. Para los BRM con configuración sumergida, la PTM es la presión de succión o presión negativa. Las unidades se expresan en Pascales (Pa). La PTM y el flux son un indicador para evaluar el ensuciamiento de la membrana. La PTM se puede expresar de la siguiente forma:

$$PTM = \frac{P_E + P_P}{2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

PTM=Presión transmembrana, (Pa).

P_E = Presión a la entrada del módulo de membrana, (Pa).

P_P = Presión a la salida por el lado del permeado, (Pa).

Permeabilidad. - La permeabilidad es la combinación de flujo y de PTM: el flujo por unidad de presión de fuerza.

$$K = \frac{J}{PTM} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde:

K= permeabilidad, ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$).

J= flux, ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

PTM= presión transmembrana, (Pa).

Considerando los conceptos básicos anteriores, en la tabla 2.6 se muestran los parámetros de operación típicos en los biorreactores con membrana.

Tabla 2.6 Parámetros de operación y desempeño de los biorreactores con membrana.

Parámetro	Unidades	Intervalo
Carga orgánica volumétrica	kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹	1.2-3.2
SSLM	mg·L ⁻¹	5,000-20,000
SSVLM	mg·L ⁻¹	4,000-16,000
A/M	g DQO·g ⁻¹ SSVLM·d ⁻¹	0.1-0.4
TRS	Día	5-20
TRH	Hora	4-6
Flux	L·m ⁻² ·d ⁻¹	600-1100
Presión de succión	kPa	4-35
OD	mg·L ⁻¹	0.5-1.0
Parámetros de calidad de agua tratada		
DBO efluente	mg·L ⁻¹	< 5
DQO efluente	mg·L ⁻¹	< 30
N-NH₄ efluente	mg·L ⁻¹	< 1
NT efluente	mg·L ⁻¹	< 10
Turbiedad efluente	UNT	< 1

Fuente: Stephenson et al., 2000.

2.8.3 Materiales y configuración de las membranas

Los materiales usados para la fabricación de las membranas pueden ser clasificados en orgánicos e inorgánicos. Los materiales orgánicos están basados en celulosa o consisten en polímeros orgánicos modificados. Los materiales inorgánicos como metales y cerámicos son usados para aplicaciones industriales, pero a menudo son de alto costo para tratamiento de aguas residuales.

Los materiales más utilizados son la celulosa, polisulfona, poliacrilonitrilo (PAN), difluoruro de polivinilideno (PVDF), polietersulfona (PES), polietileno (PE) y polipropileno (PP). La tabla 2.7 muestra las ventajas y desventajas de algunos materiales de membrana.

Tabla 2.7 Ventajas y desventajas de los materiales de las membranas.

Polímero	Ventaja	Desventaja
Dióxido de titanio Dióxido de circonio	Buena resistencia térmica Buena resistencia química Buena resistencia mecánica	Muy costosa Limitada para MF y UF Material frágil
Acetato celulósico	Barato Resistente al cloro Disolvente homogéneo	Pobre estabilidad térmica Pobre estabilidad química Pobre estabilidad mecánica
Polisulfona	Esterilizable a vapor Resistente a pH Disolvente homogéneo	Pobre resistencia a los hidrocarburos
Polipropileno	Químicamente resistente	Hidrofóbico sólo en superficies tratadas
PTFE	Muy hidrofóbico Excelente resistencia orgánica Excelente estabilidad química Esterilizable	Muy hidrofóbico Caro
Poliamida	Buena estabilidad química Buena estabilidad térmica	Sensible al cloro

Fuente: Stephenson et al., 2000.

Las configuraciones de membranas utilizadas para los BRM son esencialmente las siguientes: placa y marco de hoja plana (FS), fibra hueca (HF) y multitubular (MT). En la figura 2.8 se muestran los esquemas de flujo para las diferentes membranas. Todas las configuraciones permiten una turbulencia adecuada para mejorar la limpieza de la superficie de la membrana durante el funcionamiento (Sharma, 2012).

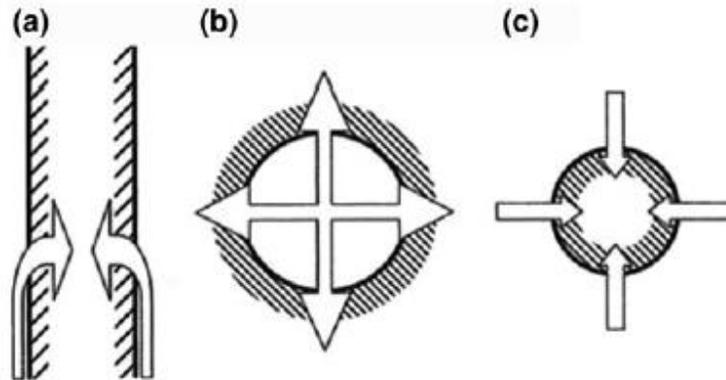


Figura 2.9 Esquema que muestra el flujo a través de la membrana: (a) placa y marco de hoja plana, (b) multitubular y (c) fibra hueca.

La resistencia a la filtración depende de las características de la membrana y de las características de los sólidos filtrados (Radjenovic et al., 2008).

2.8.4 Ventajas y desventajas de los biorreactores con membrana

Los BRM son sistemas muy compactos y eficientes en la separación de materia en suspensión y coloidal, que permiten obtener aguas regeneradas de elevada calidad físico-química y microbiológica. Esto ha favorecido su rápida implementación sustituyendo los sistemas convencionales de lodos activados que hoy en día están ampliamente utilizados en todo el mundo (Judd, 2010). Por ejemplo, en el caso de España, en 2011 ya se contaba con 45 sistemas de BRM en funcionamiento, de los cuales el primero fue instalado en las Islas Canarias en el año 2002. Otra de las ventajas tecnológicas de los BRM radica en que permiten independizar el TRH del tiempo de TRS. Además, las configuraciones de las unidades BRM son más compactas y de volumen reducido. No obstante, estos sistemas requieren gran cantidad de energía para el proceso de filtración, para mantener las condiciones aerobias y para promover la turbulencia necesaria para reducir los fenómenos de ensuciamiento que afectan a los módulos de membrana durante la operación (Vera et al., 2014).

2.8.5 Ensuciamiento de las membranas

El ensuciamiento y taponamiento de las membranas es un fenómeno común durante la filtración de una suspensión. Se debe tener en consideración que las fibras de ultrafiltración tienen una compleja estructura porosa, a través de la cual debe circular el líquido y quedar retenidos los sólidos de la suspensión a filtrar. Las partículas suspendidas, los coloides y las macromoléculas ensucian la membrana reduciendo el flujo del permeado (Wei et al., 2006).

El espesor de la capa límite es dependiente de la hidrodinámica del sistema y se puede disminuir mediante la turbulencia del flujo de líquido. Los mecanismos de ensuciamiento de las membranas se presentan en la figura 2.9. Hay cuatro principales tipos de ensuciamiento:

1. El bloqueo completo causado por la oclusión de los poros por las partículas sin superposición de partícula.
2. Bloqueo intermedio, causado por la oclusión de los poros por partículas con partículas en superposición.
3. Bloqueo estándar, donde las partículas más pequeñas que el tamaño de los poros de la membrana se depositan sobre las paredes de los poros reduciendo así el tamaño de poro.
4. Formación "torta" donde las partículas más grandes que el tamaño de los poros de la membrana se depositan sobre la superficie de la membrana.

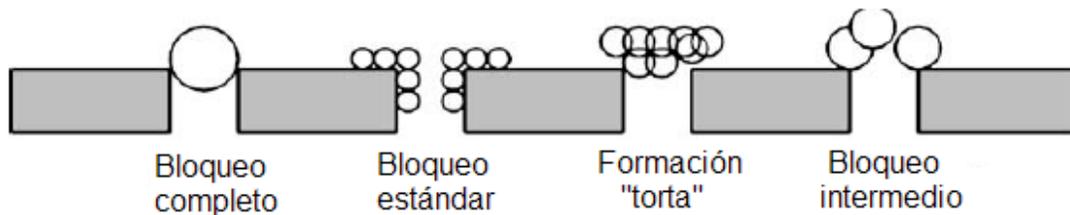


Figura 2.10 Mecanismos de ensuciamiento.

Los parámetros que intervienen en el diseño y operación de los procesos en los BRM tienen una influencia sobre la colmatación de la membrana. Hay cuatro factores que definen éste proceso, las características del módulo de la membrana, los parámetros de alimentación, la biomasa y las condiciones de operación. Estos factores se presentan en la figura 2.10 (Pierre Le-Clech et al., 2006).

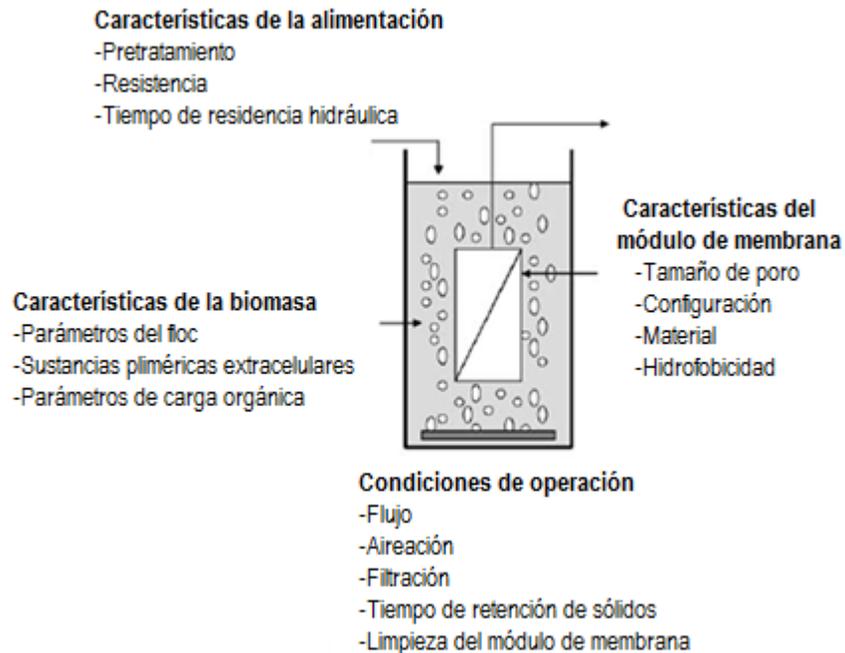


Figura 2.11 Factores de colmatación en los sistemas BRM.

2.8.6 Operación de los biorreactores con membrana sumergida

En general, la membrana de un sistema BRM opera en ciclos de permeación-relajación o permeación- retropulsación. El tiempo de los ciclos varía dependiendo del fabricante de la membrana.

Permeación. - El control de flujo del permeado está basado en la velocidad de flujo de entrada a la planta, el nivel de agua en el biorreactor y/o en el nivel del tanque de homogenización. Frecuentemente el flujo máximo de permeado está limitado por la PTM de modo que la membrana no esté expuesta a una excesiva PTM que pueda causar un incremento en el ensuciamiento de la misma.

Relajación. - Un sistema de membranas se encuentra en relajación cuando la filtración está suspendida (no hay flujo de permeado) mientras continúa la aireación. Comúnmente, un sistema de membranas es relajado por 30 a 60 segundos cada 10 a 15 minutos o más, dependiendo del fabricante. Por la aireación de la membrana sin permeación, algunos de los sólidos que se han acumulado en la superficie son desalojados; el resultado es una reducción de la PTM cuando empieza el siguiente ciclo de permeación. En algún momento el procedimiento de relajación de la membrana no será suficiente para recuperar el flujo de diseño por lo que será necesario llevar a cabo una limpieza química de recuperación (WEF, 2006).

Retropulsación ó retrolavado. - Se refiere al flujo inverso de permeado a través de la membrana para desprender las partículas atrapadas en los poros y sus cavidades. Las membranas de fibra hueca pueden ser retropulsadas mientras que las membranas planas no lo pueden debido a su estructura. En los sistemas de fibra hueca, las fibras tienden a ensancharse durante la retropulsación, por ello, sus cavidades se alargan permitiendo la separación de las partículas (WEF, 2006). Entre el 5% y el 30% del permeado producido se utiliza para el lavado a contracorriente. Esto también afecta a los costes de funcionamiento ya que, obviamente, se requiere energía para conseguir una presión adecuada para la reversión del flujo (Hai et al., 2013). Según Judd (2006) largos tiempos de retropulsación poco frecuentes (por ejemplo, 600 s de permeado y 45 s de retropulsación) son más eficientes que retropulsaciones con mayor frecuencia y tiempos cortos (por ejemplo, 200 s de permeado y 15 s de retropulsación).

2.8.7 Configuraciones de las membranas en los biorreactores

Los módulos de membrana pueden ser ubicados fuera del reactor o sumergidos dentro del reactor biológico (Sharma, 2012). Cuando el módulo de membranas es externo se utiliza una bomba para generar presión sobre la superficie de la membrana. El agua que atraviesa la membrana es el filtrado o permeado. El concentrado que contiene los sólidos suspendidos se recircula al reactor. Este tipo de biorreactor de membrana es simple y fácil de operar. Sin embargo, consume una gran cantidad de energía para generar una alta presión transmembrana y mantener el flujo de filtración deseado (figura 2.11) (Huang et al., 2000). La configuración impulsada por vacío con membranas sumergidas directamente en el biorreactor, opera en modo sin salida de sólidos (figura 2.12). Esta configuración es la más común para el tratamiento de aguas residuales (Radjenovic et al., 2008).

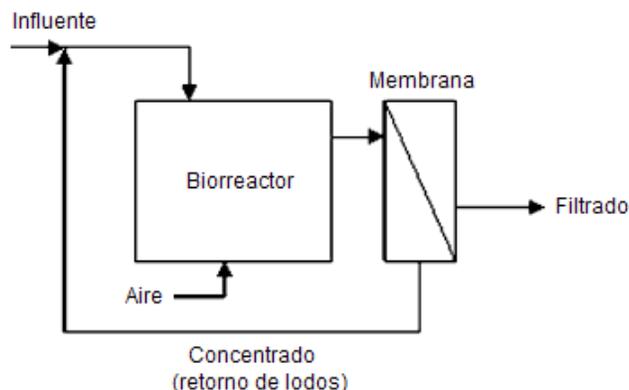


Figura 2.12 Biorreactor con membranas externa.

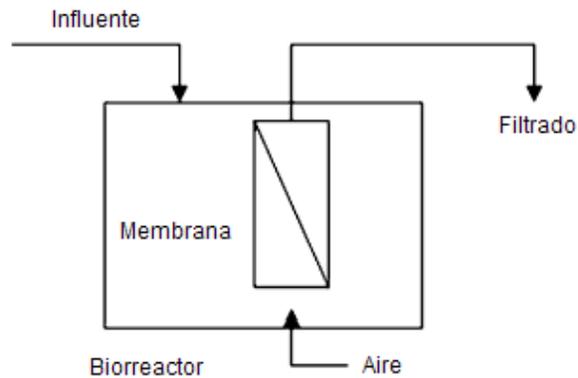


Figura 2.13 Biorreactor con membrana sumergida de filtración impulsada por vacío.

El consumo de energía necesario para la filtración con membranas sumergidas es significativamente menor (tabla 2.8). Ambas configuraciones necesitan un esfuerzo cortante sobre la superficie de la membrana para evitar ensuciamiento de la membrana con los constituyentes del licor mezclado. En los biorreactores con membranas externas las fuerzas cortantes se proporcionan a través de bombeo, mientras que en los biorreactores con membranas sumergidas se utiliza la aireación.

Tabla 2.8 Comparación de las condiciones de filtración para membranas externas de tipo tubulares y membranas sumergidas de tipo fibra hueca.

	Membranas externas de tipo tubulares	Membranas sumergidas de tipo fibra hueca
Producto	Zenon	Zenon
Modelo	Permaflow Z-8	ZeeWeed ZW-500
Área superficial [m ²]	2	46
Flujo de permeado [L·m ⁻² ·h ⁻¹]	50-100	20 - 50
Presión [bar]	4	0.2 - 0.5
Tasa de flujo de aire [m ³ ·h ⁻¹]	-	40
Energía para filtración [kWh·m ⁻³]	4-12	0.3 - 0.6

Fuente: Radjenovic et al., 2008.

2.8.8 Biorreactores con membrana para la remoción de productos farmacéuticos

Los biorreactores de membrana han ganado popularidad significativa recientemente y podrían ser útiles para la remoción de productos farmacéuticos. Se demostró que los BRM podrían producir una buena calidad del efluente en términos de sólidos en

suspensión y materia orgánica (Kimura et al., 2005). Presentan una serie de ventajas frente al tratamiento biológico convencional, como por ejemplo la posibilidad de operación a elevadas concentraciones de biomasa, reducida producción de lodos, menor concentración de sólidos disueltos y una mayor calidad del efluente (Patiño et al., 2014).

Los BRM son capaces de eliminar eficazmente un amplio espectro de microcontaminantes que son resistentes al proceso de lodos activados (Radjenovic et al., 2009). Esto es porque son capaces de retener en el lodo muchos compuestos, la superficie de la membrana también puede interceptar los compuestos y un alto TRS puede promover la degradación microbiana de los compuestos (Spring et al., 2007). La remoción de los CE en un BRM puede verse afectada por la edad y la concentración del lodo, la presencia de compartimentos anóxicos y anaerobios, la composición del agua residual, la temperatura de operación, el pH y la conductividad (Lou et al., 2014).

Los BRM son eficaces en la eliminación de contaminantes orgánicos hidrófobos y fácilmente biodegradables y menos eficaz para contaminantes hidrófilos y biológicamente persistentes (Tadkaew et al., 2011). La adsorción y la biodegradación son los mecanismos responsables de la eliminación de un CE en un BRM. El mecanismo de adsorción estará dominando cuando el $\log K_{ow}$ sea mayor que 3.2. Los compuestos altamente hidrófobos ($\log K_{ow} > 3.2$) no se acumulan en la membrana y algunos compuestos con una hidrofobicidad moderada se acumulan significativamente en la fase sólida (Mohammad et al., 2016).

Como se observa en la figura 2.13 y la tabla 2.9 la remoción de algunos CE mediante un sistema de tratamiento convencional es menor en comparación con un sistema de tratamiento con BRM. La remoción con un sistema de BRM es notablemente mayor para el caso de algunos compuestos.

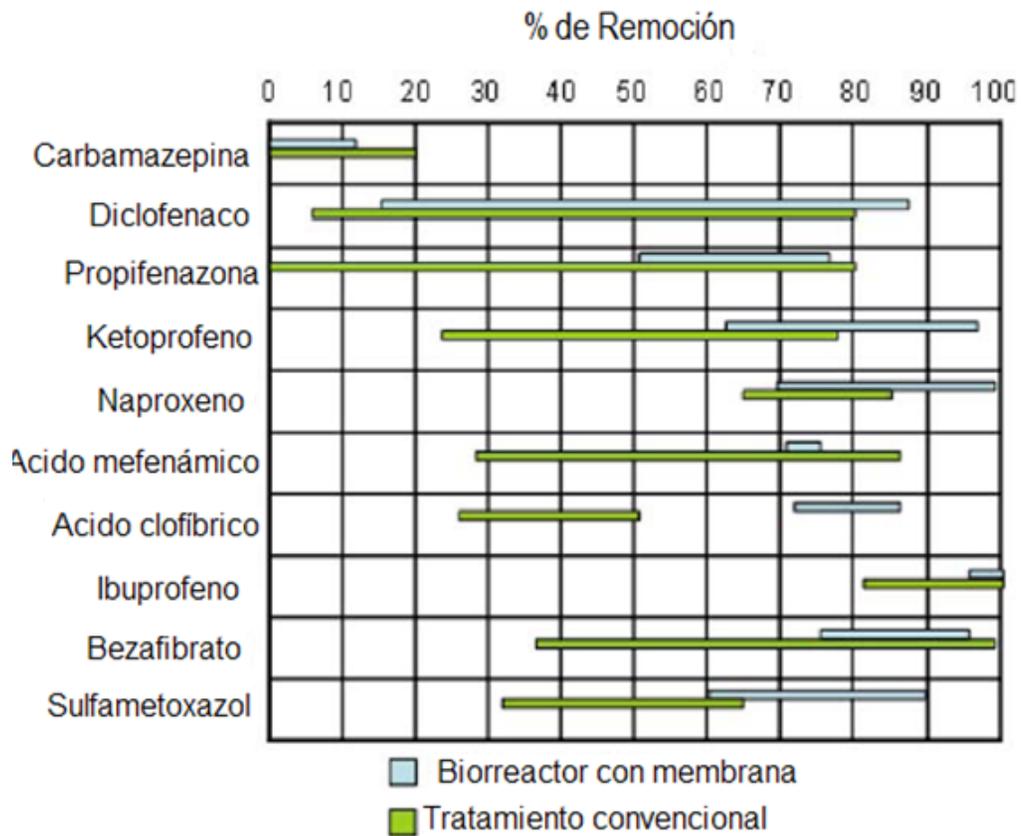


Figura 2.14 Remoción de fármacos en un biorreactor de membrana y un tratamiento convencional (Radjenovic et al., 2008).

Tabla 2.9 Comparación de la eficiencia de remoción de contaminantes emergentes en un sistema de lodos activados y un BRM.

Compuesto	%Remoción BRM	%Remoción Lodos Activados	% Biodegradación	% Sorción	Referencias
Ibuprofeno	99	99	90-100	<5	Joss 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 fenofibrico	99	99	0	100	Radjenovic et al. (2009) Jelic et al. (2011)
Trimetoprim	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	80-90	0	98*	Kim et al. (2014)
Ciprofloxacina	89	-	0	98*	Kim et al. (2014)
Ofloxacin	93.5	75	0	86*	Sipma et al. (2010) Kim et al. (2014)

*Valores para BRM

Fuente: Tiwari et al.,(2017).

Kimura et al. (2005) realizaron un estudio en donde utilizaron dos biorreactores de membrana sumergida a escala piloto instalados en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. Ambos biorreactores fueron equipados con membranas de microfiltración, con 1.3 m² de superficie, de tipo fibra hueca, con un tamaño de poro nominal de 0.4 µm y el material de la membrana fue difluoruro de polivinilo. Uno de los BRM se alimentó directamente con las aguas residuales crudas, mientras que el otro BRM con agua pre-tratada. Se concluyó que el ibuprofeno se elimina fácilmente mediante el tratamiento biológico. Este compuesto estaba contenido en las aguas residuales crudas en concentraciones de ng·L⁻¹, reflejando su uso generalizado. La concentración de ibuprofeno se redujo a alrededor de 10 ng·L⁻¹. En contraste al ibuprofeno, el diclofenaco y el dicloropropeno eran difíciles de remover mediante los tratamientos biológicos.

Qunitana et al. (2005) investigaron la degradación microbiana de varios productos farmacéuticos presentes en aguas residuales y la remoción de éstos en un BRM. Estos autores reportaron la formación de metabolitos potencialmente estables durante la transformación ketoprofeno y bezafibrato, que puede tener más atención en el análisis de la eliminación de los compuestos emergentes en tecnologías de tratamiento de aguas residuales. En experimentos de laboratorio, la degradación de ketoprofeno produjo dos metabolitos formados por los bifenilos, éteres de bifenilo y compuestos relacionados. El bezafibrato fue degradado hidrolíticamente produciendo un metabolito degradable (ácido 4-clorobenzoico) y otro metabolito que no se mineralizó. El ibuprofeno, bezafibrato y el naproxeno se degradaron sólo con la adición de una fuente de carbono externa (co-metabolismo), mientras que el diclofenaco no se transformó. En el mismo estudio, los dos únicos metabolitos encontrados en aguas residuales eran hidroxil-ibuprofeno y ácido 4-clorobenzoico,

los cuales se detectaron en el influente al BRM, mientras que en el efluente no estaban presentes. Todavía no está claro qué tipo de efecto adverso pueden tener estos compuestos sobre los seres humanos y el medio ambiente, el seguimiento de estos subproductos farmacéuticos debe establecerse en las plantas de tratamiento (Radjenovic et al., 2008).

Secondes et al. (2014), utilizaron un sistema de membranas de ultrafiltración para la remoción de contaminantes emergentes en específico diclofenaco, carbamazepina y amoxicilina, la concentración de los CE fue de 10 ppm de cada uno en agua desionizada, concluyeron que la retención es más alta en el caso del diclofenaco, seguido de carbamazepina y, por último, amoxicilina. La remoción de la carbamazepina es muy similar a la remoción del diclofenaco, pero el resultado de la remoción es ligeramente menor. Esto debido a las características similares de ambos compuestos, son ácidos débiles y moderadamente hidrofóbicos. Sin embargo, la carbamazepina en ambas características es inferior. La tendencia observada para la amoxicilina es diferente, donde mejoras considerables fueron observadas después de una hora en el sistema, en un lapso de 20 a 40 minutos el proceso mostró un máximo de remoción, sin embargo, la ecografía muestra un efecto perjudicial, el cual podría ser causado por la desorción de las especies o metabolitos de la amoxicilina, este fenómeno se ha observado en otros estudios.

3. Metodología

3.1 Descripción del sistema experimental

El sistema experimental (figura 3.1 y 3.2) estuvo conformado por dos reactores con biomasa suspendida, uno anóxico y un BRM aerobio operados en serie. El reactor anóxico tenía forma de un prisma rectangular elaborado de acrílico y contó con dos agitadores tipo propela para mantener la biomasa en estado suspendido. Las dimensiones de este reactor fueron 0.33 m de largo, 0.18 m de ancho y 0.22 m de altura; el volumen efectivo (V_{efectivo}) fue de 9 L.

El agua residual utilizada como modelo en este estudio se alimentaba de forma continua al reactor anóxico mediante una bomba peristáltica, posteriormente el licor mezclado fue transferido mediante otra bomba peristáltica al reactor aerobio.

El reactor aerobio tenía una forma cilíndrica, fue elaborado de acrílico, con un diámetro de 0.215 m y una altura de 0.593 m; su V_{efectivo} fue de 17 L. En el interior del reactor aerobio fue sumergido un módulo de membrana de ultrafiltración de tipo fibra hueca elaborada de polisulfona (General Electric), las propiedades del módulo de membrana se presentan en la tabla 3.1. En la parte inferior del módulo de membrana se instalaron cuatro difusores de piedra porosa que suministraban aire con el objetivo de proveer oxígeno a los microorganismos, permitir un mezclado homogéneo en el reactor y minimizar el ensuciamiento de la membrana. La aireación fue controlada por medio de una válvula garantizando una concentración de oxígeno disuelto (OD) mayor que $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la obtención del permeado y para el retrolavado se utilizaron bombas peristálticas respectivamente. El control de los ciclos de succión y de retrolavado se realizaba mediante dos válvulas solenoides conectadas a un temporizador. El ciclo de succión fue de 10 minutos y el de retrolavado fue de 1 minuto. La biomasa del reactor aerobio se recirculaba al reactor anóxico mediante una bomba peristáltica aplicando una relación de recirculación (caudal de recirculación/caudal influente) de 1.0.

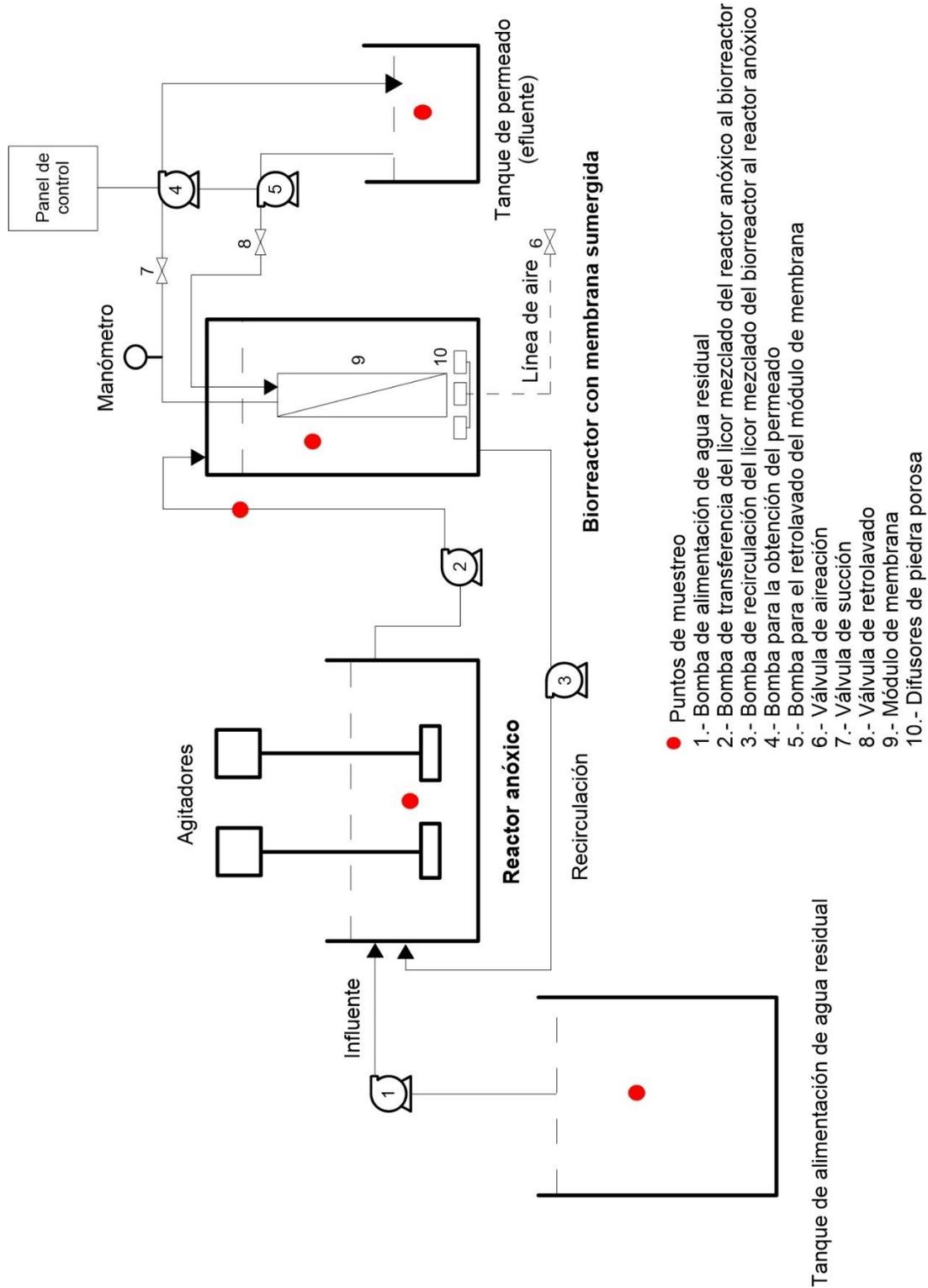


Figura 3.1 Diagrama del sistema experimental

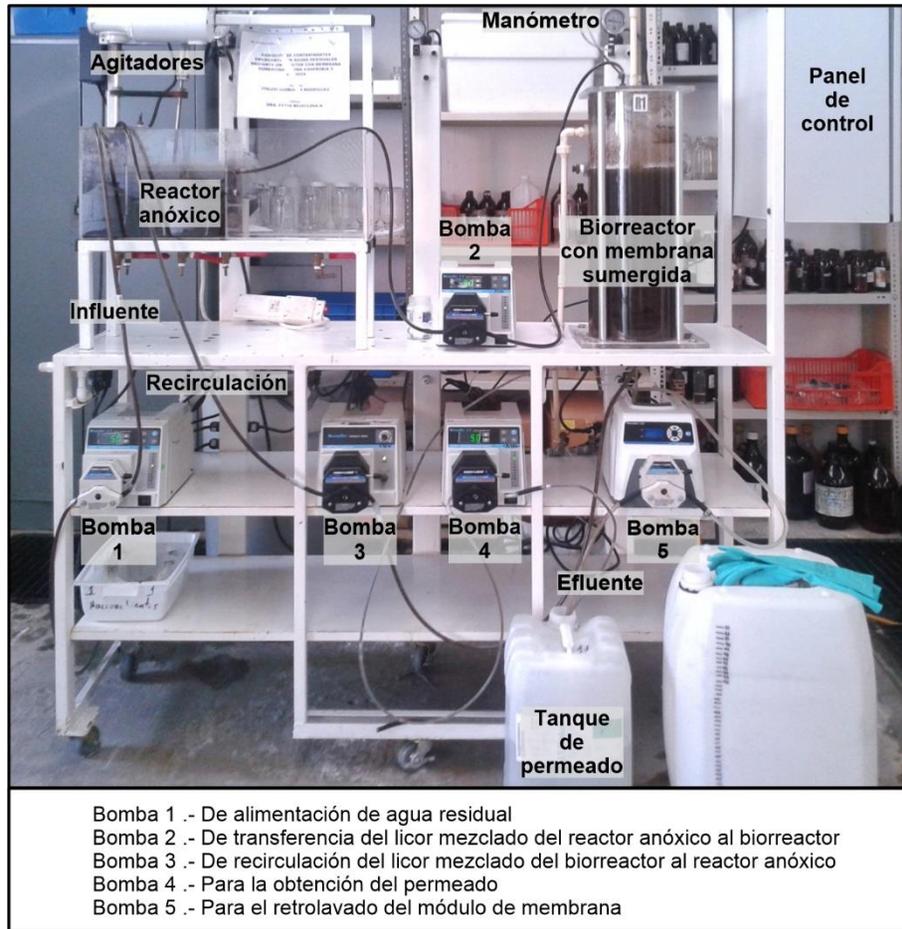


Figura 3.2 Sistema experimental en operación.

Tabla 3.1 Propiedades del módulo de membrana. Fuente: General Electric.

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

3.2 Procedimiento experimental y seguimiento del proceso biológico

El agua residual utilizada como modelo para realizar el estudio provenía de la unidad habitacional el Texcal ubicada en el municipio de Jiutepec, Morelos; la cual se transportaba al laboratorio y se acumulaba en un tanque de 150 L de volumen en el cual se llevaba a cabo una sedimentación de los sólidos suspendidos. Los dos reactores del sistema experimental se inocularon con biomasa proveniente del reactor de lodos activados (aeración extendida) de la planta de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua con una concentración de SST de $3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y después empezó la alimentación con el agua residual modelo previamente sedimentada. El sistema experimental fue operado por 294 días. Durante la fase de la aclimatación de la biomasa al sustrato del agua residual modelo y a las nuevas condiciones de operación (primera fase experimental), se mantuvo un caudal (Q) del influente de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con tiempos de residencia hidráulica (TRH) de 4.9 y 8.5 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El tiempo de retención de sólidos (TRS) fue de 30 días.

Durante la segunda fase experimental el caudal de alimentación fue mayor, de $3.3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con TRH de 3.0 y 5.1 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente; el TRS fue de 20 días. Para la última fase experimental el caudal de alimentación fue de $5.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con TRH de 1.60 h en el reactor anóxico y 2.7 h en el aerobio; el TRS fue de 10 días. Para lograr los TRS deseados se realizaban extracciones periódicas de biomasa en el reactor aerobio.

En la tabla 3.2 se presentan los parámetros de operación durante las diferentes fases del período experimental, que permitieron evaluar el desempeño del sistema.

Tabla 3.2 Parámetros de operación del sistema.

Fase experimental	Anóxico			Aerobio		
	Q [$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$]	SSTLM [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	TRH [h]	SSTLM [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	TRH [h]	TRS [d]
Aclimatación	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Primera fase	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Segunda fase	3.3	1,500	3.0	3,000	5.1	20
Tercera fase	5.6	1,000	1.6	3,000	2.7	10

Unas semanas después del arranque del sistema experimental comenzó el muestreo para realizar el seguimiento de los parámetros de calidad del agua y de la concentración de la biomasa en los reactores.

Los parámetros de calidad del agua como son $DQO_{soluble}$, nitrógeno amoniacal ($N-NH_4$), nitritos ($N-NO_2$), nitratos ($N-NO_3$), fósforo ($P-PO_4$), y los contaminantes emergentes (CE) se determinaban en cada punto de muestreo con la frecuencia que se presenta en la tabla 3.3. Los parámetros como pH, temperatura y OD se determinaban diariamente. Los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se determinaban una vez por semana en los dos reactores del sistema experimental.

Tabla 3.3 Parámetros de muestro en los diferentes puntos del sistema.

Parámetro	Frecuencia	Influyente	Reactor anóxico	Reactor aerobio (BRM)	Efluente reactor anóxico	Efluente BRM
pH	Diario					
Temperatura	Diario					
OD	Diario					
DQO	3 semana					
$N-NH_4^+$	3 semana					
$N-NO_2^-$ y $N-NO_3^-$	3 semana					
$P-PO_4$	2 semana					
NTK	2 semana					
SST	1 semana					
SSV	1 semana					
CE	1 semana					

La evaluación de la remoción de los compuestos emergentes se realizó mediante la adición de los compuestos seleccionados (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) al agua residual modelo ajustando su concentración en el agua residual a las reportadas en la literatura para aguas residuales (tabla 2.3) : $2 \mu g \cdot L^{-1}$ para la fluoxetina y $5 \mu g \cdot L^{-1}$ para el ácido mefenámico y el metoprolol.

Los compuestos emergentes se adquirieron de Sigma-Aldrich y tuvieron un grado de pureza $>98\%$. Se prepararon soluciones concentradas de los compuestos, de las cuales se adicionaban cantidades previamente calculadas al agua residual.

3.3 Técnicas analíticas.

En la tabla 3.4 se muestran las técnicas analíticas que se utilizaron para determinar cada parámetro físico-químico y biológico.

Tabla 3.4 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros físico-químicos y biológicos.

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-NH ₄	Espectrofotometría HACH 8038, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 4500 (2001) y a la NMX-AA-026-SCFI-2001 APHA, AWWA, WEF; Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 1998; 20th Ed. Part 4500-NH ₃
N-NO ₂	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-099-SCFI-2006 NMX-AA-099-SCFI-2006. Análisis de Agua- Determinación de Nitritos en Aguas Naturales y Residuales- Método de prueba
N-NO ₃	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-079-SCFI-2001 NMX-AA-079-SCFI-2001. Análisis de Agua- Determinación de Nitratos en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas
NTK	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Washington, American Public Health Association, 1998; 20st Ed. Part 4500-N _{ORG}
P-PO ₄	Espectrofotometría HACH 8048, de acuerdo a la NMX-AA-029-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	Método de cromatografía de gases por espectrometría de masas para la detección simultánea de los tres compuestos en fase líquida (Flores y Mijaylova 2017)

3.4 Técnica para la detección de compuestos emergentes

Para la detección de los compuestos emergentes en estudio (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) se utilizó el método de cromatografía de gases por espectrometría de masas para la detección simultánea de los tres compuestos en fase líquida, este método fue desarrollado y validado por Flores y Mijaylova 2017 (Anexo 3).

3.5 Pruebas abióticas

Para definir las condiciones hidrodinámicas óptimas y disminuir los efectos de ensuciamiento del módulo de membrana se realizaron las pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas con el método de flux escalonado reportado por Denfrance y Jaffrin (1999). Las pruebas se realizaron con agua potable, con el objetivo de observar el comportamiento del módulo de membrana sin material colmatante y posteriormente con agua residual y biomasa (figura 3.4), la cual presentaba una concentración de SSTLM de $3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Resultados y discusión

4.1 Pruebas para la determinación de flux crítico y subcrítico

Las pruebas para la determinación del flux crítico y subcrítico se realizaron con agua potable y posteriormente con agua residual y biomasa proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA, la cual tenía una concentración de SSTLM de $3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la prueba realizada con agua potable, durante la prueba la presión se mantenía constante por 20 minutos, en ese periodo se determinó el volumen del permeado cada 5 minutos. En la gráfica se observa que a medida que aumenta la PTM el flux también aumenta; este comportamiento se presenta a través del tiempo en que se llevó a cabo la prueba. La relación de estos parámetros permite concluir que al obtener mayor flux el módulo de membrana se expone a trabajar a presiones elevadas. El flux máximo obtenido en esta prueba fue de $51.67 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con una PTM de 49 kPa.

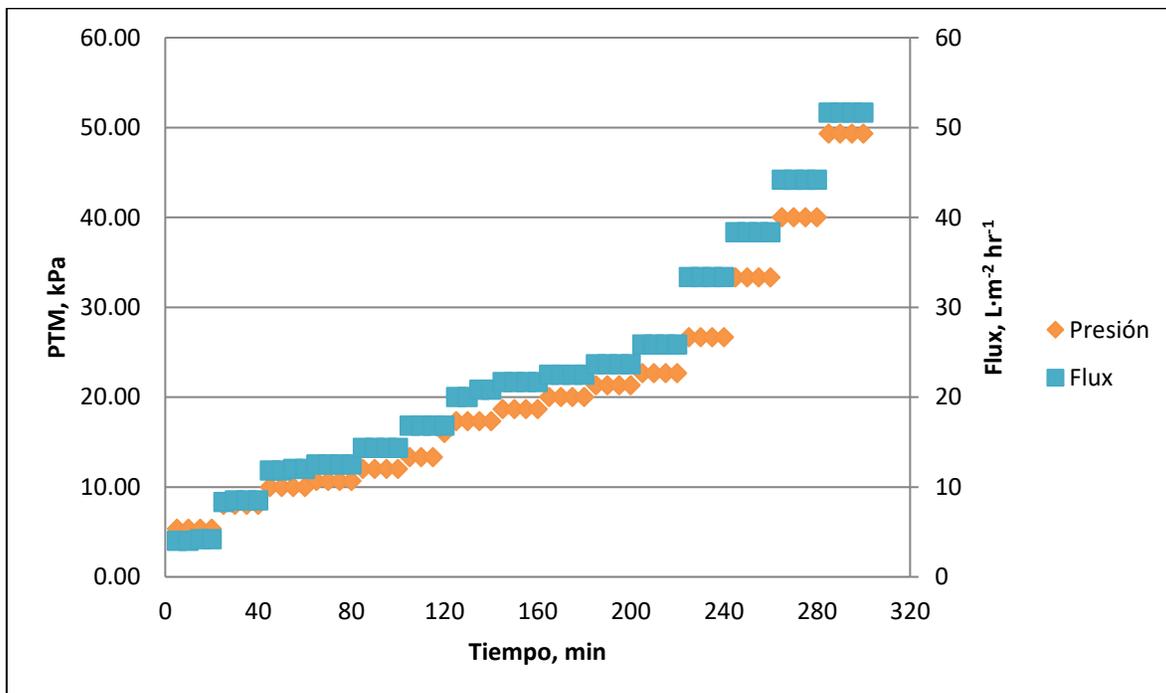


Figura 4.1 Comportamiento de la PTM y el flux con agua potable.

En la figura 4.2 se observa el comportamiento de la PTM y el flux con agua residual y biomasa. A través del tiempo en el cual se desarrolla la prueba, la PTM aumentó

al igual que el flux permaneciendo constante (zona de presión subcrítica) hasta llegar a una presión de 58.65 kPa, después de esta presión el flux comienza a disminuir mientras la PTM sigue en aumento. El flux que se obtuvo con una PTM de 58.65 kPa fue de 25.00 L·m⁻²·h⁻¹. Los valores de la PTM a partir de 63.98 kPa corresponden a la zona de presión crítica, por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en esta prueba se recomendó trabajar con PTM menores que 58.65 kPa.

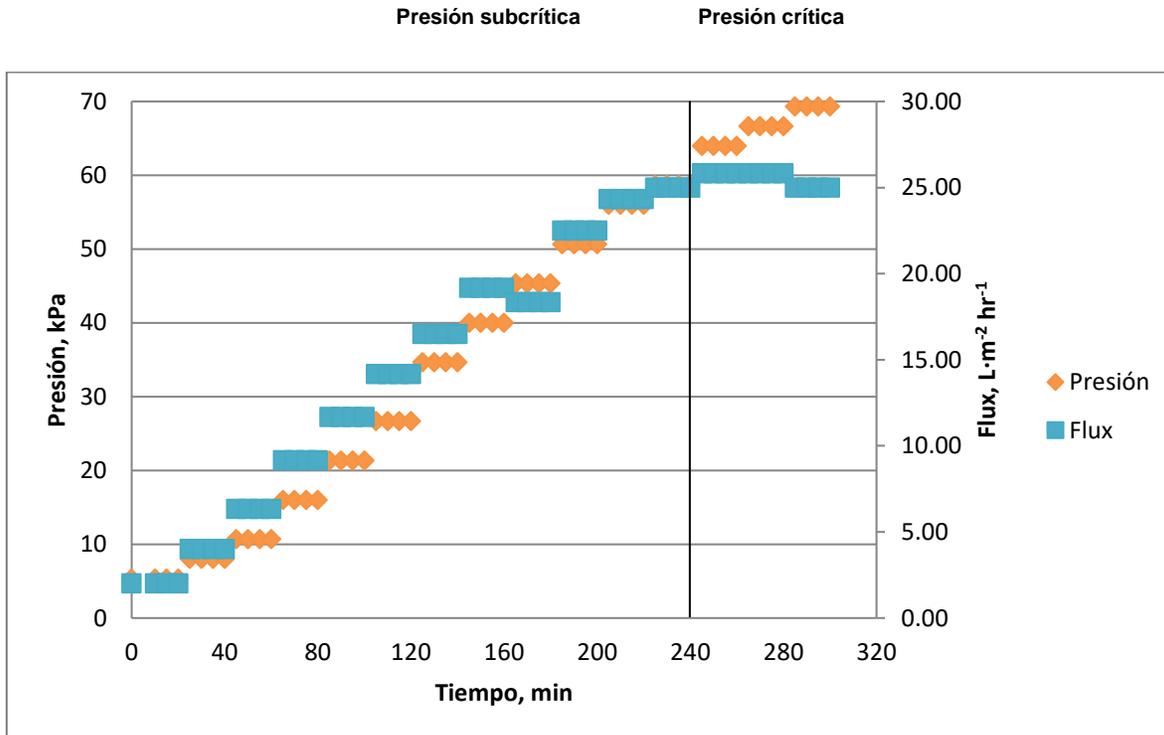


Figura 4.2 Comportamiento de la PTM y el flux con agua residual y biomasa.

Para controlar el ensuciamiento de la membrana durante la operación se realizaba el retrolavado que permitía remover los contaminantes acumulados en la superficie de las membranas. Durante el ciclo de retrolavado la dirección de flujo del agua es invertida por un período de 30 s hasta 3 min. Los ciclos de filtración pueden tener una duración de 10 a 60 min.

Con base en una evaluación experimental y con el objetivo de mantener la PTM relativamente constante durante períodos de operación largos, 1-3 días, para el caso de SST en el licor mezclado de 4,000 mg·L⁻¹, se seleccionaron tiempos de succión y retrolavado de 10 minutos y 1 minuto respectivamente. La limpieza química de las membranas es otro método de control del ensuciamiento y se aplica particularmente para remover contaminantes inorgánicos que precipitan y algunos compuestos orgánicos que se introducen en los poros de las membranas y no se pueden remover mediante los retrolavados.

Los intervalos de limpieza química varían dependiendo del tipo de membrana y de la necesidad del sistema. Así como el retrolavado, el objetivo del lavado químico es restablecer la PTM del sistema a su nivel base. En esta investigación se realizaba un lavado químico de mantenimiento 1 vez por semana, que consistió en sumergir el módulo por 4 horas en una solución de hipoclorito de sodio al 0.05%, seguido de un enjuague con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Posteriormente, se realizó un lavado con una solución ácida (ácido nítrico 1 M) por 4 horas, terminado con un enjuague de agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Este lavado químico permitió retirar el material colmatante (materia orgánica e inorgánica) del módulo de membrana y mantener relativamente constante la PTM durante la operación.

4.2 Desempeño del proceso biológico

Para el arranque y el funcionamiento del sistema experimental, se inoculó biomasa a los reactores anóxico y aerobio, la cual provenía del reactor de lodos activados de la PTAR del IMTA, teniendo una concentración de SST de 3,000 mg·L⁻¹. La aclimatación de la biomasa se llevó a cabo durante 30 días. Para la fase de aclimatación, se mantuvo un caudal del influente de 2 L·h⁻¹, con TRH de 4.9 y 8.5 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El TRS fue de 30 días. Posteriormente se comenzaron a evaluar los parámetros de calidad del agua en los diferentes puntos de muestreo como se indica en la tabla 3.3.

4.2.1 Parámetros de campo

En la tabla 4.1 y 4.2 se muestran los valores promedios obtenidos de los parámetros de campo monitoreados durante el periodo de aclimatación y las fases experimentales para el reactor anóxico y aerobio respectivamente. En la figura 4.3 se observan los valores obtenidos de pH durante la evaluación del sistema experimental. En la figura 4.4 se muestran los valores para la temperatura y en la figura 4.5 los valores de OD.

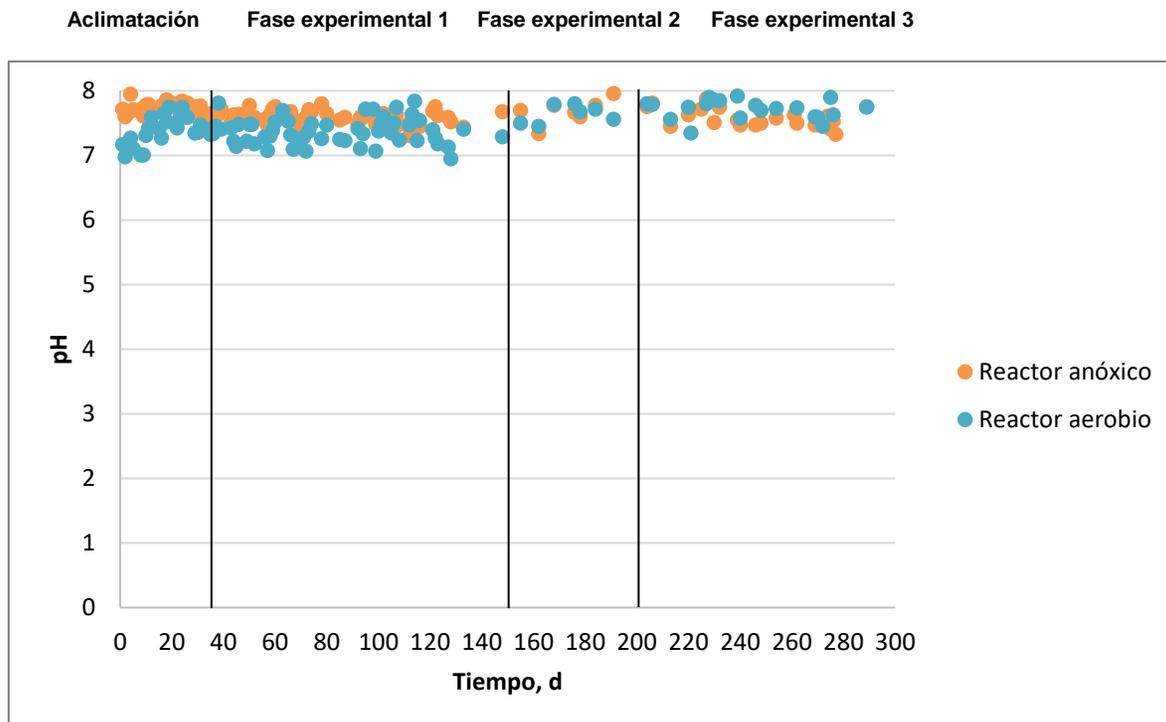
Tabla 4.1 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor anóxico.

Fase experimental	pH	T [°C]	OD [mg·L ⁻¹]
Aclimatación	7.75±0.08	24.2±1.1	0.15±0.09
Fase experimental 1	7.59±0.10	22.2±2.2	0.26±0.08
Fase experimental 2	7.70±0.17	24.0±0.80	0.19±0.03
Fase experimental 3	7.68±0.31	25.0±1.8	0.19±0.04
Global	7.65±0.19	23.4±2.2	0.22±0.08

Tabla 4.2 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor aerobio.

Fase experimental	pH	T [°C]	OD [mg·L ⁻¹]
Aclimatación	7.38±0.23	24.0±1.1	2.99±1.18
Fase experimental 1	7.37±0.20	22.0±2.2	3.65±1.21
Fase experimental 2	7.62±0.18	23.8±0.7	4.55±1.37
Fase experimental 3	7.90±0.39	24.5±2.0	5.82±1.07
Global	7.52±0.34	23.2±2.1	4.09±1.56

El valor del pH de ambos reactores permaneció constante durante la evaluación del sistema experimental. El valor promedio global del pH en el reactor anóxico fue de 7.65 ± 0.19 y de 7.52 ± 0.34 en el reactor aerobio, estos valores se encuentran dentro del intervalo óptimo de un sistema de lodos activados. En la figura 4.3 se observa el seguimiento del pH durante la evaluación de las diferentes fases experimentales en cada uno de los reactores.

**Figura 4.3 Valores de pH en el reactor anóxico y aerobio.**

El perfil de la temperatura para ambos reactores se observa en la figura 4.4 donde se aprecia una variación poco significativa durante la experimentación, los valores para este parámetro fueron desde 16.8 y 16.9 °C hasta 30.0 y 29.3 °C para el reactor anóxico y aerobio respectivamente. La temperatura promedio en los reactores fue de 23.4 ± 2.2 °C en el reactor anóxico y de 23.2 ± 2.1 °C en el reactor aerobio. Valores

que se encuentran dentro de la temperatura óptima que requieren las bacterias para su funcionamiento.

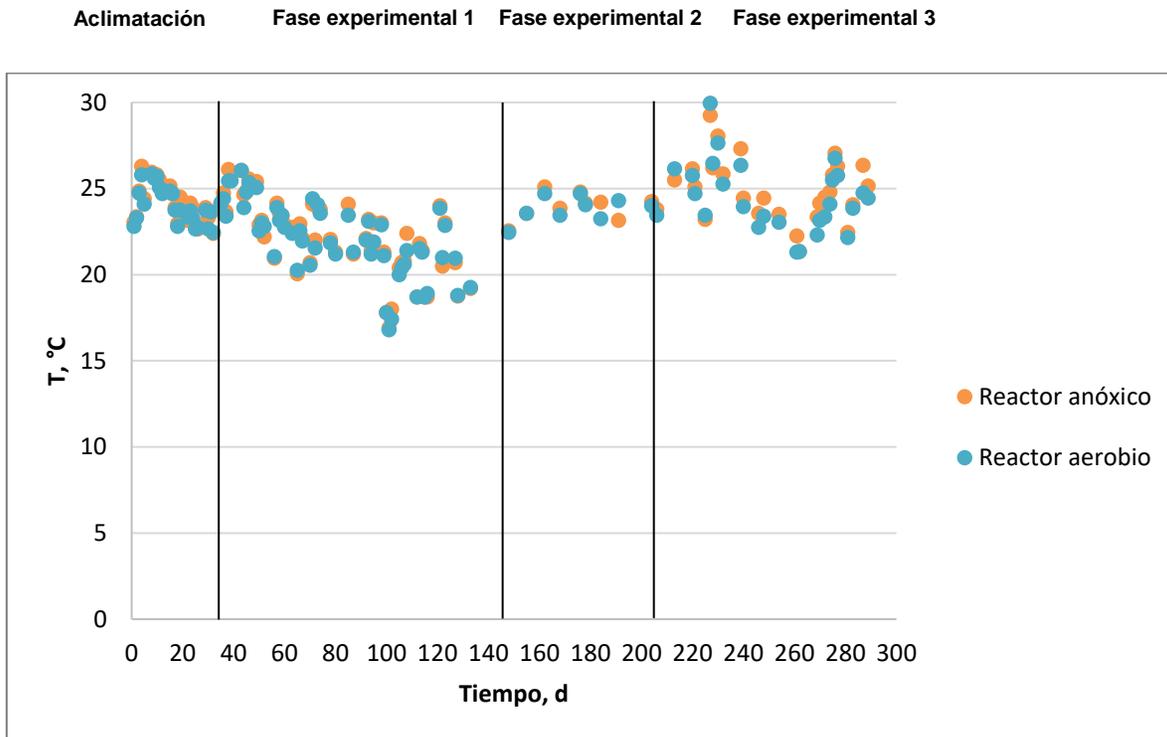


Figura 4.4 Valores de temperatura en el sistema experimental.

En la figura 4.5 se aprecia la variación del OD en el licor mezclado de ambos reactores. Para el reactor anóxico, la concentración de OD se mantuvo estable con valores menores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El promedio del OD en el reactor anóxico fue de $0.15\pm 0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la fase de aclimatación, $0.26\pm 0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la primera fase, $0.19\pm 0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la segunda fase y $0.19\pm 0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la tercera fase experimental.

En el reactor aerobio se trató de mantener estable el suministro de aire procurando que las concentraciones de OD no fueran mayor de 7 ni menor de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los promedios de las concentraciones de OD fueron de $2.99\pm 1.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.65\pm 1.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $4.55\pm 1.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la primera, segunda y tercera fase experimental respectivamente.

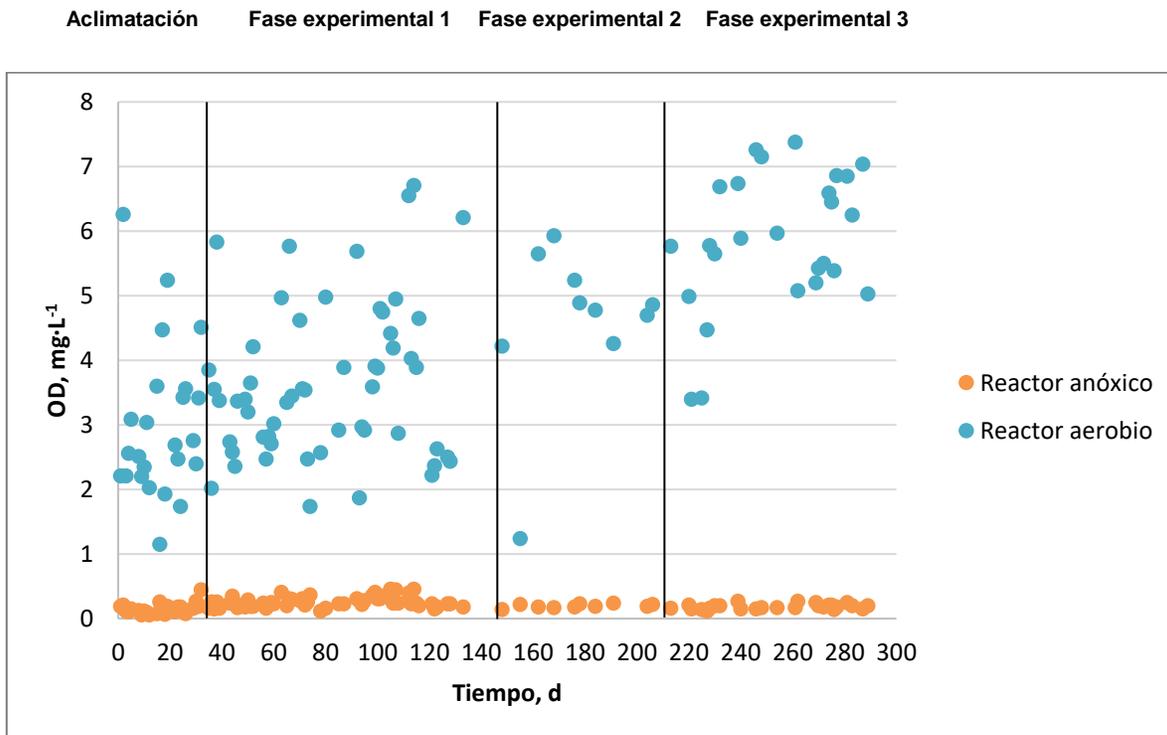


Figura 4.5 Valores de OD en cada reactor.

4.2.2 Remoción de materia orgánica en el sistema experimental y seguimiento de la concentración de biomasa

La eficiencia de remoción de materia orgánica en el sistema experimental se determinó mediante el parámetro de DQO_{soluble} . Los valores de DQO_{soluble} en el influente y en el efluente del reactor anóxico y del reactor aerobio durante todo el período experimental se presenta en la figura 4.6. Como se puede observar en la figura 4.6, la DQO_{soluble} en el agua residual presentaba variaciones entre 30 y 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual se puede atribuir a factores como las características particulares de la zona donde se ubica la PTAR o bien a la época del año en la cual se trabajó. El valor promedio de la DQO_{soluble} fue de 124 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la primera fase experimental, de 158 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda y de 175 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la tercera fase. El promedio de la DQO_{soluble} para todo el período de evaluación del sistema experimental fue de 140 ± 41 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los valores de DQO_{soluble} en el efluente (permeado) fueron entre 0 y 27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con un promedio de 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Aclimatación Fase experimental 1 Fase experimental 2 Fase experimental 3

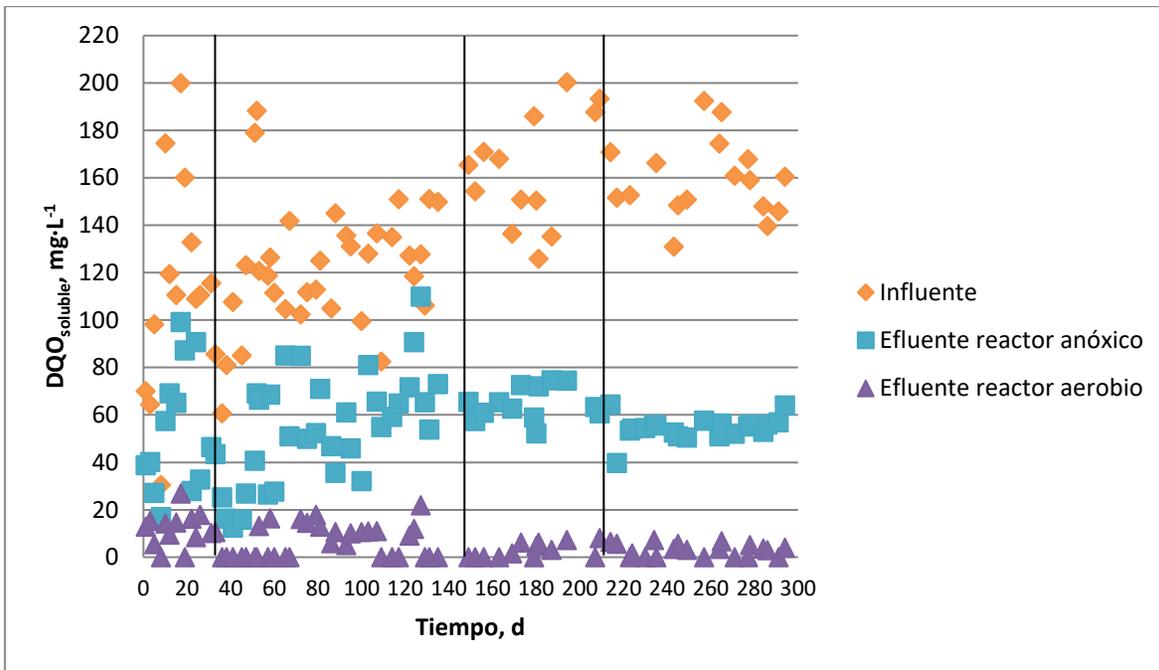


Figura 4.6 Valores de DQO_{soluble} en el influente y efluente.

Las remociones promedio de DQO_{soluble} por fase experimental se muestran en la tabla 4.3 y en la figura 4.7. La remoción de DQO_{soluble} en el reactor anóxico es con respecto a la DQO_{soluble} del influente (agua residual), mientras la remoción en el reactor aerobio es con respecto al efluente del reactor anóxico que ingresa al BRM. La remoción global, es la remoción obtenida cuando el influente (agua residual) recibe el tratamiento biológico en ambos reactores del sistema experimental.

Tabla 4.3 Remociones promedio de DQO_{soluble} en el sistema.

	Remoción de DQO _{soluble} [%]		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Aclimatación	51.5±16.6	75.2±17.3	89.5±6.6
Fase experimental 1	55.1±19.4	90.5±11.6	95.2±5.8
Fase experimental 2	57.9±8.9	95.8±4.3	98.1±1.9
Fase experimental 3	67.5±5.7	94.4±5.1	98.2±1.6

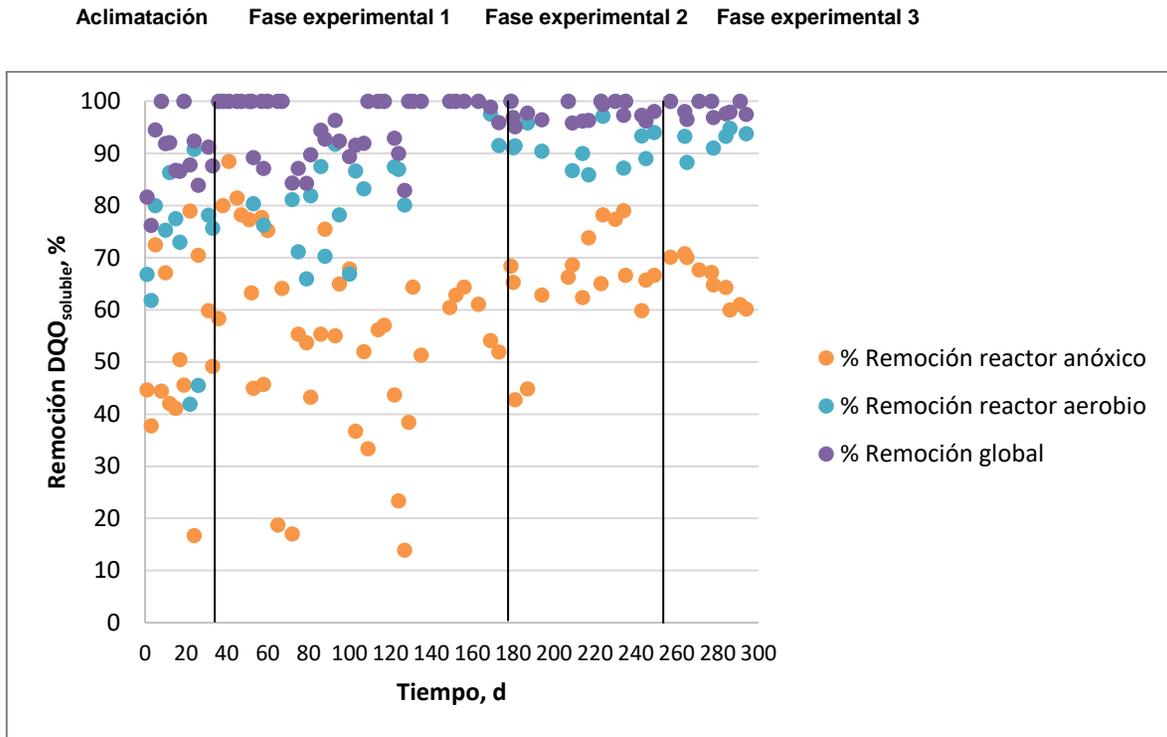


Figura 4.7 Remociones de DQO_{soluble} en cada reactor y global en el sistema.

Al mismo tiempo se dio seguimiento de la concentración de SST y SSV en los dos reactores (figura 4.8 y 4.9, respectivamente) para posteriormente realizar la determinación de la relación sustrato/microorganismo (A/M) en cada reactor y en cada fase experimental evaluada.

Durante los primeros 30 días que comprenden la fase de aclimatación, la concentración de biomasa determinada como SST fue de $1,576 \pm 245 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $3,106 \pm 484 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en el reactor aerobio. Posteriormente para la primera fase experimental (del día 35 al día 148) los SST fueron de $1,657 \pm 722 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $2,996 \pm 866 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en reactor aerobio. En esta fase experimental se aprecia un decaimiento en la concentración de los SST a partir del día 91 al día 112 en ambos reactores, esto se puede atribuir a los valores bajos de DQO_{soluble} presentes en el influente (agua residual). Posteriormente a partir del día 120 las concentraciones de los SST se estabilizaron, por lo cual la concentración regresó a los valores establecidos en los parámetros de operación en cada uno de los reactores.

Aclimatación Fase experimental 1 Fase experimental 2 Fase experimental 3

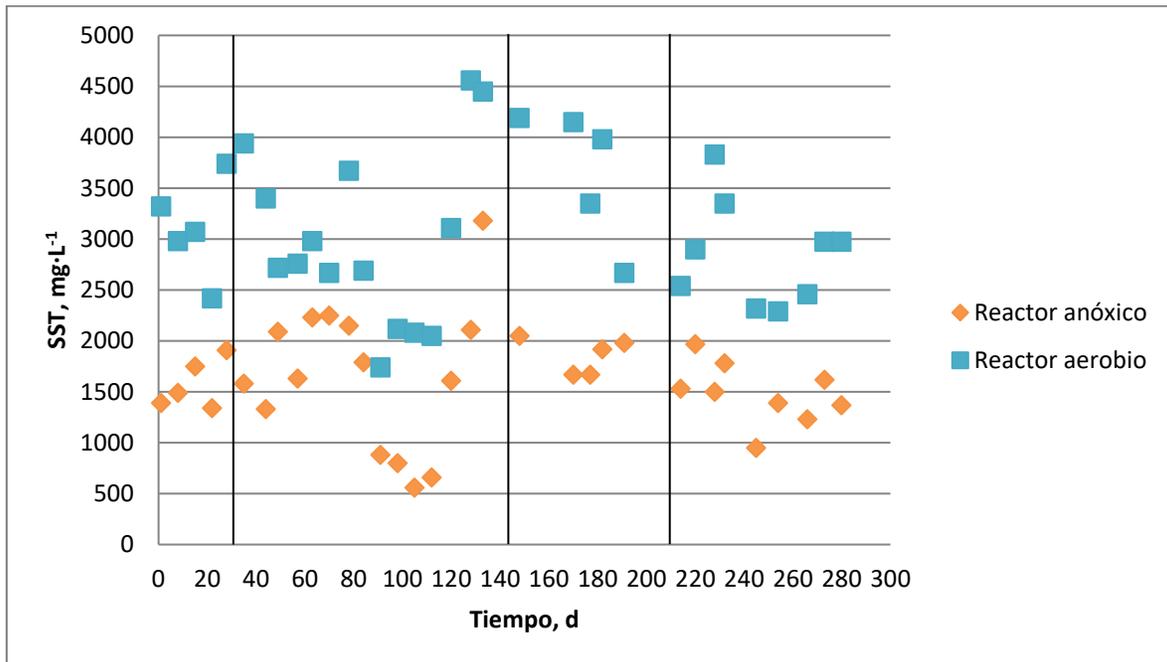


Figura 4.8 Valores de SST en el reactor anóxico y aerobio.

En la segunda fase experimental la cantidad de biomasa en los reactores fue mayor, de $1,858 \pm 178 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3,668 \pm 652 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el anóxico y aerobio respectivamente; como se observa en la figura 4.8, en el día 177 y 191 se presentó un decaimiento en la concentración de la biomasa en el reactor aerobio, lo cual puede ser atribuido a la purga manual que se realizaba diariamente para obtener el TRS (20 d) que se estableció en los parámetros de operación. La purga manual se efectuó extrayendo diariamente del reactor aerobio una cantidad de 400 ml del licor mezclado.

La tercera fase experimental comenzó del día 214 al día 280, la cantidad de biomasa promedio fue de $1,482 \pm 299 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $2,849 \pm 511 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el aerobio. En la figura 4.8, se aprecia otro decaimiento de la concentración de la biomasa en el día 245 y 254 en el reactor aerobio atribuido a la purga del reactor, la cual se describió anteriormente, a partir del día 266 se observa que la concentración de la biomasa comenzó a estabilizarse nuevamente, para mantenerse constante en los siguientes días.

Aclimatación Fase experimental 1 Fase experimental 2 Fase experimental 3

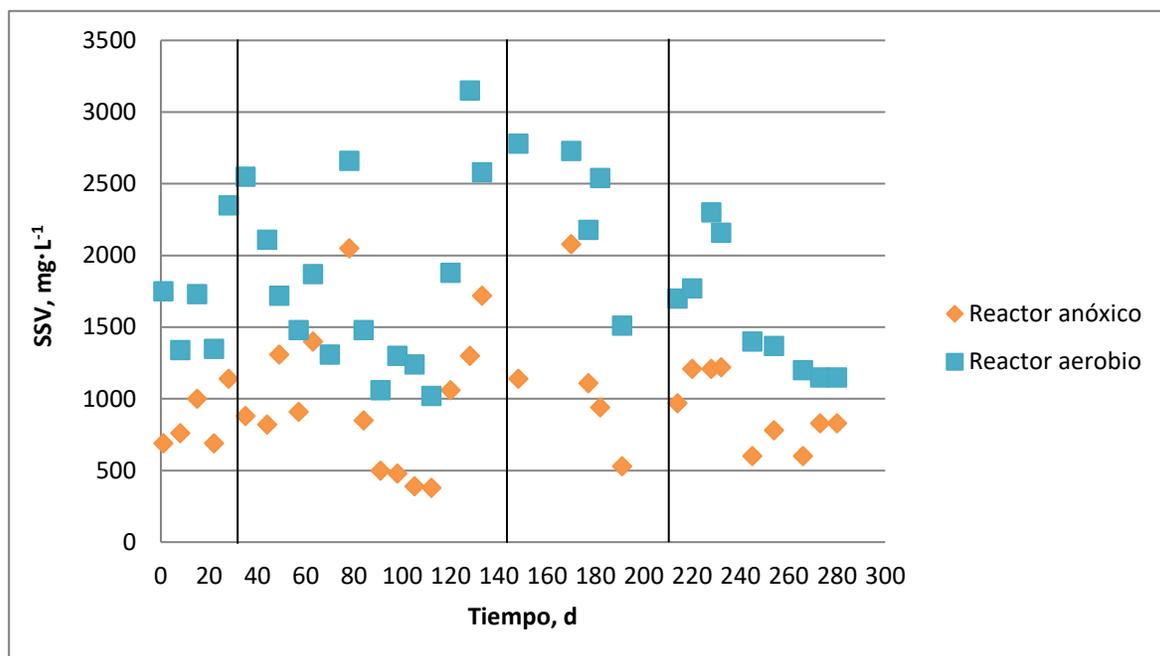


Figura 4.9 Valores de SSV en el reactor anóxico y aerobio.

En la tabla 4.4 se muestra la concentración de la biomasa determinada como SST en los reactores anóxico y aerobio, mientras en la tabla 4.5 se presentan los SSV.

Tabla 4.4 Concentración de la biomasa (SST) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

	Concentración de biomasa SST [mg·L ⁻¹]	
	Reactor anóxico	Reactor aerobio
Aclimatación	1,576±245	3,106±484
Fase experimental 1	1,657±722	2,996±866
Fase experimental 2	1,858±178	3,668±652
Fase experimental 3	1,482±299	2,849±511

Tabla 4.5 Concentración de la biomasa (SSV) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

	Concentración de biomasa SSV [mg·L ⁻¹]	
	Reactor anóxico	Reactor aerobio
Aclimatación	856±204	1,704±412
Fase experimental 1	1,024±494	1,827±655
Fase experimental 2	1,160±569	2,348±524
Fase experimental 3	917±250	1,578±432

Durante la fase de aclimatación (día 1 al día 35) se operó con un caudal de alimentación de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio, respectivamente. Se alimentó con una $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ de $113 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (valor promedio), la relación A/M promedio determinada en esta fase fue de 0.67 y 0.09 $\text{mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, una relación A/M ligeramente mayor a la propuesta en el reactor anóxico ($0.65 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) y menor en el reactor aerobio ($0.19 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). La remoción promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ en esta fase experimental presenta valores inestables para ambos reactores como se puede observar en la figura 4.7. La remoción en el reactor anóxico fue de $51.5\pm 16.6\%$ obteniendo efluentes de 16.9 y $99.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el reactor aerobio la remoción obtenida fue de $75.2\pm 17.3\%$ con efluentes de 0 y $26.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La remoción global promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ fue de $89.5\pm 6.6\%$ por lo cual el sistema se consideró estable y se comenzó la evaluación de las diferentes fases experimentales con los parámetros de operación establecidos en la metodología.

En la primera fase experimental, que comprende del día 36 al día 152, se operó con un caudal de alimentación de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El valor promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ fue de $123 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la relación A/M promedio obtenida fue de $0.73 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $0.09 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor aerobio, al igual que en la fase de aclimatación, la relación A/M es mayor al valor propuesto para el reactor anóxico ($0.59 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) y menor para el reactor aerobio ($0.19 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$); sin embargo, la remoción global promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ se incrementó obteniendo un valor de $95.2\pm 5.8\%$, como se puede observar en la figura 4.7 la remoción global presenta un comportamiento más estable (a excepción de ligeras fluctuaciones) con respecto a la fase anterior. En esta fase experimental la eficiencia de remoción se incrementó, obteniendo remociones en el reactor anóxico y en el reactor aerobio de $55.1\pm 19.4\%$ y de $90.5\pm 11.5\%$, respectivamente. De acuerdo a estos valores se observó un incremento en la remoción para ambos reactores con respecto a la fase de aclimatación, siendo un 4% mayor en el reactor anóxico y un 15% mayor en el BRM. El efluente del reactor anóxico presentó valores de 12.4 y $109.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los valores para el efluente del reactor aerobio fueron de 0 y $21.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valores satisfactorios que se encuentran dentro de los datos típicos del desempeño de un BRM de acuerdo con Stephenson et al. 2000, el cual establece un valor menor a $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la segunda fase se determinó una remoción global promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ mayor, de $98.1\pm 1.9\%$, como se observa en la figura 4.7, las remociones globales obtenidas en esta fase presentan valores estables de remoción mayores al 95%, a pesar de que operó con un caudal de alimentación mayor ($3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) y con menores TRH, el TRH para el reactor anóxico fue de 3.0 h y para el aerobio de 5.1 h. El valor

promedio de la DQO_{soluble} fue de $158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ligeramente mayor que el valor promedio de la fase anterior. Durante esta fase experimental, la remoción obtenida en el reactor anóxico fue de $57.9\pm 8.9\%$ y de $95.8\pm 4.3\%$ en el reactor aerobio. En ambos reactores la eficiencia de remoción se favoreció, el incremento más significativo se observó en el reactor aerobio con un 5% y un 2% para el reactor anóxico. Los efluentes presentaron valores de 52.2 y $74.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para reactor anóxico y de 0 y $8.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el reactor aerobio. El efluente obtenido en el reactor aerobio (BRM) presenta mejor calidad en comparación con los valores del efluente de la etapa anterior. La relación A/M obtenida para el reactor anóxico fue de $1.31 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y para el reactor aerobio de $0.13 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. En esta fase experimental la relación A/M propuesta fue de $1.09 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y $0.32 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para el reactor anóxico y aerobio, respectivamente. Como se observa la relación A/M obtenida en el reactor anóxico fue mayor a la propuesta, mientras la relación A/M para el reactor aerobio fue menor.

Durante la tercera fase experimental el sistema experimental se operó con los menores TRH, de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, así como un menor TRS (10 d). Las cargas orgánicas obtenidas fueron de $3.17 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $0.31 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor aerobio. La relación A/M propuesta para el reactor anóxico fue de $2.89 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y para el reactor aerobio de $0.98 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Al igual que en las fases experimentales anteriores, la relación A/M obtenida fue mayor que la propuesta para el reactor anóxico y menor en el reactor aerobio. La remoción promedio de DQO_{soluble} calculado para esta fase fue de $98.2\pm 1.6\%$, muy similar al obtenido en la segunda fase experimental. Esto significa que el incremento de la relación A/M no afectó la remoción de DQO_{soluble} en ambos reactores, específicamente en el reactor anóxico se presentó un incremento en la eficiencia de remoción (10%) en comparación con la segunda fase experimental. La remoción obtenida en el reactor anóxico fue de $67.5\pm 5.7\%$ con un efluente de 39.7 y $63.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el caso del reactor aerobio, no se presentó un incremento en la eficiencia de remoción, sino una ligera disminución de aproximadamente 1% , lo cual no fue significativo en la remoción global promedio de esta fase experimental. El efluente obtenido del reactor aerobio permaneció con valores constantes de 0 y $7.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, similares a la fase anterior.

Los valores de la DQO_{soluble} en el efluente del sistema experimental estuvieron en el intervalo de 0 - $27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la aclimatación, de 0 - $22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la primera fase, de 0 - $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda y de 0 - $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la tercera fase experimental.

La tabla 4.6 muestra un resumen de la relación A/M determinada en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales. La variación de la relación A/M en cada reactor se observa en la figura 4.10.

Tabla 4.6 Relación A/M promedio en cada fase experimental

Fase	TRS [d]	Reactor anóxico			Reactor aerobio		
		Relación A/M [mgDQO·mgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹]	SST [mg·L ⁻¹]	SSV [mg·L ⁻¹]	Relación A/M [mgDQO·mgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹]	SST [mg·L ⁻¹]	SSV [mg·L ⁻¹]
Aclimatación	30	0.67	1,576±245	856±204	0.09	3,106±484	1,704±412
Fase experimental 1	30	0.73	1,657±722	1,024±494	0.09	2,996±866	1,827±655
Fase experimental 2	20	1.31	1,858±178	1,160±569	0.13	3,668±652	2,348±524
Fase experimental 3	10	3.55	1,482±299	917±250	0.34	2,849±511	1,578±432

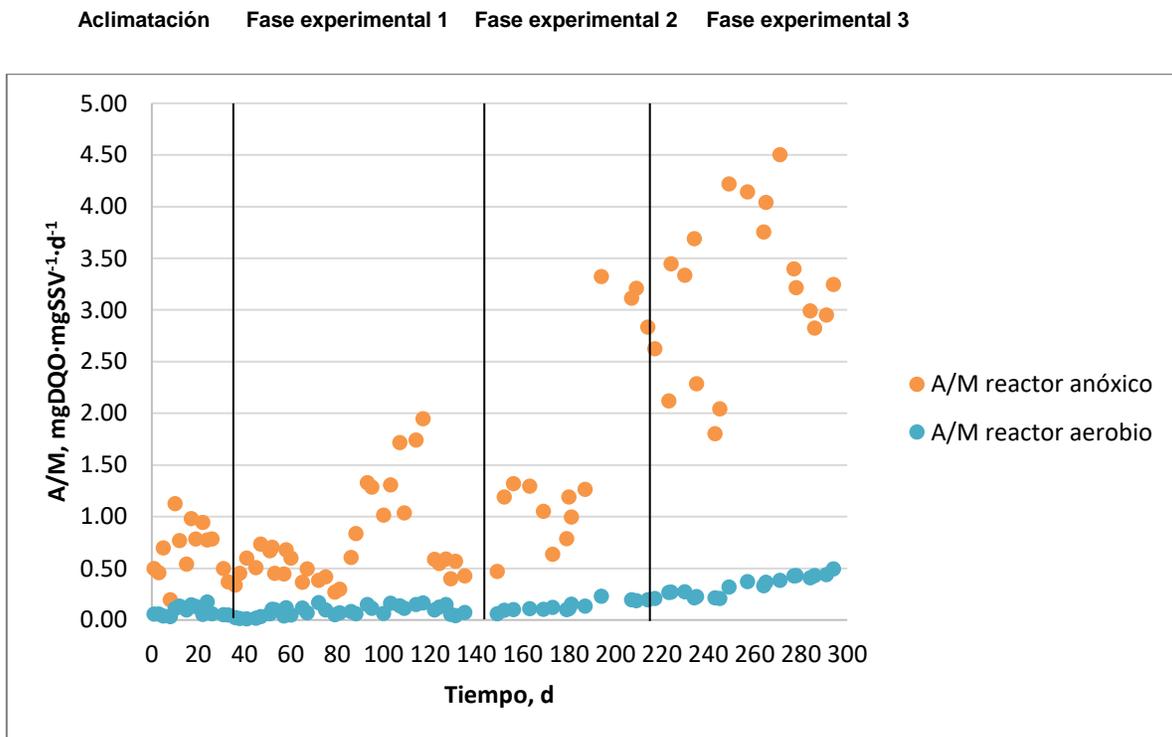


Figura 4.10 Variación de la relación A/M en cada reactor durante las diferentes fases.

4.2.3 Remoción de nitrógeno y fósforo

Los resultados del seguimiento del nitrógeno amoniacal en el sistema experimental se muestran en la figura 4.11, mientras que en la figura 4.12 se muestran las remociones obtenidas y en la tabla 4.7 las remociones promedio en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

Como se observa en la figura 4.11, las concentraciones de nitrógeno amoniacal en el influente varían de 9.5 hasta 38.0 mg·L⁻¹, con un promedio de 22.9±5.3 mg·L⁻¹. Durante la etapa de aclimatación donde se operó con un caudal de alimentación de 2 L·h⁻¹ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, se obtuvo una remoción global promedio de 89.1±11.5%, con valores en el efluente de 2.4 mg·L⁻¹, por lo tanto, el proceso biológico se consideró estable y se comenzó con la evaluación de las diferentes fases del sistema experimental.

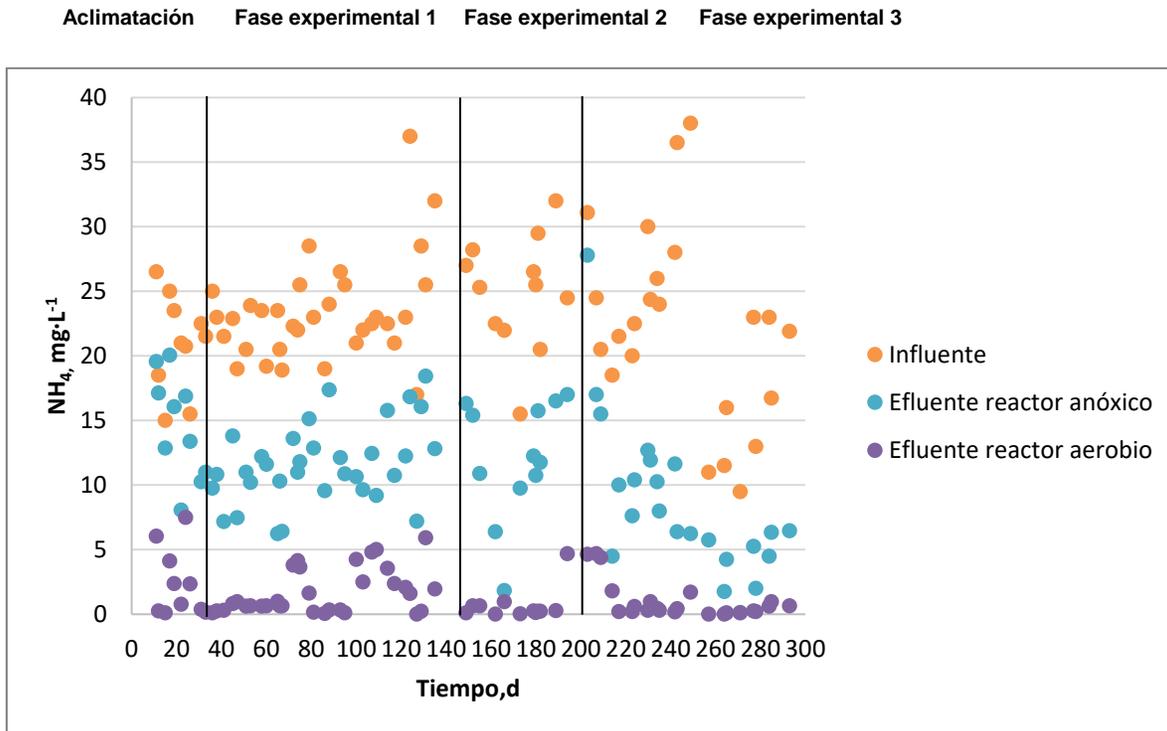


Figura 4.11 Valores obtenidos para nitrógeno amoniacal en el influente y efluentes de cada reactor.

Durante la primera fase experimental, con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio, respectivamente, el promedio de la remoción global de N-NH₄ fue de 92.9±7.5%, los valores en el efluente de N-NH₄ fueron de 0.010-5.930 mg·L⁻¹. En la segunda fase se determinó un promedio de remoción ligeramente mayor que 93.4±8.0% a pesar de operar con menor TRH, los valores en el efluente de N-NH₄ fueron entre 0.040-4.70 mg·L⁻¹. Para la tercera fase experimental, la remoción promedio obtenida fue 98.2±1.6%, los valores de N-NH₄ obtenidos en el efluente fueron de 0.010-1.70 mg·L⁻¹. Esto indica que una vez estabilizado el proceso y desarrollado adecuadamente el consorcio de microorganismos nitrificantes en el reactor aerobio, se pueden lograr altas remociones de N-NH₄ aplicando en el reactor aerobio un TRH de 2.7 h, carga orgánica de 0.98 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ y TRS de 10 d. La disminución de la concentración del N-NH₄ en la zona anóxica fue de

29.7±18.9%, 50.1±10.7, 48.3±20.1% y 68.9±14.2% durante la aclimatación, primera, segunda y tercera fase experimental, respectivamente, y se atribuye al caudal de recirculación de biomasa del reactor aerobio (con concentraciones de N-NH_4 menores de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y a la bioasimilación del nitrógeno amoniacal por parte de la biomasa en el reactor anóxico.

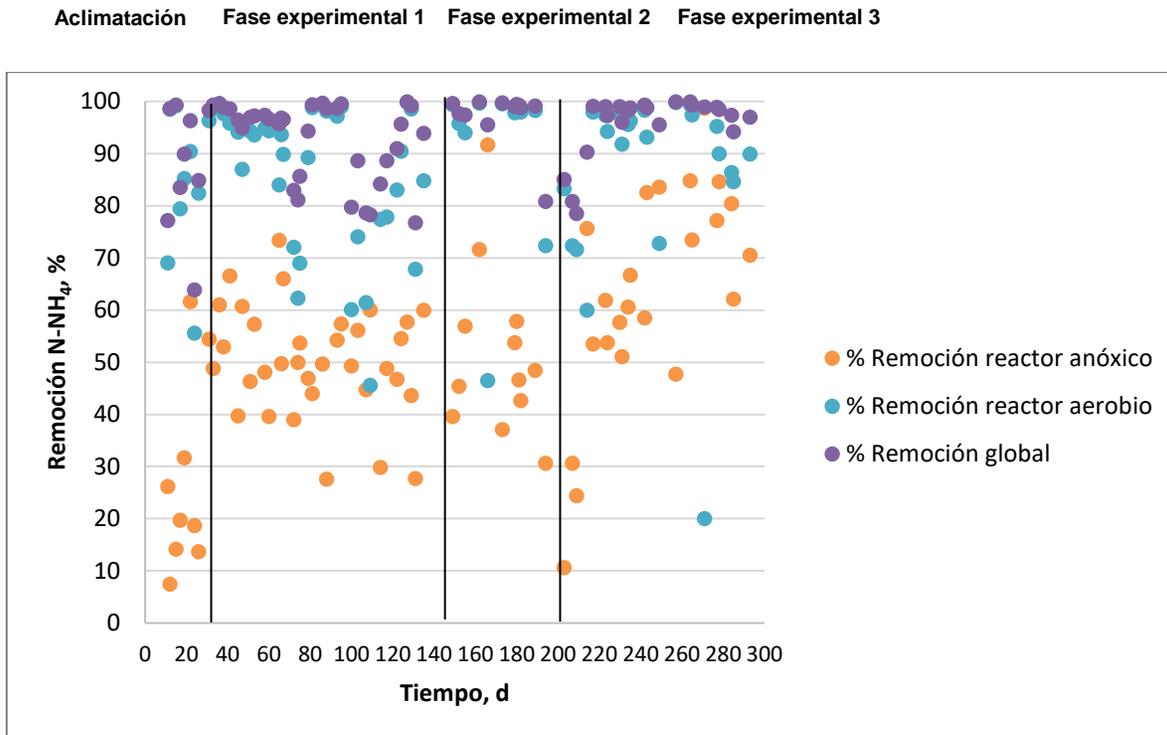


Figura 4.12 Remociones de N-NH_4 en cada reactor y global en el sistema.

Tabla 4.7 Remociones promedio de nitrógeno amoniacal.

	Remoción de N-NH_4 [%]		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Aclimatación	29.7±18.9	85.5±14.5	89.1±11.5
Fase experimental 1	50.1±10.7	86.0±14.3	92.9±7.5
Fase experimental 2	48.3±21.0	85.8±17.1	93.4±8.0
Fase experimental 3	68.9±14.2	89.4±18.0	98.2±7.8

Las concentraciones promedio de nitratos y nitritos en los diferentes puntos de muestreo se muestran en la tabla 4.8. En el agua residual utilizada como modelo para este estudio se encontró presencia de nitratos en pequeñas concentraciones, de $1.3\pm 0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en promedio durante todo el período experimental. La concentración de nitratos fue relativamente alta en los efluentes del reactor aerobio y anóxico durante la aclimatación, sin embargo, disminuyó una vez estabilizado el proceso después de 36 días de operación.

Como se puede observar en la tabla 4.8, los nitratos fueron de $2.2 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor anóxico y de $3.7 \pm 0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el permeado del BRM durante la primera fase experimental cuando se operó con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y con TRS de 30 d. En la segunda fase experimental, los nitratos en ambos efluentes disminuyeron ligeramente, a $2.1 \pm 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y a $3.1 \pm 1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los efluentes de los reactores anóxico y aerobio respectivamente. Durante la tercera fase experimental los valores de los nitratos en los efluentes fueron de $2.0 \pm 0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor anóxico y de $2.9 \pm 0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor aerobio. Las concentraciones de los nitritos en los efluentes fueron bajas, menores de $0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante todo el período experimental.

Tabla 4.8 Concentraciones de nitritos y nitratos en los diferentes puntos de muestreo.

	Concentración [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]		
	Nitratos		
	Influente	Efluente reactor anóxico	Efluente reactor aerobio
Aclimatación	1.4 ± 0.6	2.2 ± 0.8	3.4 ± 1.0
Fase experimental 1	1.4 ± 0.3	2.2 ± 0.5	3.7 ± 0.7
Fase experimental 2	1.7 ± 0.7	2.1 ± 0.8	3.1 ± 1.1
Fase experimental 3	0.7 ± 0.7	2.0 ± 0.6	2.9 ± 0.9
	Nitritos		
	Influente	Efluente reactor anóxico	Efluente reactor aerobio
	Aclimatación	0.013 ± 0.006	0.092 ± 0.087
Fase experimental 1	0.021 ± 0.042	0.160 ± 0.133	0.037 ± 0.036
Fase experimental 2	0.012 ± 0.006	0.142 ± 0.052	0.036 ± 0.032
Fase experimental 3	0.015 ± 0.009	0.078 ± 0.091	0.065 ± 0.130

Las concentraciones de nitrógeno total (NT) en el agua residual utilizada como modelo para este estudio variaron desde 14.1 hasta $51.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo los promedios de $32.8 \pm 5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $35.2 \pm 7.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $30.0 \pm 10.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la primera, segunda y tercera fase experimental respectivamente. La mayor concentración de NT en la segunda fase se debe a una mayor cantidad de N-orgánico en el agua ya que las concentraciones del N-NH₄ en las fases experimentales fueron similares. Durante la primera fase experimental la concentración del NT en el efluente del reactor anóxico fue de $17.7 \pm 4.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y en el efluente del reactor aerobio (BRM) fue de $6.0 \pm 2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la segunda fase la concentración promedio de NT en el efluente anóxico fue ligeramente mayor, de $21.4 \pm 9.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sin embargo, el NT promedio en el efluente del BRM fue similar al obtenido en la fase anterior, de $5.4 \pm 3.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para la tercera fase, la concentración de NT en el efluente del reactor anóxico fue de $11.5 \pm 4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y para el efluente del reactor aerobio fue $4.1 \pm 2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. En la tabla 4.7 se presentan las remociones promedio del NT calculadas para las fases experimentales. Se observa que en la fase de aclimatación se obtuvo una remoción de $77.9 \pm 10.7\%$, en la primera fase fue de $81.5 \pm 6.9\%$, para la segunda fase la remoción fue muy similar a la obtenida en la fase anterior siendo de $81.9 \pm 10.0\%$. En la tercera fase experimental la remoción fue mayor de $87.8 \pm 4.1\%$, a pesar de que se operó con menores TRH (1.6 h para el reactor anóxico y 2.7 h para el reactor aerobio) y un menor TRS (10 días).

Esto indica que estabilizado el proceso biológico se pueden lograr remociones de NT mayores de 80% con TRH de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y TRS de 10 d. Estos tiempos de residencia hidráulica y de retención de sólidos son menores que los reportados en estudios previos realizados por Coté et al. (1997), Ueda and Hata (1999), Rosenberger et al. (2002), Teck y How (2007) y Naghizadeh et al. (2008); en estos estudios se utilizó agua residual municipal, excepto en el trabajo realizado por Naghizadeh et al. (2008) el agua utilizada fue sintética, pero con las características de un agua residual municipal típica. Coté et al. (1998) evaluaron un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación operados en serie con TRH de 9 h y TRS de 50 días, obteniendo remociones de 80% para NT. Ueda and Hata (1999) obtuvieron una remoción de 79% para NT operando un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación, TRH de 13.4 h y TRS de 72 días. Así mismo, Rosenberger et al. (2002) evaluaron un sistema configurado por un reactor anóxico y un BRM con recirculación y TRH de 10.4 hasta 15.6 h, obteniendo remociones de 82% para NT. Teck y How (2007) obtuvieron remociones de 81% para NT, operando con TRH de 10 h y con TRS de 33 d. El estudio realizado por Naghizadeh et al. (2008) permitió evaluar la eficacia de un BRM de fibra hueca acoplado a un reactor anóxico para la remoción de materia orgánica y nutrientes, el agua utilizada para el estudio fue sintética, la concentración promedio de NT en el influente fue de $42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Se evaluaron TRH de 2.6 horas para el reactor anóxico y 12 h para el BRM, el TRS varió de 10, 20, 30 y 40 días, obteniendo remociones de 63.7%, 78.0%, 82.7% y 85.4% respectivamente, aplicando una recirculación del 250%.

El balance de masa para el NT en los reactores indicó que durante la primera fase experimental el 46.0% de la remoción del NT se realizó en el reactor anóxico y el resto (65.0%) en el BRM aerobio. Durante la segunda fase experimental la contribución del reactor anóxico en la remoción global del NT fue menor, de 39.4% y aumentó a 68.6% la contribución del BRM aerobio. Este incremento de la contribución del reactor aerobio se puede explicar con el aumento del crecimiento

de la biomasa (aumento de SSTLM) debido a la mayor relación A/M aplicada durante la segunda fase experimental y a la disminución del TRS. De esta manera una mayor cantidad de nitrógeno se removió debido a bioasimilación y extracción de la biomasa del reactor.

Tabla 4.9 Remociones promedio de nitrógeno total en el sistema.

	Remoción de NT [%]		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Aclimatación	25.1±18.2	70.3±11.4	77.9±10.7
Fase experimental 1	46.0±11.0	65.0±12.5	81.5±6.9
Fase experimental 2	39.4±21.5	68.6±16.5	81.9±9.9
Fase experimental 3	57.6±16.2	64.4±19.6	87.4±4.1

En la tercera fase experimental, se incrementó la remoción en el reactor anóxico a 57.6% mientras en el BRM disminuyó a 64.4%. La disminución en el reactor aerobio se atribuye a la menor concentración de biomasa (SSTLM) en esta fase.

Respecto a la remoción de fósforo, en la figura 4.12 se muestran los valores de fósforo determinados como fosfatos ($P-PO_4$) en el influente y efluente de cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales. Como se observa en la figura 4.12, el influente presenta valores de 5.3 y 14.9 $mg \cdot L^{-1}$, con un promedio de $10.1 \pm 0.6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ valor típico para aguas residuales municipales.

En la evaluación de la primera fase experimental cuando se operó con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio, el promedio de la remoción global de $P-PO_4$ obtenida fue de $28.2 \pm 9.2\%$, el 16% se realizó en el reactor anóxico, mientras el 12% en el reactor aerobio, los valores determinados en el efluente fueron entre 3.6-10.9 $mg \cdot L^{-1}$, con un promedio de $7.1 \pm 1.9 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

El promedio de remoción determinado en la segunda fase experimental fue mayor, de $34.3 \pm 10.3\%$, a pesar de haber operado con menores TRH, 3 h para el reactor anóxico y 5.1 h para el reactor aerobio y TRS de 20 d. El desempeño del reactor anóxico permitió obtener una remoción de 19% de $P-PO_4$, mientras el resto (15%) de la remoción se obtuvo en el reactor aerobio. Los valores en el efluente de $P-PO_4$ fueron entre 4.8 y 8.9 $mg \cdot L^{-1}$, con un promedio de $7.2 \pm 1.4 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

Para la tercera fase experimental, se evaluaron TRH de 1.6 h para el reactor anóxico y de 2.7 h en el reactor aerobio con lo cual se obtuvo una remoción global promedio de $P-PO_4$ de $35.4 \pm 6.8\%$, ligeramente mayor a la fase anterior. La remoción obtenida en el reactor anóxico fue muy similar a la remoción obtenida en el reactor aerobio, 17% y 18% respectivamente. La concentración de $P-PO_4$ en el efluente presentaron valores de 5.7-7.2 $mg \cdot L^{-1}$, en promedio $6.2 \pm 0.6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

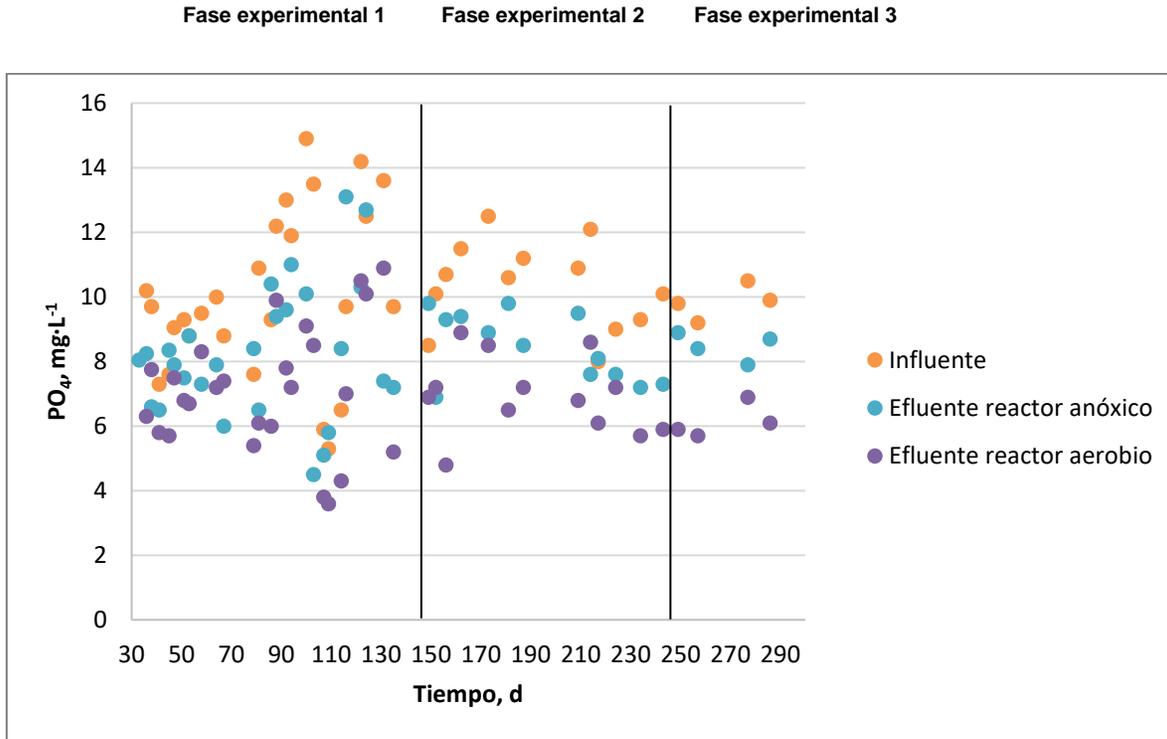


Figura 4.13 Valores de P-PO₄ en influente y efluente de cada reactor.

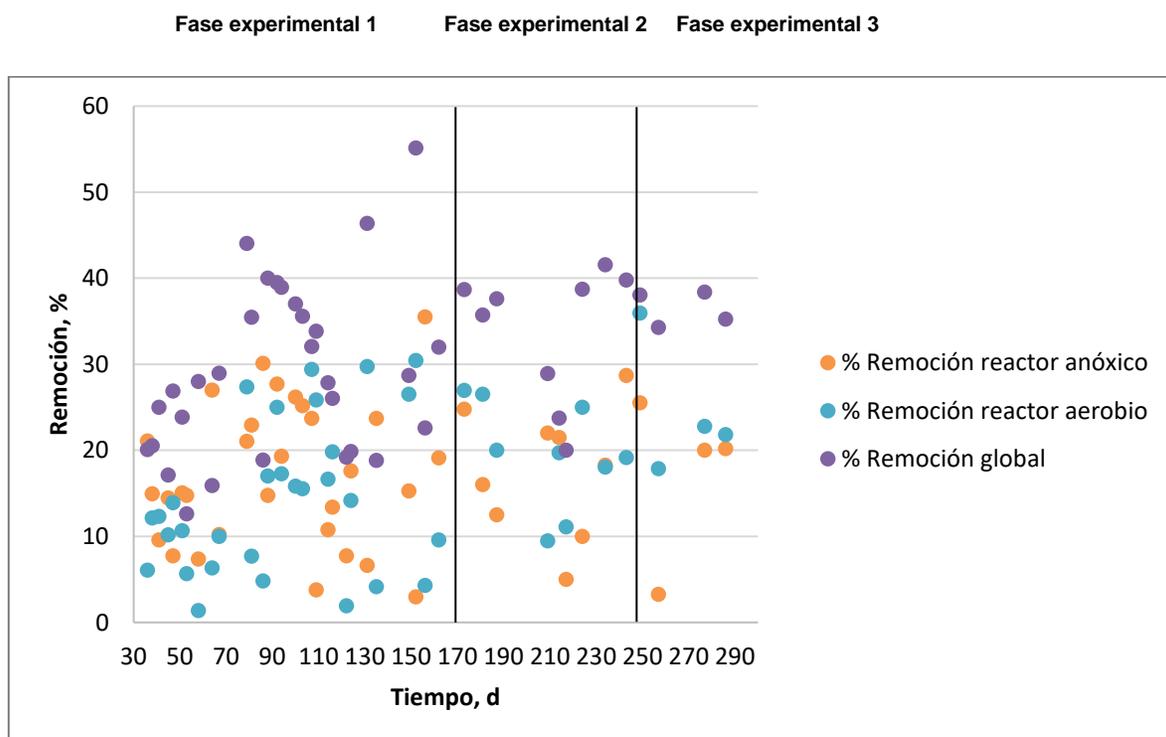
La remoción global promedio obtenida para P-PO₄ en este estudio fue de $30.9 \pm 6.8\%$. Los trabajos realizados por Ueda and Hata (1999) y Rosenberger et al. (2002) reportaron remociones mayores, sin embargo, los sistemas fueron operados con TRH y TRS mayores. Ueda and Hata (1999) obtuvieron una remoción de 74% para fósforo total (PT) operando un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación, TRH de 13.4 h y TRS de 72 días. Rosenberger et al. (2002) evaluaron un sistema configurado por un reactor anóxico y un BRM con recirculación y TRH de 10.4 hasta 15.6 h, obteniendo remociones de $\approx 40\%$ para PT. Naghizadeh et al. (2008), evaluó la eficacia de un BRM de fibra hueca acoplado a un reactor anóxico para la remoción de PT, el agua utilizada para el estudio fue sintética, la cual presentó las características propias de un agua residual municipal, la concentración promedio de PT en el influente fue de $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se evaluaron TRH de 2.6 horas para el reactor anóxico y 12 h para el BRM, aplicando una recirculación de 250%. El TRS varió de 10, 20, 30 y 40 días, obteniendo remociones de 27.73%, 32.97%, 42.89% y 52.10% respectivamente.

En la tabla 4.10 se muestran las remociones obtenidas durante la evaluación del sistema experimental en cada una de las fases.

Tabla 4.10 Remociones promedio de P-PO₄ en el sistema.

	Remoción de P-PO ₄ [%]		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Fase experimental 1	16.1±7.8	14.4±8.6	28.2±9.2
Fase experimental 2	19.6±9.0	18.4±9.6	34.3±10.3
Fase experimental 3	17.6±8.1	21.2±7.2	35.4±6.8

En la figura 4.13 se muestra la variación de la remoción de P-PO₄ determinada en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales evaluadas.

**Figura 4.14 Remociones de P-PO₄ en cada reactor y global en el sistema.**

4.2.4 Remoción de contaminantes emergentes

Las concentraciones de los fármacos en estudio (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) fueron de 2 y 5 µg·L⁻¹.

Los resultados de las concentraciones de los compuestos emergentes en estudio, ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, determinadas en el agua residual influente al reactor, en el efluente del reactor anóxico y en el efluente del reactor aerobio se presentan en las figuras 4.15, 4.16 y 4.17. Las remociones globales de los tres compuestos emergentes determinadas en el sistema experimental durante el período de evaluación se presentan en la figura 4.18. Las remociones promedio de los contaminantes emergentes en cada reactor y globalmente, calculadas para

cada fase experimental, se muestran en la tabla 4.12. La evaluación de la remoción de los contaminantes emergentes comenzó una vez estabilizado el proceso biológico durante las fases experimentales 2 y 3. La adición de los compuestos emergentes al agua residual modelo empezó a partir del día 152. El muestreo para determinar las concentraciones de los compuestos emergentes comenzó el día 170. Al analizar las concentraciones de los compuestos emergentes en el agua residual influente al sistema experimental, se observó que estas fueron mayores a las que se pretendía obtener adicionando los compuestos en estudio. La concentración del ácido mefenámico en el influente varió entre 5 y 280 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir el agua residual cruda que se usaba en el estudio contenía ácido mefenámico en concentraciones desde 13 hasta 276 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y solo en una ocasión no hubo presencia de este compuesto en el agua residual cruda. La concentración de fluoxetina en el influente varió de 2 a 9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual indica que en el agua residual cruda en seis de los muestreos no había presencia de este compuesto y solo en dos ocasiones la fluoxetina estaba presente en concentraciones de 5 y 7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentración del metoprolol en el influente al sistema experimental varió de 14 a 56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual indica que este compuesto estuvo presente en el agua residual cruda en concentraciones entre 9 y 51 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 4.12 Remociones promedio de contaminantes emergentes en el sistema experimental.

	Remoción de contaminantes emergentes [%]		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
	Ácido mefenámico		
Fase experimental 2	89.74±6.51	84.95±10.80	98.23±1.38
Fase experimental 3	87.09±11.53	85.02±18.32	98.42±2.48
	Fluoxetina		
Fase experimental 2	87.97±6.95	92.99±2.24	99.05±0.63
Fase experimental 3	99.58±0.06	90.00±0.00	99.96±0.01
	Metoprolol		
Fase experimental 2	81.59±2.78	81.08±18.71	96.15±4.03
Fase experimental 3	89.58±6.26	88.16±14.91	98.67±1.45

En la figura 4.15 se observa que las concentraciones del ácido mefenámico en el efluente del reactor anóxico disminuyeron a 6.3-8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.4-5.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones del ácido mefenámico en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 83-97% durante la fase 2 y de 71-98% durante la fase 3. Las concentraciones del ácido mefenámico en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a 0.1-1.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.01-2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase

experimental. Las remociones del ácido mefenámico en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 76-99% durante la fase 2 y de 59-98% durante la fase 3. Cabe mencionar que una gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal influente al sistema experimental. Se observa que las remociones globales del ácido mefenámico obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron muy similares, de $98.2 \pm 1.4\%$ y $98.4 \pm 2.5\%$ respectivamente. Las remociones promedio del ácido mefenámico determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de $85.0 \pm 10.8\%$ durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de $85.0 \pm 18.3\%$ durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d). Las remociones obtenidas fueron mayores a las reportadas en trabajos por autores como Kimura et al. 2005, Radjenovic et al. (2009), Sipma et al. (2010) y Jelic et al. (2011) en sistemas de BRM. La remoción del ácido mefenámico en los sistemas convencionales de lodos activados de acuerdo a la literatura es parcial, entre 20-70%, sin embargo, la operación de un BRM con prolongados TRS (mayor a dos meses) pueden mejorar la remoción (Radjenovic et al., 2009). En este trabajo, los TRS aplicados al BRM para la fase experimental 2 y 3 fueron de 20 y 10 días, respectivamente, logrando altas remociones del compuesto (85%)

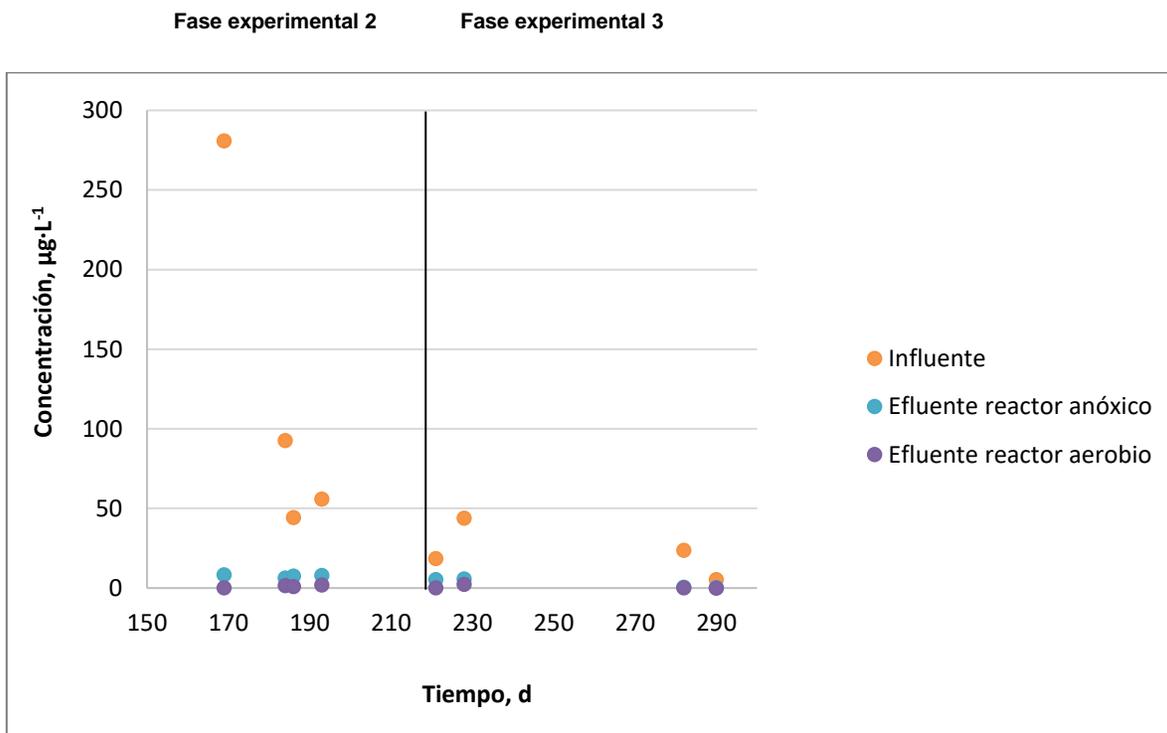


Figura 4.15 Valores de ácido mefenámico en el influente y efluente de los reactores.

Kimura et al. (2005) evaluó el desempeño de un biorreactor con membrana sumergida para la remoción de compuestos farmacéuticos, entre ellos el ácido mefenámico. En el estudio utilizó dos BRM a escala piloto, los cuales se instalaron en una PTAR, un BRM fue alimentado directamente con agua residual y el otro BRM se alimentó con agua residual pretratada mediante coagulación-sedimentación. Para ambos BRM se operó con un TRH de 9 horas y una concentración de sólidos suspendidos en el licor mezclado de $10,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Bajo estas condiciones se obtuvo una remoción de ácido mefenámico, lo cual es atribuido a la adaptación de microorganismos a compuestos menos degradables.

Radjenovic et al. (2009) comparó la eficiencia de degradación del ácido mefenámico en dos BRM, un BRM de tipo fibra hueca de ultrafiltración y otro BRM de tipo hoja plana de microfiltración, aplicando un TRH de 7.2 y 15 h respectivamente. Ambos BRM fueron operados en paralelo con un sistema de tratamiento de lodos activados, de acuerdo a los resultados obtenidos, el ácido mefenámico no fue removido por el sistema de lodos activados, mientras los BRM mostraron una remoción parcial de 35-45%. La remoción obtenida en esta investigación para el BRM fue de 85% en ambas fases experimentales, siendo 40% mayor a las obtenidas por Radjenovic et al. (2009).

Sipma et al. (2010) y Jelic et al. (2011), reportaron remociones de ácido mefenámico de 63% en BRM, de los cuales 55-58% se atribuyen a biodegradación y el resto a sorción en la biomasa. Los resultados de remoción de ácido mefenámico que se obtuvieron en esta investigación fueron 20% mayores.

Kovalova et al. (2012) reportó remociones de ácido mefenámico de 92% en reactores con TRS de 30-50 d y TRH de 98 h, tiempos mayores a los aplicados en este estudio.

El interés creciente en degradar los contaminantes emergentes presentes en el agua residual ha sugerido nuevos procesos de tratamientos híbridos como la propuesta por Ba et al. (2014). Un biorreactor híbrido, el cual contenía agregados de enzimas reticuladas de lacasa combinado con una membrana de ultrafiltración de fibra hueca de polisulfona para la remoción de microcontaminantes, fármacos como el ácido mefenámico y la carbamazepina.

Las remociones promedio del ácido mefenámico determinadas en el reactor anóxico fueron de $89.7 \pm 6.5\%$ durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de $87.1 \pm 11.5\%$ durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción calculada un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 37-39% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por

biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico.

En la figura 4.16 se presentan las concentraciones de fluoxetina y se observa que en el efluente del reactor anóxico las concentraciones disminuyeron a 0.31-0.73 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones de fluoxetina en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 81-97% durante la fase 2 y de 99.5-99.6% durante la fase 3. Las concentraciones de fluoxetina en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a 0.01-0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.001 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones de fluoxetina en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 91-96% durante la fase 2 y fueron de 90% durante la fase 3. De acuerdo al sistema evaluado por Radjenovic et al. (2009), el cual fue descrito anteriormente, la remoción de este fármaco en un sistema convencional de lodos activados fue incompleta alrededor de un 33%, mientras la remoción en un sistema de BRM fue de $98\pm 1.9\%$, de acuerdo a lo reportado por Suárez et al. 2010.

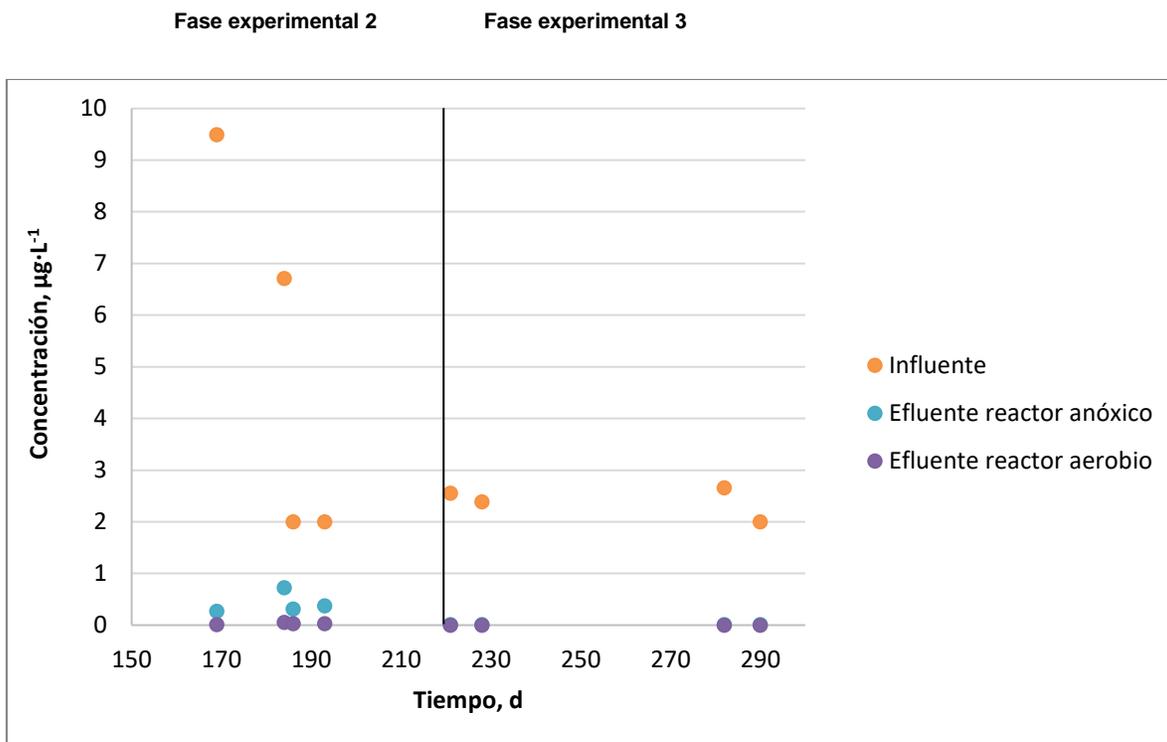


Figura 4.16 Valores de fluoxetina en el influente y efluente de los reactores.

Como se mencionó anteriormente gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal influente al sistema experimental.

Las remociones promedio de la fluoxetina en cada reactor y la global, calculadas para cada fase experimental, se muestran en la tabla 4.12. Se observa que las remociones globales de fluoxetina obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron muy similares y mayores de 99%, de $99.1 \pm 0.6\%$ y $99.9 \pm 0.01\%$ respectivamente. Las remociones promedio de fluoxetina determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de $93.0 \pm 2.2\%$ durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de 90.0% durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d).

Las remociones promedio de fluoxetina determinadas en el reactor anóxico fueron de $88.0 \pm 2.2\%$ durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de $99.6 \pm 0.06\%$ durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción, un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 38-49% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico. Comparando con la remoción del ácido mefenámico en el reactor anóxico, la remoción de fluoxetina fue similar en la segunda fase experimental y en un 11% mayor en la fase experimental 3. Comparando con la remoción del ácido mefenámico en el reactor aerobio, la remoción de la fluoxetina fue en 8 y 5% mayor en las fases 2 y 3 respectivamente. Finalmente comparando con la remoción global del ácido mefenámico en el sistema experimental, la remoción de la fluoxetina fue en 1-1.5% mayor.

En la figura 4.17 se presentan las concentraciones del metoprolol y se observa que en el efluente del reactor anóxico las concentraciones disminuyeron a $3.04\text{-}8.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a $1.23\text{-}4.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones del metoprolol en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 78-85% durante la fase 2 y de 83-97% durante la fase 3. Las concentraciones del metoprolol en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a $0.02\text{-}1.33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a $0.01\text{-}1.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones del metoprolol en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 56-99.7% durante la fase 2 y de 67-99.2% durante la fase 3. Como ya se mencionó una gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal influente al sistema experimental. Las remociones promedio del metoprolol en cada

reactor y la global, calculadas para cada fase experimental, se muestran en la tabla 4.11. Se observa que la remoción global promedio del metoprolol calculada para la fase 2 fue de $96.2 \pm 4.0\%$ y la determinada para fase 3 fue en 2.5% mayor, de $98.7 \pm 1.5\%$. Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de $81.1 \pm 18.7\%$ durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de $88.2 \pm 14.9\%$ durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d). Radjenović et al. 2009, evaluó la eficiencia de degradación de compuestos farmacéuticos entre los cuales se encontraba el metoprolol en un BRM y un proceso convencional de lodos activados. La eficiencia de degradación del metoprolol en un fue de 58.7%, mientras que en un sistema convencional de lodos activados no se observó remoción.

Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor anóxico fueron de $81.6 \pm 2.8\%$ durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de $89.6 \pm 6.3\%$ durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción, un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 31-39% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico. Comparando con la remoción de la fluoxetina en el reactor anóxico, la remoción del metoprolol fue en 6% menor en la fase experimental 2 y en 10% menor en la fase experimental 3. Comparando con la remoción de la floxetina en el reactor aerobio, la remoción del metoprolol fue en 12% menor en la fase 2 y en 2% menor en la fase 3. Finalmente comparando con la remoción global de la fluoxetina, la remoción global del metoprolol fue en un 3% menor en la fase 2 y en solo 1% menor en la fase 3.

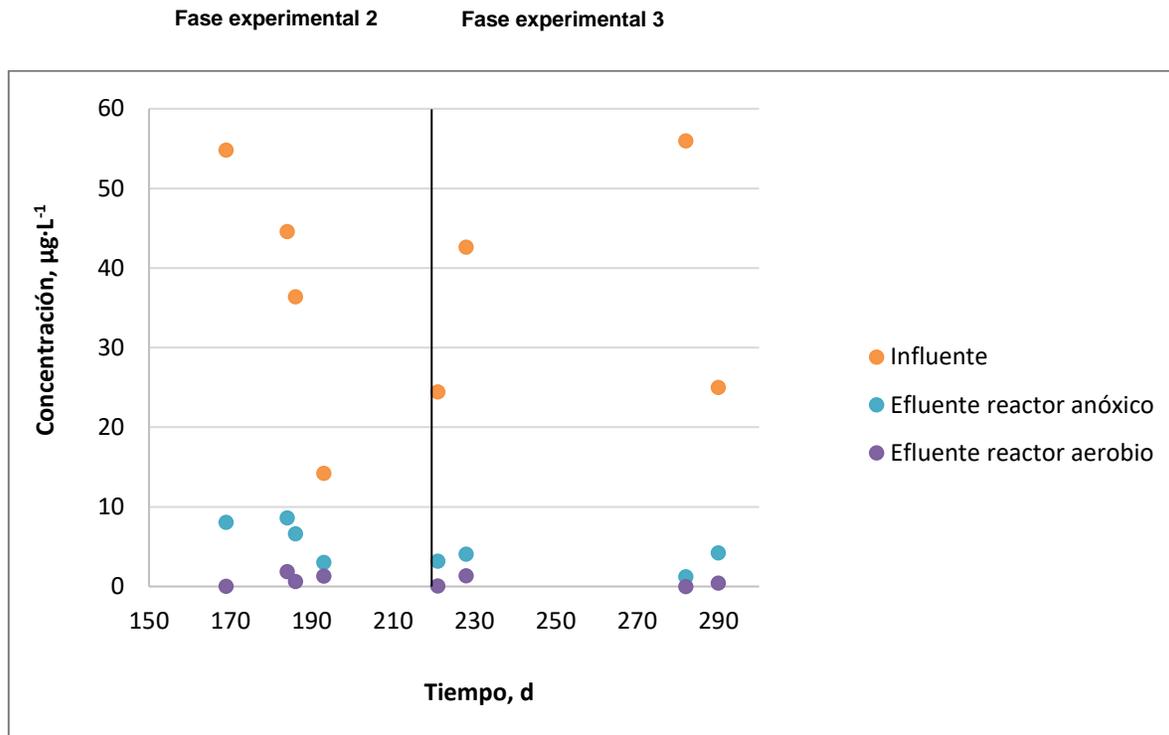


Figura 4.17 Valores de metoprolol en el influente y efluente de los reactores.

En la figura 4.18 se observa que el sistema experimental constituido por un reactor anóxico y uno aerobio con membrana sumergida permitió obtener altas remociones de los tres microcontaminantes emergentes, ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol. Las mayores remociones, más de 99%, se obtuvieron para la fluoxetina y las menores para el metoprolol, de 96% durante fase 2 y de 99% durante fase 3.

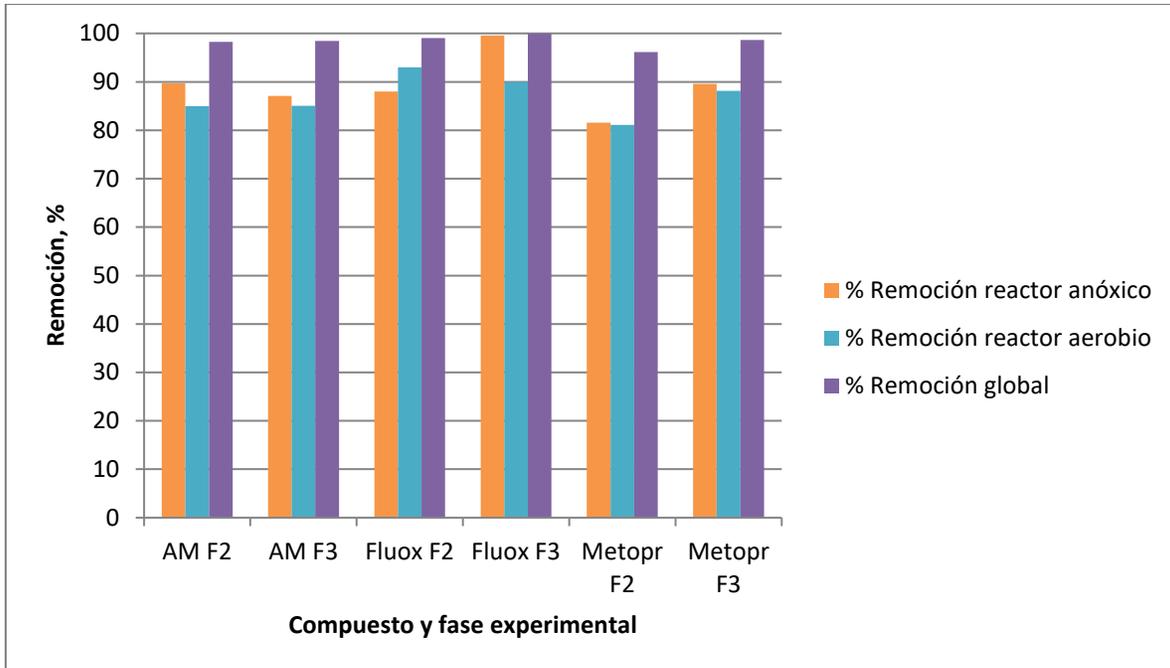


Figura 4.18 Remociones promedio de los tres microcontaminantes emergentes para cada fase experimental: AM-ácido mefenámico; Fluox- fluoxetina; Metopr- metoprolol; F2- fase experimental 2; F3 –fase experimental 3.

Conclusiones

El sistema de tratamiento de aguas residuales conformado por reactores anóxico y aerobio con membrana sumergida, operados en serie, permitieron lograr simultáneamente altas remociones de contaminantes emergentes como el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, así como de materia orgánica determinada como DQO y nitrógeno total.

Las remociones globales de los fármacos en estudio, obtenidas en el sistema de tratamiento durante la segunda y la tercera fase experimental, fueron en promedio de 98.3%, 99.5% y 97.4% para el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, respectivamente. Se obtuvieron efluentes con concentraciones de ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol con valores promedio de $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.016 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.723 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones óptimas de operación fueron durante la tercera fase experimental, con TRH de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio, respectivamente, y un TRS de 10 d.

Las condiciones de operación correspondientes a la segunda y tercera fase experimental permitieron obtener una remoción mayor para el ácido mefenámico en el reactor anóxico, siendo de 89.7 y 87.1%, respectivamente. La remoción obtenida en el BRM para el ácido mefenámico fue mayor al 80%.

La fluoxetina fue el compuesto que presentó mayor remoción comparado con los otros fármacos en estudio, con una remoción promedio de $99.96 \pm 0.01\%$. Las condiciones de operación de la segunda fase experimental favorecieron su remoción en el BRM (promedio de 93%), mientras en el reactor anóxico fue de 88%. Sin embargo, en la tercera fase experimental, la remoción de fluoxetina en el reactor anóxico fue de 99%, es decir mayor que en el BRM (90%).

Las condiciones de la tercera fase experimental en el reactor anóxico y aerobio permitieron obtener las mejores remociones de metoprolol en ambos reactores, de 89.6% en el reactor anóxico y de 88.2% en el reactor aerobio.

La mayor remoción de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$, NT y P-PO_4 que se obtuvo en la tercera fase experimental fue de 98.2%, 87.8% y 35.4%, respectivamente. El efluente presentó concentraciones de N-NH_4 y NT menores de 2 y de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, y valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ menores de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y para P-PO_4 de $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acuerdo a los resultados obtenidos los sistemas BRM acoplados a un reactor anóxico tienen un gran potencial en el tratamiento de aguas residuales enfocados en la remoción de contaminantes emergentes como el ácido mefenámico, la

fluoxetina y el metoprolol, así como para la remoción de materia orgánica (DQO_{soluble}) y nitrógeno total.

Recomendaciones

- Caracterizar la biomasa del reactor anóxico y del reactor aerobio para cuantificar la concentración de contaminantes emergentes presentes en la biomasa y con ello determinar los mecanismos de remoción haciendo un balance de masas.

Referencias

Alegre Galván E. (2008). Preparación y caracterización de fases estacionarias para la determinación de contaminantes emergentes quirales mediante cromatografía de líquidos de alta eficacia. Tesis de licenciatura. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, pp.1-74.

Al Aukidy, M.; Verlicchi, P.; Voulvoulis, N. (2014). A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Science Total Environment*, 493, pp. 54-64.

Angnes, L. (2014). *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*. Moretto, L. M. y Kalcher, K. (ed.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (pp. 881-903). 2nd edition. New York, USA, Springer.

Aznar, R.; Sánchez-Brunete, C.; Albero, B.; Rodríguez, J. A.; Tadeo, J. L. (2014). Occurrence and analysis of selected pharmaceutical compounds in soil from Spanish agricultural fields. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(6), pp. 4772–82.

Ba, S.; Jones, J.P.; Cabana, H. (2014). Hybrid bioreactor (HBR) of hollow fiber microfilter membrane and cross-linked laccase aggregates eliminate aromatic pharmaceuticals in wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 280, pp. 662–670.

Birkett, J.W.; Lester, J.N. (2003), *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. London, Lewis publishers.

Bolong, N.; Ismail, A.F.; Salim; M.R.; Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, pp. 229–246.

Bueno, M.J.; Gómez, M.J.; Herrera, S.; Hernando, M.D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, pp. 267-273.

Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.; Llompарт, M.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gómez, M.; Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 3, pp. 2918-2926.

Cartagena, J.C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), pp. 143-153.

Chae, S.R.; Kang, S.T.; Watanabe, Y.; Shin, H.S. (2006). Development of an innovative vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR) for simultaneous removal of organic matter and nutrients. *Water Research*, 40, pp. 2161-2167.

Chambers, H.F. (2001). Antimicrobial agents - general considerations. Hardman J.G., Limbird L.E. (eds) Goodman & Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics 10th Ed, McGraw-Hill, New York, USA, pp. 1143–1170.

Cote, P.; Buisson, H.; Pound, C.; Arakaki, G. (1997). Immersed membrane activated sludge for the reuse municipal wastewater. *Desalination*, 113, pp. 189-196.

Cuñat, Z. A.; Ruiz, M.J. (2016). Ensayos de ecotoxicidad de los fármacos y efectos tóxicos en el medio ambiente: Revisión. *Revista de Toxicología*, 33 (2), pp. 108-119.

Daughton G. Christian. (2003). Environmental Stewardship of Pharmaceuticals: The Green Pharmacy. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), pp.1-11.

Daughton G. Christian (2004). PPCPs in the Environment: Future Research-Beginning with the End Always in Mind. Kümmerer. K. (ed.), *Pharmaceuticals in the environment*, pp.463-495, 2nd edition, Springer.

Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (6), pp. 442-448.

Defrance L.; Jaffrin M.Y. (1999). Comparison between filtration at fixed transmembrane pressure and fixed flux: application to a membrane bio-reactor used for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 152, pp. 203-210.

Díaz-Cruz, S.; Barceló D. (2004). Occurrence and analysis of selected pharmaceuticals and metabolites as contaminants present in wastewaters, sludge and sediments. *Handbook Environmental Chemistry*, 5, pp. 227–260.

Elorriaga, Y.; Marino, J.D.; Carriquiriborde, P.; Ronco, E.A. (2012). Contaminantes Emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente. VII Congreso de medio Ambiente. La Plata, Argentina.

EPA (2010). Treating Contaminants of Emerging Concern. 1-27 pp.

Estrada, A.E.; Mijaylova, N.P.; Moeller, C. G.; Mantilla, M.G.; Ramírez, S. N.; Sánchez, Z.M. (2013). Presencia y tratamiento de disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, Volumen XIV, (2).

Evgenidou, N.E.; Konstantinou, K. I.; Lambropoulou, A. D. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, 505, pp. 905-926.

Farajzadeh, M.A.; Nouri, N.; Khorram, P. (2014). Derivatization and microextraction methods for determination of organic compounds by gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 55, pp. 14-23.

Fent, K.; Weston, A.A.; Caminada, D. (2006). *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. *Aquatic Toxicology*, 76, pp. 122-159.

Fernández, C.; Beltran, E.M. (2014). *Encyclopedia of Toxicology. Pharmaceuticals Effects in the Environment*, pp.844-848.

Flores, Y.; Ramírez, N.; Sánchez, M.; Mijaylova, P.; González, L.A. (2015). Method Development for the Determination of Fluoxetine, Mefenamic Acid and Metoprolol concentrations in Wastewater and Suspended Biomass. *Proceedings 4th IWA Mexico YWP Conference*. Guanajuato, México, 27-29. April 2015.

Flores, V. Y.; Mijaylova, N.P. (2017). Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors. *Journal of Environmental Management*, 192, pp. 243-253.

García, G.C.; Górtares, M.P.; Drogué, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), pp. 96-105.

Gil, M. J.; Soto, A.M.; Usma, J.I.; Gutiérrez, D.O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), pp. 52-73.

Gobas, F.A.; De Wolf, W.; Burkhard, L.P.; Verbruggen, E.; Plotzke, K. (2009). Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4), pp. 624-637.

Hai, F.I.; Yamamoto, K.; Lee, C. (2013). *Membrane Biological reactors*. IWA Publishing, London, UK, pp. 571-613.

Henríquez, V. D. (2012). Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: Productos farmacéuticos en la Cuenca del río Biobío, Región del Biobío, Chile. Universidad de Chile, Chile.

Horan, N. (2003). Suspended Growth Processes. *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Mara D. y Horan N. (eds), pp. 819.

Huang, X.; Gui, P.; Qian, Y. (2000). Domestic wastewater treatment using a submerged membrane bioreactor. *Bioseparation Engineering*, pp. 163-168.

Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Sánchez, C.R.; Ventura, F.; Petrovic, M.; Barceló, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 45(3), pp. 1165-1176.

Jelic, A.; Gros, M.; Petrović, M.; Ginebreda, A.; Barceló, D. (2012). Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. Emerging and priority pollutants in rivers. Springer, pp. 1–24.

Jiménez Cartagena C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. Revista Lasallista de Investigación, 8(2), pp. 143-153.

Judd, S. (2010). The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Jung, C.; Park, J.; Hun Lim, K.; Park, S.; Heo, J.; Her, N.; Oh, J.; Yun, S.; Yoon, Y. (2013). Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. Journal of Hazardous Materials, 263, pp. 702-710.

Kimura, K.; Hara, H.; Watanabe, Y. (2005) Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). Desalination, 178, (1-3), pp. 135-140.

Kuster, M.; Lopez de Alda, M.J.; Hernando, M.D.; Petrovic, M.; Martin-Alonso, J.; Barceló, D. (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). Journal of Hydrology, 358, pp. 112-123.

Kwon, J.W.; Rodríguez, J.M. (2013). Occurrence and Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products in Three Wastewater-Treatment Plants. Archive 66, pp. 538-638.

Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use- present knowledge and future challenges. Journal of Environmental Management, 90, pp. 2354-2366.

Kümmerer, K. (2010). Pharmaceuticals in the Environment. Annual Review of Environment and Resources, 35(1), pp. 59-75.

Kümmerer, K. (2011). Emerging Contaminant. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Treatise on Water, Leuphana University, Lüneburg, Germany, pp. 69-87.

Laurenson, J. P.; Bloom, R. A.; Page, S.; Sadrieh, N. (2014). Ethinyl Estradiol and Other Human Pharmaceutical Estrogens in the Aquatic Environment: A Review of Recent Risk Assessment Data. The AAPS journal, 16(2), pp. 299-310.

Le-Clech, P.; Chen, V.; Fane, A.G.T. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science, 284 (1-2); pp 17–53.

Li, W. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental pollution*, 187, pp. 193-201.

Lou, Y.; Gou, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, D.L.; Hai, I.F.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, C.X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, pp. 619-641.

Metcalf y Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, pp. 1819.

Meybeck, M.; Helmer, R. (1989). The quality of rivers: From pristine stage to global pollution. *Global and Planetary Change*, 4 (1), pp. 283-309.

Miteva, M.; Violas, S.; Montes, M.; Gómez, D.; Tuffery, P.; Villoutreix, B. (2006). FAF-Drugs: free ADME/tox filtering of compound collections. *Oxford Journals Life Sciences Nucleic Acids Research*, 34, pp. 738-744.

Monteiro, C. S.; Boxall, B.A. (2010). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. D.M. Whitacre (ed.), *Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment*. New York, USA, Springer. pp. 53-154.

Moreno, O.V.C.; Martínez, N.J. M.; Kravzov, J.J.; Pérez, H.L.A.; Moreno, B.C.; Altagracia, M. M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 44 (4), pp. 17-29.

Naghizadeh, A.; Mahvi, A. H.; Vaezi, F.; Naddafi, K. (2008). Evaluation of hollow fiber membrane bioreactor efficiency for municipal wastewater treatment. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, 5(4), pp. 257-268.

Pal, A.; He, Y.; Jekel, M.; Reinhard, M.; Gin, Y.G.K. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, 71C, pp. 46-62.

Patiño, Y.; Díaz, E.; Ordoñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2); pp. 1-20.

Pel, M.; Wörman, A. (2010). *Biological Wastewater Treatment Systems*. *Biochemical Engineering Journal*, 49, pp. 376-441.

Radjenovic, Y.; Matosic, M.; Mijatovic, I.; Petrovic M.; Barceló, D. (2008). *Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology*. Berlin, Springer, pp.37-101.

Radjenovic, Y.; Petrovic M.; Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in waste-water and sewage sludge of the conventional activated

sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43, pp. 831–41.

Ratola, N.; Cincinelli, A.; Alves, A.; Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, pp.1-18.

Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Petre, A.; García-Calvo, E.; Gómez, J.M.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44 (2), pp. 578-588.

Rosenberger, S.; Krüger, U.; Witzig, R.; Manz, W.; Szewzyk, U.; Kraume, M. (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. *Water Research*, 36, pp. 413–420.

Rubirola, A.; Llorca, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Casas, N.; Rodriguez-Roda, I.; Barceló, D.; Buttiglieri, G. (2014). Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water Research*, 63, pp. 21–32.

Sauvé, S.; Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, pp. 1-17.

Santos, H.M.L.M. L.; Araujo, N.A.; Fachini, A.; Pena, A.; Delereu-Matos; Montenegro, M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), pp. 45-95.

Secondes, N.M. F.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Ballesteros, J.F. (2014). Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 264, pp. 342-9.

Sharma, K.S. (2012). *Green Technologies for Wastewater Treatment*. Giusy Lofrano (ed.) New York, USA, Springer.

Silva C. V. (2008). *Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento en el valle de Tula*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Spring, A.J.; Bagley, D.M.; Andrews, R.C.; Lemanik, S.; Yang, P. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds using a membrane bioreactor and disinfection. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, pp. 131- 137.

Stephenson T.; Judd S.; Jefferson B.; Brindle K. (2000). *Membrane Bioreactors For Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.

Sumpter, P.J. (2010). Green and Sustainable Pharmacy. Kümmerer, K; Hempel, M. (ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution*. Springer-Verlag Berlin, pp. 11-22.

Tadkaew, N.; Sivakumar, M.; Khan, S.J.; McDonald, J.A.; Nghiem, L.D. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(5), pp. 1494–1500.

Taxe-Wuersch, A.; De Alencastro, F.L.; Grandjean, D.; Tarradellas, J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*, 39, pp. 1761-1772.

Taylor, D.; Senac, T. (2014). Human pharmaceutical products in the environment - the "problem" in perspective. *Chemosphere*, 115, pp. 95-9.

Teck Wee Tan; How Yong Ng. (2007). Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors. *Water Research*, 42, pp. 1122– 1132.

Tejada, C.; Quiñonez, E.; Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: Metabolitos de fármacos. Una revisión. *Facultad de ciencias básicas*, 10 (1), pp. 80-101.

Tiwari, B.; Sellamuthu, B.; Ouarda, Y.; Drogui, P.; Tyagi, D.R.; Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224, pp. 1-12.

Ueda, T.; Hata, K., (1999). Domestic wastewater treatment by a submerged membrane bioreactor with gravitational filtration. *Water Research*, 33(12), pp. 2888–2892.

Vera, L.; Ruigómez, I.; González, E.; Bodelón, P; Rodríguez- Sevilla, P. (2014). Biorreactores de membrana anaerobios para tratamiento de aguas residuales domésticas. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 5 (4), pp. 1-16.

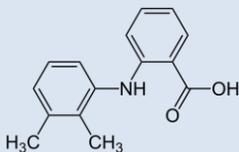
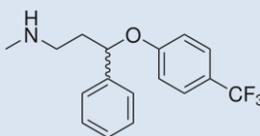
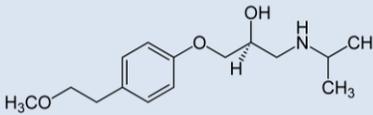
Water Environment Federation (WEF) (2006). "Membrane Systems for Wastewater Treatment", McGraw-Hill, USA.

Wei, J.; Helm, G.; Corner-Walked, N.; Hou, X. (2006). Characterization of a non-fouling ultrafiltration membrane. *Desalination*, 192, pp. 252-261.

Yang, Y.; Ok, S.Y.; Kim, K.H.; Kwon, E.E.; Tsang, F.Y. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Water Research*, 42, pp. 625-632.

Zenker, A.; Cicero, M.R.; Prestinaci, F.; Bottoni, P.; Carere, M. (2014). Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *Journal of Environmental Management*, 133, pp. 378-87.

Anexo 1. Propiedades físico químicas de los compuestos emergentes en estudio

	<u>Ácido mefenámico</u>	<u>Fluoxetina</u>	<u>Metoprolol</u>
Estructura			
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
N°CAS	61-68-7	56296-78-7	56392-17-7
Uso	Antiinflamatorio	Antidrepesivo	Bloqueador beta
Peso molecular [g·mol⁻¹]	241.28	309.3	267.36
pKa	4.20 ^a	9.8 ^c 10.3 ^c	9.5 ^a
Log K_{ow}	5.10 ^a	4.05 ^a	1.9 ^a
Solubilidad en agua a 25°C [mg·L⁻¹]	0.02 ^a	60.03 ^b	157 ^a
Nombre comercial		Prozac	Lopressor

^a (Aznar et al., 2014)

^b (Monteiro y Boxall, 2010)

^c (Flores y Mijaylova, 2016)

Anexo 2. Métodos de análisis para los parámetros físico químicos

Para los análisis especificados en la tabla 11 se siguieron los métodos de acuerdo con el libro Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999). La siguiente tabla es un resumen de los métodos empleados:

Parámetro	Método de análisis	Equipo
Temperatura, pH, OD	Electrodo	Potenciómetro HACH
DQO	Reflujo cerrado	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NH₄	Nessler	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NO₂	Sulfato ferroso	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NO₃	Reducción de cadmio	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
P-PO₄	PhosVer4	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
SST	Gravimétrico	Estufa HS RIOSSA/BIOSSA
SSV	Gravimétrico	Mufla Lindberg/BlueM BF51748A-1

Anexo 3. Método de cromatografía de gases por espectrometría de masas para la detección simultánea de los compuestos emergentes: ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol (Flores y Mijaylova, 2017)

Para la determinación de los compuestos emergentes en estudio (ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol) los métodos analíticos fueron validados usando soluciones estándar, para lo cual se calcularon curvas de calibración, linealidad de respuesta, sensibilidad, límite de detección y cuantificación, recuperación y precisión del procedimiento analítico (tabla 1).

Para la extracción de los compuestos emergentes en fase sólida se utilizó un cartucho marca Oasis HLB con equilibrio hidrófilo-lipófilo (divinilbenceno lipofílico + N-vinilpirrolidona hidrófila) y con un tamaño de partícula de 30 μm ; los cartuchos fueron acondicionados con 10 ml de metanol y 10 ml de agua (grado HPLC). La cantidad de sorbente utilizado por cada cartucho fue de 200 mg. Los compuestos interferentes se lavaron del adsorbente mediante una solución de metanol - agua (5:95, v / v) utilizando 4 ml. La humedad de los cartuchos fue eliminada mediante un secado con aire por 3 h. La elución de los analitos fue mediante 4 ml de metanol, el extracto eluido fue concentrado por medio de una corriente de nitrógeno suave para derivatizarlo. Para la derivatización de los analitos obtenidos, se realizó mediante silylación, para lo cual se usó N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida con trimetilclorosilano al 1% (100 μL), calentando a 80°C por 60 minutos. Una vez realizado el secado, la muestra fue reconstituida (1 ml de tolueno) para su análisis.

Para la inyección de las muestras y los estándares fue utilizado un inyector automático. Las características de los iones de cada compuesto fueron: ácido mefenámico (223), fluoxetina (44) y metoprolol (72). Las condiciones operativas aplicadas fueron: un volumen inyectado de 1 μL a una temperatura de 260 °C con un caudal de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Para separar a los analitos sin riesgo de descomponerlos, se incrementó la temperatura paulatinamente, iniciando a 150 °C durante 2 minutos, posteriormente se aumenta a 10°C min^{-1} hasta 250 °C para finalmente elevar a una temperatura 15 °C min^{-1} hasta 290 °C. Los tiempos de retención obtenidos fueron de 12.291, 9.270 y 11.135 minutos para el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol respectivamente. Las condiciones de operación seleccionadas para el espectrómetro de masas fueron: ionización por impacto de electrones 70 eV, temperatura de atrapamiento de iones de 250 °C, voltaje multiplicador de 180 V y control selectivo de iones (223 + 44+ 72).

Después de la extracción en fase sólida, se obtuvieron altas recuperaciones de los fármacos (>98%) cumpliendo los criterios de aceptación. Concluyendo que el método es preciso y fiable para la detección de los tres compuestos emergentes y

los cartuchos utilizados marca Oasis HLB son adecuados para la retención de estos compuestos. La tabla 1 muestra los datos de validación del método para la detección simultánea de los tres compuestos en estudio

Tabla 1. Datos de validación del método para la detección de los compuestos emergentes en estudio: ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol.

Compuesto	Ion	Recuperación agua [%]	CV, Agua	LD Agua [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	LQ Agua [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Ácido mefenámico	223	109±1	1.38	0.0006	0.012
Fluoxetina	44	101±6	6.36	0.002	0.017
Metoprolol	72	99±6	6.44	0.002	0.016

Fuente: Flores et al., 2015.

CV coeficiente de variación

LC límite de cuantificación

LD límite de detección

Los resultados cuantitativos se calcularon mediante la integración de las áreas de los picos obtenidas mediante el control de los fragmentos de iones respectivos usando el modo de monitorización iónica selectiva. Un método es lineal cuando existe una relación directa entre la respuesta y la concentración. Los coeficientes de regresión lineal (R^2) de las curvas de calibración para el rango de concentración de $0.01\text{-}0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fueron 0.998 para fluoxetina, 0.999 ácido mefenámico y 0.998 para metoprolol, lo que significa una fuerte relación positiva. La figura 1 muestra las curvas de calibración de cada compuesto (Flores et al., 2015).

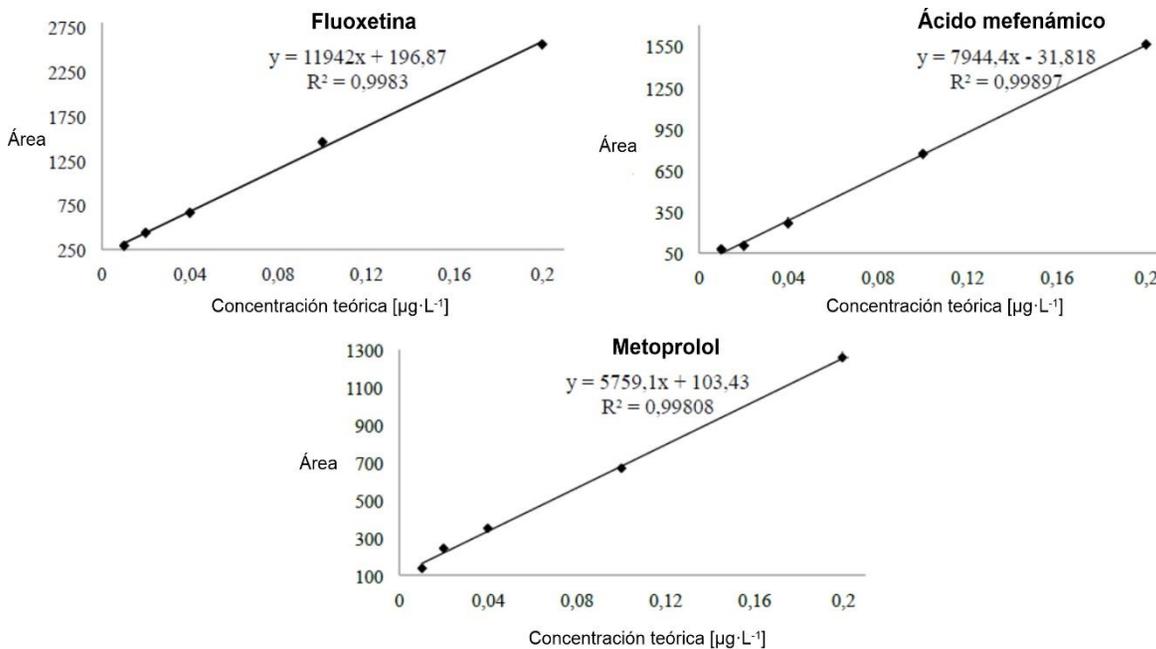


Figura 1 Curvas de calibración de los compuestos en estudio: ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol. Fuente: Flores et al., 2015.

Anexo 4. Fórmulas para la determinación de los parámetros de operación

Tiempo de residencia hidráulico.

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Donde:

θ = tiempo de residencia hidráulico, (h).

V = volumen del reactor, (L).

Q = caudal, (L·h⁻¹).

Relación sustrato/microorganismo (A/M)

$$\frac{A}{M} = \frac{S_0}{\theta X}$$

Donde:

A/M = relación sustrato/microorganismo, (mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹).

S₀ = sustrato soluble y biodegradable, DQO en el influente, (mg·L⁻¹).

θ = tiempo de residencia hidráulico, (h).

X = concentración de SSV en el licor mezclado, (mg·L⁻¹).

Tiempo de retención de sólidos

$$TRS = \frac{V}{Q}$$

Donde:

TRS = tiempo de retención de sólidos, (d).

V = volumen, (L).

Q = caudal, (L·h⁻¹).

Eficiencia de remoción

$$\% = \frac{C_A - C_E}{C_A} * 100$$

Donde

% = eficiencia de remoción, (%).

C_A = concentración en el influente, (mg·L⁻¹).

C_E = concentración en el efluente, (mg·L⁻¹).