

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN REACTOR AEROBIO CON BIOMASA INMOVILIZADA Y MEMBRANAS SUMERGIDAS

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

PRESENTA: L.C.T. ENRIQUE MAKENLLY ALBORES MORALES

DIRECTOR DE TESIS: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR: DR. ÓSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ, INSTITUTO DE INGENIERÍA M. en C. GLORIA MORENO RODRÍGUEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA, CAMPUS JURIQUILLA

JIUTEPEC, MORELOS. 18 DE ABRIL DE 2020



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

#### JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Georgina Fernández Villagómez
Secretario:	Dr. Óscar González Barceló
1er. Vocal:	Dra. Tania Gutiérrez Macías
2do. Vocal:	M.C. Gloria Moreno Rodríguez
3er. Vocal:	Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

#### DIRECTOR DE TESIS:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

-----

FIRMA

# Dedicatorias

A Dios, por darme los tiempos y condiciones adecuadas.

A, Suhaila Díaz, por haberme acompañado durante este proceso y haberme brindando de su apoyo y principalmente su paciencia.

A mi mamá y a mis suegros por el apoyo brindado. A mis tíos (ED y JV) por sus consejos en mi formación profesional.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella, por toda la educación, conocimientos y apoyos recibidos para mi superación profesional. Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por el acceso a las instalaciones y uso de la planta piloto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de esta investigación.

A mi directora, Dra. Petia Mijaylova Nacheva, por haberme brindado la oportunidad de poder trabajar bajo su tutoría, por la confianza otorgada y por dirigir de manera acertada el desarrollo de esta investigación.

A mi comité, Dr. Óscar González, M. en C. Gloria Moreno, Dra. Georgina Fernández y Dra. Tania Gutiérrez, por enriquecer con sus aportaciones este proyecto de investigación y por compartir parte de sus conocimientos conmigo.

Al Instituto de Ingeniaría, en especial a la Ing. Cristina Aráoz por su apoyo y orientación

A mi compañero de laboratorio Luis Alberto por brindarme su amistad y apoyo. A mis compañeros de generación por las experiencias compartidas.

### Resumen

Las aguas residuales domésticas sin tratar arrastran consigo una serie de problemas al ambiente, como la contaminación de cuerpos de agua ya que aportan grandes volúmenes de agua con niveles altos de contaminación orgánica e inorgánica. Por ello el tratamiento de las aguas residuales ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, ya que permite obtener efluentes con buena calidad de agua que ayudan a disminuir los efectos negativos en los cuerpos de agua receptores y que permite implementar el reúso de estos efluentes para distintas actividades. El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de microcontaminantes (fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico) presente en aguas residuales usando un reactor aerobio con biomasa inmovilizada en una zona empacada y una membrana sumergida en una zona central. El sistema experimental se operó por un periodo total de 148 días dividido en tres etapas experimentales en las cuales se aplicaron tres diferentes condiciones de operación (TRH, TRS y COV) y caudales. En la primera etapa experimental se utilizó un caudal de 1.2 L·h<sup>-1</sup>, manejando un TRH de 4.0 horas, un TRS de 37.03 días y una carga volumétrica en la zona empacada (COV ZE) de 2.40 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. Durante la segunda etapa experimental se alimentó el reactor con un caudal 2.3 L·h<sup>-1</sup>, aplicando un TRH de 2.31 horas, un TRS de 29.34 días y una COV ZE de 3.95 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. Para la tercera etapa experimental se trabajó con un caudal de alimentación de 1.7 L·h<sup>-1</sup>, un TRH de 2.93 horas, TRS de 34.03 días y una COV ZE de 3.13 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. La cantidad de biomasa inmovilizada varió entre 4.9 y 6.8 gSV·m<sup>-2</sup>. Las remociones globales de los compuestos emergentes fueron de 99.90±0.02% para la fluoxetina, 99.52±0.37 para el metoprolol y 98.97±0.93 para el ácido mefenámico; la mayor parte de la remoción se llevó a cabo en la zona empacada y el principal mecanismo de remoción fue la biodegradación. Las concentraciones en el influente para los tres compuestos fueron de 5 µg L<sup>-1</sup> y en el efluente se obtuvo un promedio de  $0.005\pm0.001$  µg·L<sup>-1</sup> para la fluoxetina,  $0.024\pm0.018$  µg L<sup>-1</sup> para el metoprolol y  $0.052\pm0.046$  µg L<sup>-1</sup> para el ácido mefenámico. La remoción global de DQO, N-NH<sub>4</sub>, fueron similares en las tres etapas, obteniéndose una remoción global promedio de 97.60±2.83% y 98.95±0.35%, respectivamente. Las concentraciones promedio de DQO en el efluente fueron de 8.28±9.26 mg L<sup>-1</sup> y de N-NH<sub>4</sub> por debajo de 0.14±0.05 mg L<sup>-1</sup>. Darle seguimiento a los N-NO<sub>2</sub> y N-NO<sub>3</sub> permitió observar la presencia del proceso de nitrificación en el reactor. Conforme a los resultados obtenidos, el sistema experimental conformado por una zona empacada para el desarrollo de la biomasa inmovilizada y una zona central donde estaba sumergida la membrana, permitió lograr altas remociones de los tres compuestos emergentes, de la materia orgánica y del N-NH<sub>4</sub>, bajo distintos TRS, TRH y COV y a bajas concentraciones de SST y SSV del licor mezclado en la zona de membrana.

# Abstract

Untreated domestic wastewater brings a series of environmental problems, such as the pollution of water bodies generating large volumes of water with high levels of organic and inorganic pollutants. Therefore, the wastewater treatment has gained great relevance in recent decades, since it allows obtaining effluents with good water quality which helps to reduce the negative effects on the receiving water bodies and/or that and implement the reuse of treated wastewater in different activities. The objective of this study was to evaluate the removal of microcontaminants (fluoxetine, metoprolol and mefenamic acid) in wastewater using an aerobic reactor with immobilized biomass in a packed zone and a submerged membrane in a central zone. The experimental system was operated for a total period of 148 days divided into three experimental stages in which three operating conditions (flow rates, SRT and VOL) were applied. In the first experimental stage a flow of 1.2 L·h<sup>-1</sup> was used, handling a HRT of 4.00 hours, a SRT of 37.03 days and a VOL PZ of 2.40 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. During the second experimental stage, the reactor was fed with a flow of 2.3 L·h<sup>-1</sup>, under a HRT of 2.31 hours, a SRT of 29.34 days and a VOL PZ of 3.95 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. For the third experimental stage, a feed rate of 1.7 L·h<sup>-1</sup>, a HRT of 2.93 hours, TRS of 34.03 days and VOL PZ 3.13 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> were used. The amount of immobilized biomass varied between 4.9 and 6.8 gSV $\cdot$ m<sup>-2</sup>. The global removals of the emerging compounds were 99.9±0.02% for fluoxetine, 99.5±0.36 for metoprolol and 98.96±0.92 for mefenamic acid; the major part of removal was reached in the packed zone and the main removal mechanism was by biodegradation. The concentrations of the three compound in the influent was 5  $\mu$ g L<sup>-1</sup> and the concentrations in the effluent were 0.005 $\pm$ 0.001 µg L<sup>-1</sup> for fluoxetine, 0.024 $\pm$ 0.018  $\mu$ g L<sup>-1</sup> for metoprolol and 0.052±0.046  $\mu$ g L<sup>-1</sup> for metoprolol acid. The total removals of COD and N-NH<sub>4</sub>, were similar in the three stages, obtaining an average global removal of 97.6±2.8% and 98.95±0.35%, respectively. The COD concentrations in the effluent were 8.28±9.26 mg L<sup>-1</sup> and 0.14±0.05 mg L<sup>-1</sup> for N-NH<sub>4</sub>. Following up the parameters NO<sub>2</sub>-N y NO<sub>3</sub>-N allowed to detect the presence of the nitrification process in the reactor. According to the results obtained, the experimental system formed by a packed zone for the development of immobilized biomass and a central zone where the membrane was submerged, allowed to achieve high removals of the three emerging compounds, organic matter and N-NH<sub>4</sub>, under different SRT, HRT y VOL and also at low concentrations of TSS and VSS of the mixed liquor in the membrane area.

# Índice

1.	Intro	oduc	cciór	٦	. 1
2.	Hip	ótes	is y	objetivos	. 3
2	2.1.	Hip	ótes	is	. 3
4	2.2.	Obj	etivo	o General	. 3
3.	∠.3. Mar	CO t	euvo eório	SS ESPECIIICOS	.3 .4
	3.1.	Ant	eceo	dentes	. 4
	3.2.	Cor	ntam	inantes emergentes	. 5
	3.2.	1.	Cla	sificación de contaminantes emergentes	. 6
	3.2.	2.	Pre	sencia de contaminantes emergentes en el medio ambiente	. 7
	3.2.	3.	Cor	npuestos emergentes farmacéuticos	11
	3.	.2.3.	1.	Clasificación de los productos farmacéuticos	12
	3.	.2.3.	2.	Acumulación de fármacos en el medio acuático	16
	3.2.	4.	Cor	npuestos farmacéuticos considerados en la presente investigació	n
	3.	.2.4.	1.	Ácido mefenámico	17
	3.	.2.4.	2.	Fluoxetina	18
	3.	.2.4.	3.	Metoprolol	19
3	3.3.	Bio	rread	ctores con membranas	20
	3.3.	1.	Ver	ntajas de los biorreactores con membranas	20
	3.3.	2.	Cor	nfiguraciones de los biorreactores con membrana	21
	3.	.3.2.	1.	BRM de membranas sumergidas	21
	3.	.3.2.	2.	BRM de membranas externas	22
	3.3.	3.	Mei	mbranas	22
	3.	.3.3.	1.	Clasificación de membranas con base en el tamaño de poro	23
	3.	.3.3.	2.	Membranas utilizadas en el tratamiento de aguas	24
	3.	.3.3.	3.	Materiales de las membranas	25
	3.	.3.3.	4.	Configuración de las membranas	26
	3.	.3.3.	5.	Ensuciamiento de la membrana	27
	3.	.3.3.	6.	Limpieza física y química	30
	3.	.3.3.	7.	Conceptos relacionados con la operación de los BRM	32

	3.3.4 bioma	. Concentración de sólidos en el tanque de la membrana con asa en estado suspendido
	3.3.5 prese	. Microorganismos degradadores de contaminantes emergentes entes en BRM
	3.3.6	. Materiales de soporte
4.	Meto	dología40
4 4 4	.1. S .2. S	Selección de los contaminantes emergentes
С	ríticas	y subcríticas
4	.4. S	Soportes para el desarrollo de la biomasa
4	.5. A	Agua modelo
4	.6. F 4.6.1	Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento
4 5.	.7. C Resu	Cálculos del balance de masas
5 C 5 5 S	5.1. F ríticas 5.2. D 5.3. F istema	Pruebas para determinar la presión transmembrana y las condiciones y subcríticas
5	6.4. C	Cantidad de biomasa inmovilizada, SST y SST
e	xperin	nental
5 5	5.6. F	Remoción de los fármacos en el reactor con biomasa inmovilizada 69 Contenido de los compuestos emergentes en la biomasa, balance de
6.	Conc	lusiones
7.	Reco	mendaciones
8.	Biblio	ografía
9.	Anex	os

# Índice de tablas

Tabla 3.1. Presencia de CE presentes en aguas superficiales en distintos países. 9
Tabla 3.2. Fármacos detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales. 10
Tabla 3.3. Concentraciones encontradas de los fármacos de este estudio
Tabla 3.4. Remoción de contaminantes emergentes en un BRM y un sistema de
lodos activados
Tabla 3.5. Fármacos frecuentemente encontrados en el medio ambiente acuático.
Tabla 3.6. Propiedades físico-químicas del ácido mefenámico.   18
Tabla 3.7. Propiedades físico-guímicas de la fluoxetina
Tabla 3.8. Propiedades físico-guímicas del metoprolol
Tabla 3.9. Membranas para el tratamiento de aguas.
Tabla 3.10. Configuraciones de membranas. 27
Tabla 4.1. Características de la membrana descritas por el proveedor
Tabla 4.2. Condiciones de operación de las tres fases experimentales
Tabla 4.3. Técnicas analíticas para los parámetros de seguimiento
Tabla 4.4. Programa de monitoreo por punto de muestreo
Tabla 5.1. Promedios de pH. oxígeno disuelto v temperatura
Tabla 5.2.Concentración de DQO v porcentaies de remoción de DQO en cada
fase
Tabla 5.3. Cargas orgánicas durante las 3 etapas experimentales
Tabla 5.4. Resumen concentraciones v % de remoción del N-NH <sub>4</sub>
Tabla 5.5. Resumen con concentraciones de N-NO <sub>2</sub> y N-NO <sub>3</sub>
Tabla 5.6. Tasa de nitrificación promedio en la zona empacada para cada fase
experimental
Tabla 5.7. Concentraciones y remoción del nitrógeno total
Tabla 5.8. Concentración promedio de SST y SSV en cada fase en el influente y el
licor mezclado
Tabla 5.9. Concentraciones de la biomasa en la zona empacada del reactor 67
Tabla 5.10. Tiempo de retención de sólidos
Tabla 5.11. Concentraciones promedio de los fármacos durante cada fase 69
Tabla 5.12. Remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la
zona empacada73
Tabla 5.13. Contenido de los fármacos en la zona empacada y en la zona central.
Tabla 5.14. Porcentajes de remoción mediante la biodegradación y la sorción78

#### ANEXOS

Tabla A.1. Cálculos de biomasa en cada fase, como SST y SSV	92
Análisis de varianza	
Tabla A.2. Concentraciones DQO en el influente	92
Tabla A.3. Concentraciones de DQO en la zona de central	92
Tabla A.4. Concentraciones de DQO en el permeado	93
Tabla A.5. Remociones globales de DQO	93
Tabla A.6. Concentraciones de N-NH4 en el influente	93
Tabla A.7. Concentraciones de N-NH4 en zona de membrana	94
Tabla A.8. Concentraciones de N-NH4 en el permeado.	94
Tabla A.9. Remociones globales de N-NH4	95
Tabla A.10. Concentraciones de N-NO2 en el influente.	95
Tabla A.11. Concentraciones de N-NO2 en la zona central	95
Tabla A.12. Concentraciones de N-NO2 en el permeado	96
Tabla A.13. Concentraciones de N-NO₃ en el influente	96
Tabla A.14. Concentraciones de N-NO₃ en la zona central	97
Tabla A.15. Concentraciones de N-NO₃ en el permeado	97
Tabla A.16. Remoción de nitrógeno total	97
Tabla A.17. Tasas de nitrificación entre la fase 1 y 2	98
Tabla A.18. Tasas de nitrificación entre la fase 2 y 3	98
Tabla A.19. Tasas de nitrificación entre la fase 3 y 1	98
Tabla A.20. Remoción global de fluoxetina	99
Tabla A.21. Remoción global de metoprolol	99
Tabla A.22. Remoción global de ácido mefenámico	. 100
Tabla A.23. Concentración de la fluoxetina en el licor mezclado	. 100
Tabla A.24. Concentración del metoprolol en el licor mezclado	. 100
Tabla A.25. Concentración del ácido mefenámico en el licor mezclado	. 101
Tabla A.26. Concentración de la fluoxetina en el permeado	. 101
Tabla A.27. Concentración del metoprolol en el permeado	. 101
Tabla A.28. Cconcentración del ácido mefenámico en el permeado	. 102

# Índice de figuras

Figura 5.18. Concentraciones de los tres fármacos en los distintos puntos	de
muestreo.	. 72
Figura 5.19. Remociones globales en las etapas experimentales	. 74
Figura 5.20. Concentraciones de los fármacos en las biomasas	. 77
Figura 5.21. Porcentajes de biodegradación y sorción	. 79

# Glosario de términos

Abreviatura	Descripción
BRM	Biorreactor con Membranas
CE	Contaminante emergente
COS	Carga organiza superficial
COV	Carga orgánica volumétrica
MWCO	Corte de peso molecular
Da	Dalton
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
PVDF	Difluoruro de polivinilideno
SW	Espiral o geometría cilíndrica
HF	Fibra hueca
FS	Hoja plana
LM	Licor mezclado
LMH	Litros por m <sup>2</sup> por hora
MF	Microfiltración
μg	Microgramos
μm	Micrómetros
MT	Multitubular
NF	Nanofiltración
ng	Nanogramos
N-NO <sub>3</sub> -	Nitrógeno de nitratos
N-NO <sub>2</sub> -	Nitrógeno de nitritos
N-NH4 <sup>+</sup>	Nitrógeno amoniacal
OI	Ósmosis inversa
OD	Oxígeno disuelto
PTAR	Plantas de tratamiento de aguas
	residuales
К	Permeabilidad
PC	Polarización de la concentración

PE	Polietileno
PES	Polietersulfona
PP	Polipropileno
PS	Polisulfona
PTM	Presión transmembrana
POA	Proceso de oxidación avanzada
F/M	Relación alimento/microorganismo
R	Resistencia
SI	Sistema Internacional
SS	Sólidos suspendidos
SSLM	Sólidos suspendidos del licor
	mezclado
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
TRS	Tiempo de retención de sólidos
t	Toneladas
СТ	Tubo capilar
UF	Ultrafiltración
ZE	Zona empacada
ZM	Zona de membrana

## 1. Introducción

El crecimiento desmedido de la población ha traído consigo una serie de problemas para el medio ambiente y por ende para la población misma. Uno de ellos es la contaminación del agua, ya que cuando se establecieron en un lugar definido los primeros asentamientos humanos, los residuos vertidos al recurso hídrico se constituyeron como una de las problemáticas primordiales debido a que la generación de grandes volúmenes de agua con niveles altos de contaminación orgánica e inorgánica frecuentemente se descargan a los ríos y otros cuerpos de agua sin tratamiento apropiado. A razón de lo anterior, el tratamiento de aguas residuales ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, aunque los avances en el área del tratamiento del agua han sido sustanciales, aún prevalecen los problemas en la calidad del agua.

Una problemática de suma relevancia es la presencia de microcontaminantes emergentes en las aguas residuales despertando un considerable interés en el área. Estos microcontaminantes son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas (Gil et al., 2012). Los compuestos emergentes (CE) están presentes en el agua en bajas concentraciones (ng·L<sup>-1</sup> a µg·L<sup>-1</sup>) y son considerados muy perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endócrina y bioacumulación (Virkutyte et al., 2010).

Actualmente las plantas de tratamiento convencionales están diseñadas para remover básicamente materia orgánica, nutrientes y microorganismos patógenos. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones y diversas propiedades físicoquímicas, los CE pueden pasar por las plantas de tratamiento sin ser removidos y terminar en el medio ambiente (Luo, 2014).

Los microcontaminantes emergentes son difíciles de detectar ya que se encuentran en bajas concentraciones en el agua. En los últimos años, el desarrollo de nuevas técnicas analíticas mediante cromatografía de gases ha permitido encontrar la presencia de estos contaminantes. Estos microcontaminantes emergentes son un tema prioritario, debido a que se encuentran presentes en aguas superficiales, aguas subterráneas y de consumo humano (Patiño et al., 2014). No es tarea sencilla remover estos compuestos, ya que poseen diferentes propiedades fisicoquímicas (polaridad, solubilidad, estructura química) y por su distinta reacción a los diferentes procesos del tratamiento ya sean abióticos (sorción, volatilización, fotodegradación) o bióticos (biodegradación). Por ejemplo, una alta solubilidad implica que un contaminante permanezca disuelto en el agua y tenga menor tendencia a volatilizarse, así mismo un compuesto polar tiende a disolverse en agua debido a la separación de cargas y la complejidad, heterogeneidad y cambios que estos compuestos emergentes presentan en su estructura, lo cual hace que su eliminación sea complicada (Radjenovic et al., 2009). Los CE siguen sin estar regulados o reglamentados en muchos países debido al poco conocimiento de sus efectos, además de que por limitaciones analíticas no se tiene un inventario de "todas" las especies químicas presentes en una muestra ambiental (Tejada et al., 2014).

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

A razón de lo anterior el presente trabajo busca proponer una alternativa en la remoción de microcontaminantes emergentes en las aguas residuales utilizando un reactor aerobio con biomasa inmovilizada utilizando membranas sumergidas.

# 2. Hipótesis y objetivos

#### 2.1. Hipótesis

Un sistema experimental configurado por un reactor aerobio con biomasa inmovilizada en una zona empacada y una membrana sumergida en una zona central, permite realizar una remoción mayor de 90% de los microcontaminantes emergentes propuestos en el presente trabajo, ácido mefenámico, fluoxetina, metoprolol.

#### 2.2. Objetivo General

Determinar la remoción de microcontaminantes en aguas residuales usando un reactor aerobio con biomasa inmovilizada y membranas sumergidas.

#### 2.3. Objetivos Específicos

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

## 3. Marco teórico

#### 3.1. Antecedentes

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

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

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

En Suiza en 1997, se utilizaron aproximadamente 90 t de antibióticos (incluidos antibacterianos como fluoroquinolonas y sulfonamidas), con 38% (34 t) en medicina humana y 62% (56t) en medicina veterinaria. En 1998, se usaron aproximadamente 412 t de antibióticos para aplicaciones humanas en Alemania, de los cuales el 25% del volumen total se usó en hospitales. El patrón de uso

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

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

#### 3.2. Contaminantes emergentes

La Comisión Europea define a los contaminantes emergentes como aquellos contaminantes que en la actualidad no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático a nivel de la Unión Europea, pero que suponen un importante riesgo, lo cual exige su reglamentación, dependiendo de sus posibles efectos ecotoxicológicos y sobre la salud y de sus niveles en el medio ambiente acuático (Mandaric et al., 2016).

Los contaminantes emergentes se encuentran en un rango de concentraciones en el medio acuático de µg·L<sup>-1</sup> a ng·L<sup>-1</sup> y se consideran amenazas potenciales en los ecosistemas ambientales. Una vez liberados en el medio ambiente, los microcontaminantes se someten a diferentes procesos, como la distribución entre las diferentes fases (agua y suelo), la degradación biológica y abiótica, estos procesos contribuyen a su eliminación y afectan su biodisponibilidad. La eliminación de los microcontaminantes emergentes depende de las propiedades físico-químicas de estos compuestos (polaridad, solubilidad en agua, presión de vapor), el tipo de entorno (natural o mecánico) y del lugar donde se encuentran los microcontaminantes (aguas subterráneas, aguas superficiales, sedimentos, sistemas de tratamiento de aguas residuales e instalaciones de agua potable) (Virkutyte et al., 2010).

#### 3.2.1. Clasificación de contaminantes emergentes

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

- Biocida: se refiere a un agente que se utiliza para matar un organismo no deseado. Plaguicida se llama compuesto orgánico (o mezcla de compuestos) que actúa contra las plagas (insectos, roedores, hongos, hierbas, etc.) de varias maneras, como son prevención, destrucción, rechazo o mitigación. Los biocidas o plaguicidas incluyen varias clases, como herbicidas, insecticidas y fungicidas, según el tipo de plagas que controlan (Virkutyte et al., 2010).
- Farmacéuticos: Los productos farmacéuticos son un grupo grande y diverso de compuestos orgánicos utilizados para la prevención y el tratamiento de enfermedades en humanos y animales. Se han detectado compuestos farmacéuticos a concentraciones traza (niveles ng·L<sup>-1</sup>) en una amplia variedad de muestras de agua, incluyendo, aguas residuales, ríos, lagos, acuíferos y agua potable (Silva et al., 2015).
- Hormonas y esteroides: Las hormonas se producen en un ambiente tanto de compuestos naturales como sintéticos. Poseen una actividad biológica muy alta, por lo tanto, pueden ejercer un efecto biológico incluso a dosis muy bajas. Las hormonas más frecuentes son los estrógenos, tales como: etinilestradiol y 17b-estradiol. El efecto perturbador de los estrógenos ambientales se ha investigado mediante el control de los cambios fisiológicos en los peces expuestos a elevadas cantidades de estrógenos, tanto de forma natural como en condiciones de laboratorio controladas (Lambropoulou y Nollet, 2014).
- Tensioactivos y productos de cuidado personal: Los tensioactivos son un grupo de compuestos orgánicos sintéticos que consisten en un grupo de cabeza polar y una cola hidrocarbonada no polar. Son ampliamente utilizados en detergentes, textiles, polímeros, industrias del papel y sus principales clases son aniónicos (por ejemplo, alquilbenceno sulfonatos lineales), catiónicos (por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario) y tensioactivos no iónicos (por ejemplo, alquilfenol etoxilatos) (Virkutyte et al., 2010).

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

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

En la figura 3.1 se resumen los datos de los CE y su concentración en el influente y efluente de las PTAR en diversos estudios desde el 2008 al presente. Como se observa en la figura 3.1, la mayoría de los microcontaminantes se presentan a una concentración de 0.1  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> y 10  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, mientras que algunos compuestos farmacéuticos (paracetamol, cafeína, ibuprofeno, naproxeno y ácido salicílico), un biocida (triclosán), un surfactante (nonilfenol) y un químico industrial (DEHP) exhiben concentraciones relativamente altas, con valores medios mayores a 10  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> (Luo, 2014).



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

A continuación, en la tabla 3.1, se muestran microcontaminantes comunes en aguas superficiales de diferentes países, los compuestos antiinflamatorios no esteroides, carbamazepina, sulfametoxazol y triclosán fueron los compuestos reportados con mayor frecuencia en las aguas superficiales. Las altas concentraciones de microcontaminantes se encontraron en Costa Rica, principalmente como resultado de la descarga de efluentes hospitalarios y otras aguas altamente contaminadas. En general, la presencia de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua naturales de las regiones densamente pobladas es más grave debido al uso masivo de estos productos químicos por parte de la población. Por ejemplo, en un agua superficial en Guangzhou (una de las ciudades más grandes de China) las concentraciones de nonilfenol, bisfenol A y triclosan se encontraban en niveles bastante altos, con valores superiores a 36, 35 y 6 µg·L<sup>-1</sup> respectivamente. El nonilfenol también se encontró en concentraciones relativamente altas en un río griego, con un máximo de 2.704 µg·L<sup>-1</sup>. Las concentraciones máximas de nonilfenol observadas en China y Grecia estaban muy por encima de los máximos permisibles establecidos para el nonilfenol (Luo, 2014).

	Concentración (ng·L·1)										
Compuesto	Canadá	China	Costa Rica	Francia	Alemania	Grecia	Corea	España	Reino Unido	EEUU	PNEC
Ibuprofeno	9.98 (79	ND-1417	5 (36788)	ND-8		1-67	<15-414		0.3-100	ND-77	5000
Naproxeno		ND-328		ND-6.4		3-322			0.3-149		37000
Ketoprofeno			7 (9808)	ND-22.0		0.4-39.5			0.5-14		16X10 <sup>6</sup>
Diclofenaco			14 (266)	ND-35.0		0.8-1043			0.5-261		10000
Ácido mefenámico							<30-326		0.3-169		
Carbamazepina	3 (749)		1 (82)	ND-31.6	102-1194		<4-595		0.5-684	ND-9.6	25000
Gemifibrozil			41 (17036)								100000
Atenolol				ND-34.0			<100- 690		1-560		10x10 <sup>6</sup>
Sulfametoxazol	0.2 (284)		11 (56)	ND-5.1					0.5-4	ND-38	20000
Trimetoprima									7-122	ND-9.1	1000
Triclosán	0.4 (25)	35-1023	11(263)		124-220	3-39			5-95	ND-9.8	
Galaxolida					35-1814						
Tonalide					5-273						
Estrona		ND-65					3.6-69.1				18
Estradiol		ND-2					1.1-10.1				
Etinilestradiol		ND-1					ND-1.9				0.02
Estriol		ND-1									149
Cafeína			24 (1121446)							ND-225	10X105
Nonilfenol		36-33231				558- 2704	115-336				330
Bisfenol A	2.1 (87)	6-881				55-162	7.5-334		6-6.8		1000
TCEP					192-215						
TCPP					<3-184						
Atrazina					<4-379						2000
Diazinón								10 (216)			
Diurón								72 (408)			1800

Tabla 3.1. Presencia de CE presentes en aguas superficiales en distintos países.Adaptado de Luo., (2014).

En la tabla 3.2 se presentan los fármacos que se han detectado en aguas residuales a nivel.

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

Tabla 3.2. Fármacos detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales.
Adaptado de Peake et al., (2015); Alder et al., (2006); Luo., (2014); Lambropoulou y Nollet.,
(2014).

En México Siemens et al. (2008) realizaron un estudio en el Valle del Mezquital, México con la finalidad de cuantificar contaminantes emergentes y encontraron concentraciones de 2.40-3.10  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de metoprolol, 4.80-5.60  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de naproxeno, 0.42-0.54  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de ibuprofeno, 0.40-0.55  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de diclofenaco, 0.02-0.22  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de gemfibrozil y 0.08-0.10  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de bezafibrato en los canales de aguas residuales sin tratar. Lesser et al. (2018) identificaron contaminantes emergentes en aguas subterráneas derivadas del sistema de riego de aguas residuales del Valle del Mezquital en México. En los canales de aguas residuales sin tratar encontraron la presencia de la fluoxetina con una concentración de 0.0136  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, sulfametoxazol con 6.57  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, ibuprofeno con 5.19  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> y naproxeno con 18.6  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>.

Baltazar et. al. (2016) realizaron una evaluación de sistemas biológicos para la eliminación de nutrientes actualizados con procesos fisicoquímicos en la eliminación de contaminantes emergentes en México. Tomaron muestras de agua residual en el influente y efluente de dos plantas de tratamiento, una ubicada en Guanajuato y la otra ubicada en el Estado de México. De los CE encontrados, en la PTAR1, obtuvieron concentraciones de metoprolol en el influente de hasta 0.228  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>y en la PTAR 2, hasta de 0.0872  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>. Otros farmacéuticos medidos en

ambas plantas fueron el paracetamol, concentraciones hasta de 66  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> (PTAR1) de 18.5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> (PTAR2). Además, se encontraron en la PTAR1 concentraciones de ibuprofeno de 1.8  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, de carbamazepina 0.167  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, ofloxacino de 0.79  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>. Para Los mismos emergentes en la PTAR 2, se obtuvieron concentraciones de paracetamol de 18.5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, ibuprofeno de 2.1  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>, carbamazepina de 0.0437  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> y de ofloxacino de 0.107  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>.

Rivera-Jaimes et. al. (2018), estudiaron la presencia de farmacéuticos en aguas superficiales y residuales de Cuernavaca, Morelos. Encontraron la presencia de 12 farmacéuticos en las muestras analizadas, siendo los más abundantes en aguas superficiales y residuales los analgésicos y antinflamatorios. Las concentraciones en el influente de la PTAR fueron de 2.4 a 2.8  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>para el naproxeno, de 8.65 a 12.3  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> para acetaminofén y de 2.325 a 2.47  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> para diclofenaco.

A continuación, en la tabla 3.3, se presentan las concentraciones en agua residual de los fármacos que se abordaron en esta investigación.

Compuesto	Concentración (µg⋅L⁻¹)	Referencia	
Metoprolol	0.02 - 7.2	Radjenovic et al., 2009 Hammer et al., 2005 Siemens et al., 2008 Lesser et al., 2018	
Fluoxetina	0.01 - 2.4	Vasskog et al., 2008 Zorita et al., 2009 Couto et al., 2019	
Ácido mefenámico	2.8 - 5.8	Tauxe et al., 2005	

Tabla 3.3. Concentraciones encontradas de los fármacos de este estudio. Adaptado de Peake et al., (2015) y Virkutyte et al., (2010).

#### 3.2.3. Compuestos emergentes farmacéuticos

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

Después de la administración oral, parenteral o tópica, los productos farmacéuticos se excretan a través del hígado y los riñones como una mezcla de compuestos parentales y metabolitos que generalmente son más polares e

hidrofílicos que el medicamento original. Posterior a su uso para el fin previsto, una gran parte de estas sustancias se vierten en las aguas residuales sin cambios, por lo que difícilmente pueden eliminarse en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Dependiendo de la eficacia del tratamiento y la naturaleza química de un compuesto, estos productos pueden llegar a las aguas superficiales y subterráneas (Mandaric et al., 2016).

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

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

#### 3.2.3.1. Clasificación de los productos farmacéuticos

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



Figura 3.2.Clases de fármacos detectados en el medio ambiente. Adaptado de Silva et al., (2015).

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

Antibióticos: Desde la última década, el consumo global y el uso de antibióticos aumentaron más de 30%, es decir, aproximadamente de 50 a 70 mil millones de unidades estándar. Los antibióticos se consideran a menudo como compuestos pseudo-persistentes debido a su introducción continua en el medio ambiente. La aparición de antibióticos tiende a ser motivo de una preocupación específica, ya que están diseñados para matar e inhibir el crecimiento de microorganismos, por lo que dificultan la actividad de los microorganismos beneficiosos en la operación de las PTAR (Tiwari et al., 2017).

Hormonas terapéuticas: Las hormonas terapéuticas son el análogo sintético de las hormonas naturales animales o vegetales, afectan el sistema endocrino y tienen un impacto en la salud humana y animal. Las hormonas que se encuentran con mayor frecuencia en el ambiente son los estrógenos. Un esteroide estrogénico sintético utilizado como agente de control de la natalidad y en terapias de sustitución de estrógenos. Así, el estrógeno y su metabolito se convierten en la clase abundante de contaminantes farmacéuticos emergentes (Tiwari et al., 2017). Los estrógenos naturales más notables incluyen E1, E2 y E3, que son principalmente excretados por los humanos. Un estrógeno sintético notable como

EE2, que es usado por las mujeres para la anticoncepción, causa efectos perjudiciales en el medio ambiente como la feminización de peces machos (Calvo et al., 2018).

Analgésicos: El analgésico es el fármaco ampliamente utilizado para aliviar el dolor y para tratar la inflamación. Los medicamentos que pertenecen a la clase de analgésicos como el naproxeno, acetaminofeno, el ibuprofeno, el diclofenaco y el meprobamato se consideraron contaminantes ambientales importantes debido a su persistencia en el medio acuático (Tiwari et al., 2017).

Antidepresivos: Los trastornos depresivos son una de las principales causas de discapacidad, especialmente en los países desarrollados. Los antidepresivos se utilizan en el tratamiento sintomático de la depresión y actúan a través de la acción en varios sistemas de neurotransmisores. Las clases más importantes de antidepresivos son los inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina (fluoxetina, sertralina, fluvoxamina, entre otros), los antidepresivos tricíclicos (clomipramina, doxepina, Imipramina, entre otros) y los inhibidores de la monoaminooxidasa (fenelzina, tranilcipromina) y moclobemida) (Silva et al., 2015).

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

Antiepilépticos: Los fármacos antiepilépticos actúan sobre el sistema nervioso central y reducen la actividad neuronal general. Esto puede lograrse ya sea bloqueando los canales de sodio dependientes de voltaje (por ejemplo, carbamazepina) o fortaleciendo los efectos inhibidores del neurotransmisor de ácido  $\gamma$ -aminobutírico (por ejemplo, benzodiacepinas). La carbamazepina es carcinógena para las ratas, pero no tiene propiedades mutagénicas en los mamíferos (Calvo et al., 2018).

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

En 2017 Tiwari et al. estudiaron la remoción de compuestos farmacéuticos, utilizando un sistema de lodos activados y un sistema de BRM. En la tabla 3.4 se *presenta* dicha información.

Compuesto	% Remoción BRM	% Remoción Lodos Activados	% Biodegradación	% Sorción	Referencias	
Ibuprofeno	99	99	90-100	<5	Ternes et al., (2006) Samaras et al., (2013)	
Naproxeno	95	94	55-85	<5	Joss et al., (2004) Jelic et al., (2011)	
Diclofenaco	32	50	5-45	<5	Bahera et al., (2011)	
Ketoprofeno	99	50	70	0	Jelic et al., (2011)	
Ácido mefenámico	63	36	55-58	<30	Sipma et al., (2010) Jelic et al., (2011)	
Atenol	96	64	<70	<5	Tadkaew et al., (2010) Jelic et al., (2011) Bahera et al., (2011)	
Sulfametoxazol	81	51.9	50-90	0	Bahera et al., (2011)	
Indometacina	50	-	40	<5	Radjenovic et al., (2009) Jelic et al., (2011)	
Carbamazepina	28	<25	<40	<5	Kim et al., (2014)	
Gemfibrozil	30-40	-	90	<5	Radjenovic et al., (2009) Jelic et al., (2011)	
Metoprolol	47	0	35	<5	Radjenovic et al., (2009) Jelic et al., (2011)	
Ácido fenofíbrico	99	99	0	100	Radjenovic et al., (2009) Jelic et al., (2011)	
Trimetoprima	90	90	90	<5	Verlicchi et al., (2012)	
Sotalol	30	10	<50	<5	Radjenovic et al., (2009) Jelic et al., (2011)	
lopromuro	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)	
Norfloxacina	90	90-90	0	98*	Kim et al., (2014)	
Ciprofloxacina	89	0	0	98*	Kim et al., (2014)	
Ofloxacina	93.5	75	0	86	Sipma et al., (2010) Kim et al., (2014)	
*Valores para BRN	1					

Tabla 3.4. Remoción de contaminantes emergentes en un BRM y un sistema de lodos activados.Adaptado de Tiwari et al., (2017).

#### 3.2.3.2. Acumulación de fármacos en el medio acuático

Los productos farmacéuticos llegan hacia el medio ambiente a través de muchas vías (figura 3.3), pero la principal es a través de la descarga de aguas residuales sin tratar y tratadas de usuarios residenciales o instalaciones médicas. A través de la excreción a través de la orina y las heces (derivado de actividades agrícolas), los medicamentos metabolizados se liberan extensamente en las aguas receptoras. Por otro lado, los productos farmacéuticos aplicados tópicamente (cuando se lavan) y los vencidos y no utilizados (cuando se eliminan directamente a la basura o las aguas residuales), así como los liberados de las plantas de fabricación de medicamentos, pueden suponer un riesgo directo para el medio ambiente porque entran a las aguas residuales en su forma no metabolizada. Además de los efluentes de aguas residuales descargados en los cuerpos de agua o reutilizados para el riego, los biosólidos utilizados en la agricultura como abono para el suelo son otra ruta importante de productos farmacéuticos para el medio ambiente y el suministro de agua potable (Jelić et al., 2012).



Figura 3.3. Principales rutas que aportan productos farmacéuticos al medio ambiente. Adaptado de Jelić et al., (2012).

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

En la tabla 3.5, se presentan los compuestos farmacéuticos que frecuentemente se encuentran en el medio acuático, según Mandaric et al. (2016).

Clase terapéutica	Compuestos representativos			
	Ibuprofeno			
	Ketoprofeno			
	Naproxeno			
Analgésicos/antinflamatorios	Diclofenaco			
	Ácido salicílico (metabolito de aspirina)			
	Acetaminofeno (Paracetamol)			
	Codein			
	Sulfametoxazol Ofloxacina			
Antibióticos	Ciprofloxacina Norfloxacina			
Antibioticos	Trimetoprima Eritromicina			
	Azitromicina Claritromicina			
	Atenolol Metoprolol			
Beta-bloqueadores	Sotalol Propranolol			
Reguladores línidos	Gemfibrozil Bezafibrato			
Reguladores lípidos	Acido Clofíbrico (metabolito)			
	Diazepam			
Antidepresivos	Citalopram			
Antidepresivos	Paroxetina			
	Fluoxetina			
Antiepilépticos	Carbamazepina			
Protectores gástricos	Ranitidina			
Diuréticos	Hidroclorotiazida Furosemida			
Medios de contraste de ravos X	lopromida Diatrizoate			
	lopamidol			
Antidiabéticos	Glibenclamida			

Tabla 3.5. Fármacos frecuentemente encontrados en el medio ambiente acuático.Fuente: Mandaric et al., (2016.)

# 3.2.4. Compuestos farmacéuticos considerados en la presente investigación

#### 3.2.4.1. Ácido mefenámico

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

La estructura química del ácido mefenámico se presenta en la figura 3.4 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.6.



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

Tabla 3.6. Propiedades físico-químicas del ácido mefenámico.
Fuente: Abdel et al., (2017); Douglas y Jeffrey, (2002).

Ácido mefenámico			
Tipo de fármaco	Agente no esteroideo		
Fórmula	$C_{15}H_{15}NO_2$		
Peso molecular (g⋅mol⁻¹)	241.29		
Log K <sub>ow</sub>	5.12		
рКа	4.2		
Solubilidad en agua (mg⋅L⁻¹) a 25 °C	0.02		
Constante de Henry (atm·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) 25 °C	1.65x10⁻ <sup>8</sup>		

#### 3.2.4.2. Fluoxetina

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

La estructura química de la fluoxetina se presenta en la figura 3.5 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.7.



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

Fluoxetina		
Tipo de fármaco	Antidepresivo	
Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	
Peso molecular (g⋅mol⁻¹)	309.3	
Log K <sub>ow</sub>	4.05	
рКа	9.8	
Solubilidad en agua (mg⋅mL⁻¹)	60.03	
Constante de Henry (atm·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) 25 °C	8.90x10 <sup>-8</sup>	

Tabla 3.7. Propiedades físico-químicas de la fluoxetina. Fuente: Aznar et al., (2014); Monteiro y Boxall., (2010).

#### 3.2.4.3. Metoprolol

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

La estructura química del metoprolol se presenta en la figura 3.6 y las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 3.8.



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

Tabla 3.8. Propiedad	es físi	co-químicas	del meto	prolol	•
Fuente: Aznar et al.,	(2014)	; Monteiro y	/ Boxall., (	(2010)	•

Metoprolol			
Tipo de fármaco	Beta-bloqueador		
Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>		
Peso molecular (g⋅mol⁻¹)	267.36		
Log K <sub>ow</sub>	1.9		
рКа	9.5		
Solubilidad en agua (mg⋅mL⁻¹) 25 °C	157		
Constante de Henry (atm⋅m <sup>3</sup> ⋅mol <sup>-1</sup> ) 25 °C	1.40x10 <sup>-13</sup>		

#### 3.3. Biorreactores con membranas

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

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

#### 3.3.1. Ventajas de los biorreactores con membranas

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

- Excelente calidad del agua tratada.
- Se pueden instalar en espacios reducidos.
- Logran una retención absoluta de biomasa.
- Tienen una facilidad de operación estable y flexible.
- Obtienen una alta eliminación de bacterias.
- Operan con una alta carga volumétrica de hasta 20 kg DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>.
- Alcanzan una excelente capacidad de desinfección y turbidez de menos de 0.5 NTU (unidad nefelométrica de turbidez).
- Consiguen una baja producción de lodo.
- Logran una alta eficiencia de eliminación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO).

Como resultado, el proceso MBR se ha convertido en una alternativa viable para el tratamiento y la reutilización de las aguas residuales municipales e industriales.

Por lo tanto, los MBR se consideran una herramienta prometedora para el tratamiento futuro de las aguas residuales (Ladewig y Nadhim, 2017).

#### **3.3.2. Configuraciones de los biorreactores con membrana**

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

#### 3.3.2.1. BRM de membranas sumergidas

El primer grupo, conocido como BRM de membrana sumergidas involucra módulos de membranas principalmente de fibra hueca que están sumergidas dentro del reactor biológico (Li et al., 2008).



Figura 3.7. Esquema de un BRM con membranas sumergidas. Adaptado de Radjenović et al., (2008).

Este tipo de configuración de membrana es muy común debido a su compatibilidad con el proceso de lodo activado, ya que el módulo de la membrana puede sumergirse directamente en el recipiente del reactor como se muestra en la figura 3.7. Usando presión negativa, el permeado se succiona usando una bomba de vacío y la biomasa permanece en el recipiente. Debido a su compacidad, los bajos requisitos de energía y la facilidad de extraer el lodo directamente del reactor, los BRM de membranas sumergidas se han vuelto muy populares, pero son adecuados para aguas residuales con buena filtración y requieren más área de membrana para un tratamiento efectivo (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).

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

#### 3.3.2.2. BRM de membranas externas

La segunda configuración es de los BRM con configuración externa de las membranas (figura 3.8), la cual involucra una recirculación del licor mezclado a través del módulo de membranas, en el que se utilizan principalmente membranas tubulares que están fuera del reactor (Li et al., 2008). En este sistema, el licor mezclado del reactor se bombea al módulo de membrana externa. Los BRM externos también se usan comercialmente ya que requieren menos área de membrana en comparación con los BRM sumergidos y funcionan mejor para aguas residuales de alta resistencia con poca capacidad de filtración. Esta versión le sigue a los BRM de membranas sumergidas en el reactor, porque ofrece ventajas como control de sólidos suspendidos (SS) para el ensuciamiento sobre la membrana. Sin embargo, estos BRM consumen más energía a medida que se requieren más bombas para bombear y recircular los lodos; también necesitan espacio adicional y múltiples para el tratamiento activo efectivo (Jegatheesan y Visvanathan, 2014).





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

#### 3.3.3. Membranas

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

**3.3.3.1. Clasificación de membranas con base en el tamaño de poro** Los cuatro procesos de separación de membrana clave en los que el agua forma el producto permeado son ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) (figura 3.9).



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

Por lo tanto, las membranas pueden definirse de acuerdo con el tipo de trabajo de separación que puede realizar, lo que proporciona una indicación del tamaño de poro. Este último se puede definir en términos del diámetro equivalente de los poros, normalmente en micrómetros (µm) o en masa equivalente de la molécula más pequeña en daltons (Da) que la membrana es capaz de rechazar, en Dalton (Da) donde 1 Da representa la masa de un átomo de hidrógeno. Para las membranas UF específicamente, la selectividad se define básicamente por el corte de peso molecular (MWCO por sus siglas en ingles) en Da (Judd, 2006).

Para los procesos clave de membrana identificados, se aplica presión para forzar el agua a través de la membrana. Sin embargo, existen procesos de membrana

adicionales en los que la membrana no se usa necesariamente para retener los contaminantes y permitir el paso del agua, sino que se puede usar para:

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

Las tecnologías de membrana aplicadas al tratamiento de aguas residuales se limitan a los procesos impulsados por presión. Los mecanismos de separación pueden ser diversos y dependen del tamaño de poro de las membranas, siendo siempre los productos un permeado purificado y un concentrado de residuo retenido (Judd, 2006).

A continuación, en la tabla 3.9, se presenta el rango de filtración de los procesos de membrana junto al mecanismo con el cual opera cada una de ellas:

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

#### Tabla 3.9. Membranas para el tratamiento de aguas. Fuente: Judd., (2006).

#### **3.3.3.2.** Membranas utilizadas en el tratamiento de aguas

Se requieren procesos de tratamiento avanzados para eliminar los microorganismos, los subproductos de desinfección, las sustancias químicas orgánicas sintéticas, las partículas suspendidas y coloidales, la materia orgánica natural y las sales de los suministros de agua. La microfiltración y la ultrafiltración son procesos de membrana de baja presión que pueden aplicarse para eliminar microorganismos, partículas suspendidas y coloidales. Desde mediados de la década de 1990, el uso de procesos MF y UF de fibra hueca de baja presión han sido cada vez más estudiadas. Uno de los principales impulsores del aumento en

el crecimiento de MF y UF fue la legislación ambiental cada vez más estricta implementada en la última década, que requiere el uso de tecnología avanzada y, en particular, MF y UF para cumplir con nuevos estándares de desinfección para el agua potable (Kennedy et al, 2008).

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

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

#### 3.3.3.3. Materiales de las membranas

Existen principalmente dos tipos diferentes de material de la membrana, estos pueden ser polímeros y cerámicos. El material de la membrana, para que sea útil, debe configurarse de tal manera que permita que el agua pase a través de ella. Se usan varios materiales poliméricos y cerámicos diferentes para formar membranas, pero en general casi siempre comprenden una capa superficial

delgada que proporciona una selectividad requerida sobre un soporte poroso más grueso y más abierto que proporciona estabilidad mecánica (Judd, 2006).

Las membranas poliméricas se fabrican generalmente para tener una gran porosidad superficial o un porcentaje de área de sección transversal de poro superficial total y una distribución de tamaño de poro estrecho para proporcionar un rendimiento elevado y un grado de rechazo tan selectivo como sea posible. Por último, el material normalmente tendrá cierta resistencia al ataque térmico y químico, es decir, temperaturas extremas, concentraciones de pH y/o oxidantes que normalmente surgen cuando la membrana se limpia químicamente e idealmente debería ofrecer cierta resistencia a las incrustaciones (Judd, 2006).

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

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

## 3.3.3.4. Configuración de las membranas

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

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

Existen seis configuraciones principales actualmente empleadas en los procesos de membranas, que tienen varias ventajas y beneficios prácticos, estas se presentan en la tabla 3.10. Las configuraciones se basan en una geometría plana o cilíndrica y comprenden:

- Hoja plana (FS)
- Fibra hueca (HF)

- Multitubular (MT)
- Tubo capilar (CT)
- Filtro de cartucho (FC)
- Espiral o geometría cilíndrica (SW)

De las configuraciones anteriores, solo las tres primeras son adecuadas para las tecnologías BRM, debido a que los módulos deben permitir la turbulencia, la limpieza o, preferiblemente, ambas. La promoción de la turbulencia puede surgir al pasar el agua de alimentación o una mezcla de aire/agua a lo largo de la superficie de la membrana para ayudar al paso del permeado a través de ella. Esta operación de flujo cruzado se usa ampliamente en muchas tecnologías de membrana y su eficacia aumenta al incrementar la distancia intersticial de la membrana, es decir, la separación de la membrana (Judd, 2006).

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

#### Tabla 3.10. Configuraciones de membranas. Fuente (Judd. 2006).

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

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

### 3.3.3.5. Ensuciamiento de la membrana

El ensuciamiento de la membrana es un problema persistente en todos los procesos de filtración de membrana, en particular en los biorreactores de membrana porque conduce a una mayor presión de operación, una limpieza química más frecuente, una vida más corta de la membrana y una calidad del agua comprometida. Es un problema inevitable en el que las partículas retenidas, los coloides, las macromoléculas y las sales se depositan y se acumulan indeseablemente en la superficie de la membrana o en los poros de la membrana. El ensuciamiento de la membrana es un obstáculo muy común para el avance de las tecnologías de membrana de tratamiento de agua, incluida la microfiltración, ultrafiltración y procesos de ósmosis. Por lo tanto, el ensuciamiento de la

membrana disminuye significativamente el flujo de permeado, afecta la cantidad y la calidad de los productos, aumenta los costos operativos y, finalmente, acorta la vida útil de la membrana (Ladewig y Nadhim, 2017).

Con respecto al BRM, el ensuciamiento de la membrana es uno de los problemas más persistentes, lo que dificulta sus aplicaciones prácticas generalizadas y también reduce su rendimiento. El bloqueo de poro y la adsorción en las superficies internas de los poros ocurren si los contaminantes (coloides) son más pequeños que los poros de la membrana (es decir, los solutos). Sin embargo, si los contaminantes (coloides y flóculos de lodo) son mucho más grandes que los poros de la membrana, tienden a formar una capa de sólidos (partículas) en la superficie de la membrana (Ladewig y Nadhim, 2017).

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

El ensuciamiento de la membrana tiene una serie de efectos. En primer lugar, reduce el flujo de permeado de la membrana de forma permanente o temporal. Si el ensuciamiento es temporal, el flujo inicial generalmente puede recuperarse limpiando la membrana o aplicando contrapresiones a la membrana. Segundo, puede reducir significativamente el rendimiento de la membrana, reducir la eficiencia de separación, aumentar los costos de mantenimiento y operación, aumentar rápidamente la presión transmembrana, acortar la vida útil de la membrana, llevar a una mayor limpieza o reemplazo de la membrana. Cabe señalar que, aunque la disminución del flujo también está asociada con el

fenómeno de polarización de concentración, esto no se considera un ensuciamiento porque desaparece cuando se detiene el proceso de filtración (Ladewig y Nadhim, 2017).

El ensuciamiento de la membrana se puede describir principalmente como ensuciamiento externo o ensuciamiento interno, pero durante los procesos de filtración con membrana se han empleado cuatro modelos de ensuciamiento para describir los mecanismos de ensuciamiento de la membrana como se muestra en la figura 3.10 (Ladewig y Nadhim, 2017).

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



Figura 3.10. Modelos de ensuciamiento de membranas.

#### Adaptado de (Ladewig y Nadhim, 2017).

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

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

#### 3.3.3.6. Limpieza física y química

El proceso de limpieza es un paso primordial hacia la regeneración de las membranas, haciéndolas muy activas para el uso o la aplicación. El procedimiento de limpieza se debe realizar cuando el flujo se reduce ligeramente y la presión de transmembrana aumenta drásticamente. Dado que el flujo y la fuerza motriz están interrelacionados, cualquiera de los dos puede fijarse para propósitos de diseño. El principal impacto del flujo operativo se encuentra en el período entre la limpieza, que puede ser por medios físicos o químicos, tal como se muestra en la figura 3.11 (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).



Figura 3.11. Método para la limpieza de membranas. Adaptado de (Judd, 2006).

En los BRM, las técnicas de limpieza física se utilizan para recuperar significativamente la permeabilidad de la membrana. Incluye principalmente dos procesos: el primer proceso es el proceso de relajación (se produce cuando se detiene el proceso de filtración) y el segundo se realiza un retrolavado de la membrana (donde parte del efluente se devuelve a través de la membrana al canal de alimentación para eliminar las partículas depositadas en la superficie de

membrana). Estas dos técnicas se pueden usar conjuntamente y el retrolavado se puede mejorar mediante la combinación con aire (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).

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

En resumen, la limpieza física solo elimina los sólidos gruesos que forman una capa de sólidos en la superficie de la membrana, un ensuciamiento generalmente denominado reversible.

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

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

La limpieza química controla especialmente las incrustaciones en la membrana, incrustaciones orgánicas y bioincrustaciones que no se eliminan con la limpieza física. En general, esta limpieza se lleva a cabo cuando la filtración adicional ya no es sostenible debido a una mayor presión transmembrana. Normalmente, el hipoclorito de sodio (0.1-0.5% en peso) es el agente químico prevalente utilizado para eliminar el ensuciamiento orgánico y la bioincrustación de manera efectiva, mientras que el ácido cítrico se usa para eliminar los agentes de incrustación inorgánicos. El hipoclorito de sodio (NaOCI) y el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) son los agentes oxidantes más comunes, que funcionan a través de la oxidación y la desinfección. Estos se utilizan para hidrolizar las moléculas orgánicas y, por lo

tanto, aflojar la biopelícula y las partículas que se adhieren a las membranas. Alternativamente, se puede agregar una baja concentración de agente de limpieza químico al agua de lavado retroactivo para producir un "flujo de retorno químico mejorado" (Judd, 2006; Ladewig y Nadhim, 2017).

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

### 3.3.3.7. Conceptos relacionados con la operación de los BRM

**Flux:** El flux (normalmente indicado como J) es el caudal del permeado que pasa a través de una unidad de área de la membrana. Esto significa que toma unidades del Sistema Internacional de Unidades (SI) de m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>, o simplemente m·s<sup>-1</sup> y en ocasiones se denomina velocidad de filtración o de permeado. Otras unidades, no pertenecientes al SI, utilizadas son litros por m<sup>2</sup> por hora (LMH) y m·día<sup>-1</sup>, que tienden a dar números más fáciles de manejar, por ejemplo, los BRM generalmente operan con flux entre 10 y 100 LMH. El flux se relaciona directamente con la fuerza motriz (es decir, la presión transmembrana para BRM convencionales) y la resistencia hidráulica total ofrecida por la membrana y la región interfacial adyacente a ella (Judd, 2006).

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

permeabilidad constante durante un período de tiempo prolongado, se ha definido como operación subcrítica incluso cuando está precedida por una disminución inicial del flux. Sin embargo, se esperaría que tales condiciones conduzcan a valores de flux crítico más bajos que los obtenidos para la operación de permeabilidad constante, ya que una disminución de la permeabilidad inicial implica deposición de contaminantes (Judd, 2006).

**Presión transmembrana (PTM):** se define como la diferencia de la presión promedio de alimentación/concentración y la presión del permeado, es decir la presión necesaria para hacer pasar el agua a través de la membrana. La PTM del sistema de membrana es una indicación general del requisito de presión de alimentación; se utiliza, con el flujo, para evaluar el ensuciamiento de la membrana (Water Environment Federation, 2006). La PTM se define mediante la siguiente fórmula:

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

Donde:

PTM= presión transmembrana.

P<sub>F</sub>= presión en la entrada del módulo de membrana.

Pc= presión concentrada

P<sub>P</sub>= presión a la salida por el lado del permeado.

**Resistencia y permeabilidad:** La resistencia R (m<sup>-1</sup>) y la permeabilidad K (m·s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>) están inversamente relacionadas. La resistencia está dada por:

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

Donde:

n= viscosidad (kg·m<sup>-1</sup>·s<sup>-2</sup>).  $\Delta$ p= descenso de presión (kPa). J= flux (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>).

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

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

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

La permeabilidad se define normalmente como la relación del flux y la presión transmembrana y está dada por (Judd, 2006):

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

Donde:

K= permeabilidad ( $m \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$ ). J= flux ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ). PTM: presión transmembrana.

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

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

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

Las membranas de UF son aptas para eliminar macromoléculas orgánicas más grandes, como partículas, bacterias, protozoos y algunos. Las membranas UF pueden manejar moléculas con un rango de entre 10,000 y 500,000 Daltons. El tamaño de poro de las membranas de UF es del orden de 0.01 a 0.05  $\mu$ m con un tamaño de poro nominal de 0.01  $\mu$ m (Jegathesaan y Visvanathan, 2014).

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

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

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

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

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

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

Trussell et al. (2007) realizaron un estudio sobre la influencia de las propiedades del licor mezclado y la intensidad de la aireación en el ensuciamiento de la membrana sumergida en un BRM usando altas concentraciones de sólidos suspendidos en el licor mezclado. El BRM se operó durante 415 días para estudiar los efectos de la carga orgánica en el ensuciamiento de la membrana. Luego de completar estos experimentos, el BRM fue operado por 195 días adicionales. Inicialmente, la concentración de SSLM se mantuvo alrededor de 14 g·L<sup>-1</sup> y al final del experimento se mantuvo alrededor de 18 g·L<sup>-1</sup> de SSLM. En la investigación llegaron a la conclusión que en todos los experimentos la permeabilidad de la membrana disminuyó a medida que aumentaron las concentraciones de SSLM y que la viscosidad del LM influyó directamente en el ensuciamiento de la membrana.

Trussell et al. (2006) evaluaron el efecto de la carga orgánica sobre el rendimiento del proceso y el ensuciamiento de la membrana en un BRM con membranas sumergidas que trató aguas residuales municipales. La concentración promedio de los SSLM para el BRM a escala piloto varió de 6.9 a 8.6 g·L<sup>-1</sup>. Concluyeron que las tasas de ensuciamiento de la membrana aumentaron 20 veces sobre un aumento de cuatro veces en la relación alimento-microorganismo (F/M por sus siglas ingles).

Fan et al. (2005) realizaron un estudio con la finalidad de identificar las características de los lodos del tanque de membrana para predecir el flux crítico en los procesos de biorreactores de membrana. Llevaron a cabo pruebas piloto que se realizaron en dos condiciones con TRS de 5 y 12 días y un TRH fijo de 6 h. En ellas alcanzaron un rango de SSLM en el tanque de membrana entre 10 y 21 g·L<sup>-1</sup>. Ellos identificaron que las partículas coloidales y sustancias poliméricas extracelulares se identificaron como un factor predominante que controla el flujo crítico.

Le-Clech et al. (2003) llevaron a cabo un estudio para conocer el impacto de la aireación, la concentración de sólidos y las características de la membrana en el rendimiento hidráulico de un biorreactor de membrana. En este estudio se probaron tres concentraciones de SSLM, 4, 8 y 12 g·L<sup>-1</sup>, las cuales se ajustaron aumentando el tiempo de retención de sólidos. Los autores encontraron que bajo las condiciones de operación utilizadas el flux crítico se encontró con valores superiores a 8 g·L<sup>-1</sup>.

## 3.3.5. Microorganismos degradadores de contaminantes emergentes presentes en BRM

Primero se presentan estudios acerca de comunidades microbianas que se han encontrado en biorreactores con membrana. Li et al. (2005) estudiaron el efecto del rendimiento de la nitrificación sobre la dinámica de la comunidad microbiana en un biorreactor de membrana sumergida, en la cual encontraron bacterias oxidantes de amonio secuenciados en la subclase  $\beta$ -Proteobacterias (incluyendo

*Nitrosomonas, Nitrosococcus mobilis, Nitrosospira, Nitrosovibrio y Nitrosolobus).* Belli et al. (2014) realizaron un estudio utilizando un biorreactor con membranas donde trataron aguas residuales domésticas para determinar la remoción de nitrógeno total. En el estudio observaron un buen desempeño del reactor atribuido a la alta actividad de nitrificación determinada en el BRM. En la biomasa encontraron principalmente microrganismos como *Nitrosomonas sp. y Nitrospira sp.* 

Molina et al. (2009) estudiaron la estructura y dinámica de la comunidad microbiana en un biorreactor de membrana sumergida a escala piloto donde trataron aeróbicamente aguas residuales domésticas. En ella identificaron secuencias relacionadas con  $\alpha$ -Proteobacterias (principalmente miembros de las Caulobacteraceae y Sphingomonadaceae),  $\beta$ -Proteobacterias (en su mayoría taxones relacionados con las Comamonadaceae) y las γ-Proteobacterias (en su mayoría miembros de la Xanthomonadaceae). También se identificaron de las Deltaproteobacterias, Actinobacterias representantes V Gemmatimonadetes. Silva et al. (2011) llevaron a cabo un análisis de poblaciones microbianas de organismos relacionados con la eliminación de nutrientes en biorreactores de membrana, donde el grupo de bacterias dominantes fueron las  $\beta$ proteobacterias, seguido por el y-proteobacteria. Las Actinobacterias también se observaron, generalmente en mayor abundancia que las  $\alpha$ -proteobacterias.

Alvarino et al. (2014) mencionaron que condiciones aerobias son favorables para la remoción de fármacos en comparación a las condiciones anaerobias y Suarez et al. (2010) expone que se han obtenido cinéticas de degradación más rápidas en reactores nitrificantes, por tal motivo es importante prestar atención a los géneros de bacterias nitrificantes presentes en los reactores. Estudios indican que la buena actividad nitrificante puede incrementar la biodegradación de algunos fármacos, gracias a la biodegradación cometabólica de la enzima amonio monooxigenasa, secretada por las bacterias autótrofas amonio oxidantes (Forrez et al., 2011; Fernández et al., 2012; Fernandez et al., 2016)

La distribución filogenética de las bacterias amonio oxidantes, ubica a los géneros *Nitrosomonas y Nitrosospira* dentro de la clase  $\beta$ -*Proteobacteria* y el filo *Proteobacteria*. Las bacterias nitrito oxidantes del género Nitrobacter se encuentran dentro de la clase  $\alpha$ -*Proteobacteria*, el género Nitrococcus y Nitrospina dentro de la clase  $\gamma$ -*Proteobacteria*, mientras que el género Nitrospira se encuentra dentro de la clase  $\delta$ -*Proteobacteria* (Metcalf y Eddy, 2014).

Xia et al. (2014) evaluaron la estructura de la comunidad microbiana y la remoción de farmacéuticos y productos de cuidado personal utilizando un biorreactor con membrana. Las bandas dominantes encontradas fueron comparadas con secuenciación de GenBanK y encontraron microorganismos resistentes a los antibióticos, como *Firmicutes sp., Aeromonas sp. y Nitrospira sp.,* a las cuales se les atribuye que desempeñaron una función vital en el tratamiento de aguas residuales que contienen antibióticos ya que, fueron las bacterias encontradas en

todas las comparaciones de secuenciación realizadas a lo largo de todo el estudio. De igual maneral la presencia de *Proteobacterias* también contribuyó a la biodiversidad de la población bacteriana. Langenhoff et al. (2013) evaluaron la remoción microbiana de los compuestos farmacéuticos ibuprofeno y diclofenaco de las aguas residuales, en el estudio los productos farmacéuticos fueron degradados aeróbicamente, siendo el ibuprofeno más degradado que el diclofenaco por medio de la bacteria *Sphingomonas sp.* 

Tomando en cuenta lo anterior, es evidente el papel tan importante de las bacterias nitrificantes en los biorreactores con membranas al acelerar y mejorar el proceso de degradación de los contaminantes emergentes.

#### **3.3.6.** Materiales de soporte

Las características de los materiales de soporte influyen en el desempeño de los reactores. Para abordar los materiales soporte es importante mencionar los filtros percoladores. Los filtros percoladores con empaques de roca han sido procesos comunes simples y de baja energía utilizados como tratamiento secundario desde 1900. Un filtro percolador es un reactor biológico no sumergido que utiliza empaque de roca o plástico sobre los cuales se distribuye continuamente el agua residual. El tratamiento ocurre con forme el líquido fluye sobre la biopelícula. El concepto de un filtro percolador surgió por el uso de filtros de contacto en Inglaterra a finales de 1890 siendo originalmente contenedores de agua empacados con piedras, el lecho de roca se llenaba con agua residual desde arriba permitiendo que hiciera contacto con el empaque por un corto tiempo. En 1950 los empaques de plástico permitió el uso de tasas de carga más altas y filtros más grandes, con menos extensiones de terreno mejorando las eficiencias de los procesos (Metcalf y Eddy, 2014).

Desde 1970 hasta 1980 se estableció un nuevo proceso aerobio conocido como procesos de lecho sumergido, el cual consiste en introducir un material de soporte para la propiciar la formación de una biopelícula con los microorganismos presentes en las aguas residuales. La ventaja de estos sistemas es el poco requerimiento de área ya que puede reducirse hasta un tercio con respecto a los lodos activados. Aun así, aunque son más compactos, sus costos de operación son mayores. (Metcalf y Eddy, 2014).

Actualmente los procesos de lecho sumergido utilizan con más frecuencias empaques con materiales de plástico hechos de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo u otros materiales sintéticos, fabricados en forma de bloques de tubos cilíndricos perforados o láminas delgadas corrugadas, así como en forma de partículas sueltas de diferentes formas Las propiedades más importantes del material de soporte son el área superficial, la densidad, la rugosidad superficial, porcentaje de espacios vacíos y durabilidad del soporte. Un área superficial especifica grande permite mayor presencia de biomasa inmovilizada por unidad de volumen en el reactor, así como mayor cantidad de espacios vacíos mejoran la transferencia de oxígeno y materia orgánica a la biopelícula (Wuertz et al., 2003; Mijaylova et al., 2008).

Mijaylova et al. (2008) estudiaron el desempeño de reactores de lecho sumergido aireado para el tratamiento de agua residual doméstica, usando diferentes tipos de materiales de soporte (granos de propileno, esferas cerámicas granos de tezontle, granos de polietileno de alta densidad, granos de polietileno de baja densidad, cubos de poliuretano y cintas de polietileno). En el estudio concluyeron que con los cubos de poliuretano y cintas de polietileno se alcanzaron los mayores TRS, ambos soportes favorecieron el desarrollo de biomasa y presentaron remociones de N-NH<sub>4</sub> del 99%.

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

Estudios han mostrado que las dimensiones de 1-2 cm tienen mejor desempeño en términos del crecimiento de la biomasa y de la remoción de contaminantes, esto en comparación con cubos de poliuretano de mayor tamaño (Guo et al., 2010; Lim et al., 2011; Quan et al., 2012).

## 4. Metodología

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

## 4.1. Selección de los contaminantes emergentes

La elección de los fármacos de esta investigación se llevó a cabo con base en la búsqueda bibliográfica sobre el tema de los contaminantes emergentes reportados con mayor frecuencia en plantas de tratamiento de aguas residuales, entre los que se eligieron el metoprolol, la fluoxetina y el ácido mefenámico (tablas 3.1 y 3.2).

Por lo tanto, el criterio de selección de fármacos, aparte de que sean compuestos que se encuentran con mayor presencia en las PTAR y medio acuáticos, se basó en aquellos que no son removidos completamente en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales y cuyo efecto toxicológico representa un problema para el ambiente y la vida acuática y, finalmente, aquellos que pueden ser detectados y cuantificados mediante técnicas analíticas disponibles. En la tabla 3.3, se presentan las concentraciones en agua residual de los fármacos que se abordaron en esta investigación.

## 4.2. Sistema experimental

El trabajo experimental se implementó utilizando un reactor de geometría cilíndrica fabricado de acrílico, de un diámetro de 0.2 m (volumen efectivo de 0.011 m<sup>3</sup>) que se compuso de una zona periférica, la cual se empacó con cubos de poliuretano como soporte para el crecimiento de la biomasa y una zona central donde se instaló un módulo de filtración (con membranas de fibra hueca) en modalidad sumergida. El volumen efectivo de la zona empacada fue de 0.005 m<sup>3</sup>, el diámetro del cilindro de la zona central fue de 0.15 m y con un volumen efectivo de 0.006 m<sup>3</sup>. La profundidad total del reactor fue de 0.47 m y el tirante del agua de 0.37 m. En la parte inferior de la zona de empaque del reactor se instaló una barrera de acrílico perforada que no permitió el paso de los cubos de poliuretano a la zona de filtración, de manera que solo la biomasa desprendida del empaque pudo pasar a la zona de filtración, de donde se realizaron extracciones periódicas de biomasa dependiendo del tiempo de retención de sólidos deseado. De esta manera se mantuvo una concentración de biomasa relativamente baja en la zona de filtración, disminuyendo así el ensuciamiento de la membrana. La alimentación del biorreactor se realizó utilizando una bomba peristáltica en cuatro puntos de la superficie en la zona periférica empacada, de esta manera el flujo del agua en la

zona empacada fue descendente. Al llegar hasta el fondo de la zona periférica, el flujo del agua accedió a la zona central en la cual se llevó a cabo la extracción del permeado mediante una bomba de vacío. En el fondo del reactor se instalaron 4 difusores de piedra porosa, ubicados en cuatro puntos debajo del empaque en la zona periférica. Para el suministro del aire se empleó un compresor y conductos con reguladores de flujo. Para el retrolavado se utilizó agua del permeado que se inyectó en la membrana mediante una tercera bomba peristáltica. Las características de la membrana se presentan en la Tabla 4.1.

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

Tabla 4.1. Características de la membrana descritas por el proveedor.

El esquema del sistema experimental se ilustra en la figura 4.1 y en la figura 4.2 se presenta una fotografía del sistema y del panel de control.



Figura 4.1. Esquema del sistema experimental.



Figura 4.2. Sistema experimental en operación.

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

Se realizó una serie de pruebas preliminares que permitió establecer las presiones transmembranales y los flux más adecuados para la operación del proceso de filtración durante las diferentes fases experimentales de evaluación del proceso en el reactor biológico. Las pruebas se realizaron de acuerdo con la metodología descrita por Defrance y Jaffrin (1999). Esta metodologia consistió en la utilización de la membrana bajo distintas condiciones. En la primera etapa la membrana se trabajó con agua potable para obtener lecturas de presiones sin interferencia (sin biomasa en suspensión) y asi diferenciar los problemas generados cuando exista presencia de biomasa en el sistema. En la segunda etapa, la de acondicionamiento, el sistema se operó utilizando el agua residual propuesta para el desarrollo del trabajo, seguido de la biomasa en suspensión (2000 mg·L<sup>-1</sup> SST de) para poder precisar el ensuciamiento de la membrana en funcion del tiempo y de esta manera observar y registrar si existe o no algún cambio en la presión. Una vez obtenidas las condiciones subcríticas de operación de la membrana con biomasa, se seleccionaron los flux de operación para las tres fases experimentales.

### 4.4. Soportes para el desarrollo de la biomasa

Los cubos de poliuretano (figura 4.3) están elaborados con base poliéter, lo cual les permite ser utilizados en aplicaciones que implican el contacto con agua, además, de acuerdo a su tamaño de poro poseen elevada área superficial para la

colonización de microorganismos. Se utilizaron cubos de poliuretano con un lado de 1.5 cm y un tamaño de poro de 10 PPI (10 poros por pulgada), lo cual representó un área superficial aproximada de 900 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>. El empaque reactor del sistema experimental en este estudio se conformó con 1152 cubos.



Figura 4.3 Cubos de poliuretano.

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



Figura 4.4. Desarrollo de la biomasa en el soporte de cubos de poliuretano.

## 4.5. Agua modelo

Para el estudio se usó agua residual tipo doméstica proveniente de la planta de aguas residuales del Texcal, ubicada en el municipio de Jiutepec del estado de Morelos. Esta fue recolectada por bombeo desde la caja de llegada a la planta en tanques de 300-400 L en los cuales se transportó hasta el IMTA y se almacenó en

tanques de 200 L en el cuarto frio de la planta piloto del IMTA. A continuación, en la figura 4.5 se presenta un mapa con la ubicación de la planta el Texcal.

El agua residual para la alimentación diaria del reactor se extrajo del cuarto frío y se dejó a temperatura ambiente durante la noche. Posteriormente se adicionó una mezcla de fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico, sus concentraciones fueron en función de las detectadas en estudios previos en aguas residuales municipales, de 0.01-2.4  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de fluoxetina, 2.8-5.8  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de ácido mefenámico y 0.02-7.2  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> de metoprolol. En este estudio las concentraciones de fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico que se usaron fueron concentraciones similares a 5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> por cada fármaco para una mejor comparación de sus remociones en el reactor. Para ello, se preparó una solución madre a concentraciones de 0.1 g·L<sup>-1</sup> de cada compuesto. Esta solución fue evaluada mediante cromatografía de gases acoplado a masas para verificar su concentración con la finalidad de calcular el volumen necesario a adicionar al agua residual influente al reactor, para poder obtener las concentraciones deseadas.



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

## 4.6. Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento

El trabajo se dividió en tres fases experimentales con una duración de 30-40 días de operación cada una y se aplicaron tres diferentes condiciones de operación del reactor. Se determinaron las mejores condiciones de operación para obtener la mayor remoción de CE, utilizando en cada fase experimental diferentes TRH, TRS y cargas orgánicas. En la tabla 4.2 se presentan los valores de los parámetros de operación en cada fase experimental.

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

Parámetros	Unidades	Fase 1	Fase 2	Fase 3
Q	m³∙d⁻¹	0.029	0.055	0.041
TRH ZE*	Н	4.00	2.31	2.93
DQO	kg∙m³	0.38	0.38	0.35
COV ZE	kg <sub>DQO</sub> m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	2.4	3.95	3.13
TRS	d	37.03	29.34	34.03
*ZE es zona empacada				

Tabla 4.2. Condiciones de operación de las tres fases experimentales.

En la tabla 4.3, se presentan las técnicas utilizadas para el seguimiento de cada parámetro durante el estudio. Para la determinación del TRS se realizó la cuantificación de la biomasa, así como los sólidos en el efluente y los extraídos periódicamente desde el fondo de la zona central del reactor.

Parámetro	Técnica
рН	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
	Espectrofotometría de acuerdo a la NMX-AA-30-SCFI-2001 y
DQO	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,
	No. 5220 (2001).
N-NH <sub>4</sub>	Medición de acuerdo a la NMX-AA-026-SCFI-2001.
N-NO <sub>2</sub>	Medición de acuerdo a la NMX-AA-099-SCFI-2006
N-NO <sub>3</sub>	Medición de acuerdo a la NMX-AA-079-SCFI-2001
	Método gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y
SST	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,
	No. 2540 (2001).
	Método Gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y
SSV	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,
	No. 2540 (2001).
CF	Cromatografía de gases acoplado a masas
~ -	

Tabla 4.3. Técnicas analíticas para los parámetros de seguimiento.

**4.6.1. Métodos de análisis para el seguimiento de la remoción de CE** Se tomaron muestras del influente, zona central y efluente del sistema, con la finalidad de conocer la eficiencia de remoción de los fármacos. Los fármacos se determinaron en fase líquida y sólida mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Para la cuantificación de los CE cada semana, se tomó una muestra de 4 litros, en cada uno de los puntos de muestreo en el reactor. El análisis se realizó en el laboratorio de calidad de agua del IMTA, donde fueron analizados mediante técnicas validadas en un cromatógrafo Shimadzu de triple cuadrupolo con una columna capilar VF-Xms 30 m x 0.25 mm x 0.5 μm.

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

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



Figura 4.6. Análisis de los fármacos en muestras en fase líquida y sólida.

A continuación, en la tabla 4.4, se presenta el programa de monitoreo.

Punto de muestreo	Parámetro	Frecuencia	
	DQO, SST, SSV, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,	Cada dos días	
Influente	OD, pH, T	Diario	
	Contaminantes emergentes	Semanal	
	DQO, SST, SSV, NH₄⁺,	Cada dos días	
Zona de membrana	OD, pH, T	Diario	
	Contaminantes emergentes	Semanal	
	DQO, SST, SSV, $NH_4^+$ ,	Cada dos días	
Efluente	OD, pH, T	Diario	
	Contaminantes emergentes	Semanal	

Tabla 4.4. Programa de m	onitoreo por punto de muestreo.
Fuente (Ela	aboración propia).

## 4.7. Cálculos del balance de masas

El cálculo de balance de masa se basó en el procedimiento utilizado por Flores (2017) en donde el balance se consideran los mecanismos de degradación y sorción empleando las concentraciones medidas de los fármacos en la fase líquida, en la biomasa inmovilizada, en los sólidos producidos y en el lodo extraído.

$$F_s = P_{X2,ST}(S_b) + (Q_{le}SST_{le}S_{le})$$

 $Biodegradación = F_{inf} - F_{efl} - F_s$ 

 $F_s$  = Flujo másico del fármaco en los sólidos,  $\mu g d^{-1}$ 

Q<sub>le</sub> = Flujo volumétrico del lodo extraído, L d<sup>-1</sup>

 $S_b$  = Concentración del fármaco en la biomasa inmovilizada,  $\mu g \cdot g^{-1}$ 

 $S_{le}$  = Concentración del fármaco en el lodo extraído,  $\mu g \cdot g^{-1}$ 

## 5. Resultados y discusión

Durante el trabajo experimental, se le dio un seguimiento diario al pH, oxígeno disuelto y temperatura, en el influente, licor mezclado y permeado. Durante toda la etapa experimental, se obtuvo un promedio del valor de pH en el influente de 7.6  $\pm$  0.2, 8.0  $\pm$  0.2 para el licor mezclado y 7.6  $\pm$  0.22 para el permeado. Con lo que respecta a la temperatura, el valor promedio para el influente fue de 26.2  $\pm$  1.0 °C, para el licor mezclado de 23.5  $\pm$  1.1 y para el permeado de 23.9  $\pm$  1.1. Oxígeno disuelto en el influente tuvo un valor promedio de 0.3  $\pm$  0.1 mg·L<sup>-1</sup>, en el licor mezclado de 6.3  $\pm$  0.40 mg·L<sup>-1</sup> y de 3.0  $\pm$  0.6 mg·L<sup>-1</sup> para el permeado. A continuación, en tabla 5.1 se presentan los promedios por fase y en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las gráficas de los valores medidos en las fases experimentales de pH, temperatura y oxígeno disuelto, respectivamente.

Es importante mencionar que las concentraciones promedio de pH, temperatura y OD estuvieron dentro del rango que necesitan las bacterias nitrificantes para su desarrollo. Las bacterias nitrificantes son muy sensibles al pH, por lo que el rango óptimo puede oscilar entre 7.0 y 8.5. En el LM hubo un mayor pH que en el permeado debido a la presencia del mismo proceso biológico en el LM. En procesos aerobios la temperatura deseable es de 25 °C y las cepas de nitrificadores crecen de manera óptima a temperaturas entre 25 y 30 °C, pero la nitrificación se ha producido en un amplio rango de temperaturas (8-26 °C) (EPA, 2002). El oxígeno disuelto es sustancial para que se lleve a cabo el proceso biológico de nitrificación, y concentraciones por arriba de 2 mg·L<sup>-1</sup> son suficientes para la operación de los procesos biológicos aerobios, por lo que 6.31  $\pm$  0.40 mg·L<sup>-1</sup> de oxígeno disuelto en el LM fue un valor favorable para el proceso de nitrificación en el BRM.

Parámetro	Punto de muestreo	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	Influente	7.6±0.10	7.6±0.2	7.6±0.1
рН	Zona central	8.0±0.2	7.9±0.2	7.8±0.0
	Permeado	7.7±0.10	7.6±0.2	7.5±0.1
	Influente	26.5±1.0	25.7±1.2	26.1±0.7
Temperatura en °C	Zona central	24.1±1.3	23.2±1.0	23.3±0.7
	Permeado	24.5±1.3	23.5±0.8	23.8±0.7
Ovízana disualta an	Influente	0.2±0.01	0.3±0.1	0.3±0.1
Oxigeno disueito en	Zona central	6.2±0.5	6.4±0.4	6.2±0.2
	Permeado	2.9±0.5	3.0±0.7	3.1±0.5

Tabla 5.1. Promedios de pH, oxígeno disuelto y temperatura.



Figura 5.1. Valores de pH durante todas las fases experimentales.



Figura 5.2. Valores de temperatura durante todas las fases experimentales.



Figura 5.3. Valores de oxígeno disuelto en las 3 fases experimentales.

# 5.1. Pruebas para determinar la presión transmembrana y las condiciones críticas y subcríticas

Los flujos críticos y subcríticos son parámetros de operación relevantes para definir las mejores condiciones hidrodinámicas de operación de las membranas. Las pruebas se realizaron con agua desionizada y con lodos activados a una concentración de SST de 2000 mg·L<sup>-1</sup>.

Para determinar las zonas críticas y subcríticas se identificaron los cambios significativos en la PTM. Realizando esta prueba con agua desionizada, se observó que al manejar un flux de 6.7 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> en los primeros 30 min la PTM se mantuvo constante en 26.7 kPa, del minuto 30 al 60 se incrementó a 9.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> y la PTM se mantuvo constante con un valor de 34.7 kPa. Posteriormente del minuto 60 al 90, 90 a 120 y 120 a 150, los flux obtenidos fueron 10.0, 11.1 y 12.80 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, respectivamente, encontrando que a partir de caudales por arriba de 10.0 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> en 30 minutos la PTM ya no presentó cambios, manteniéndose constante en 40 kPa. En la figura 5.4 se muestran los resultados ya descritos.



Figura 5.4 Variación de flujo y presión utilizando agua desionizada.

Posteriormente, en las pruebas utilizando agua residual con una concentración de 2000 mg L<sup>-1</sup> de SST, se identificó la zona crítica y subcrítica (Figura 5.5). Se inició obteniendo un flux de 4.3 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Esto se realizó controlando la velocidad de la bomba de succión y la PTM disminuyó ligeramente de 27.3 a 26.7 kPa. Al final de cada cambio de caudal, se llevó a cabo una limpieza física de la membrana, mediante un retrolavado. En el segundo ciclo, del minuto 30 al 60 se usó un flux de 6.0 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> y la presión se mantuvo constante en 30 kPa. En los tiempos de 60 a 90 min, 90 a 120, se obtuvo un flux de 6.3 y 7.0 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> respectivamente, donde las PTM aumentaron con cada flux, pero se mantuvieron constantes a lo largo de esos tiempos con valores de 30 kPa para 6.3 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> y 34.7 kPa para 7.0 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Al obtener un flux de 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> del minuto 120 a 150, la PTM inició con un valor de 37.3 kPa y finalizó con un valor de 38.7 kPa, lo que indicó que al manejar un flux por arriba de 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> la PTM aumentó gradualmente y, efectivamente, fue ese comportamiento que se encontró al seguir aumentando el flux en dicha prueba. Las condiciones críticas se ven reflejadas en la declinación del flux y la permeabilidad y el aumento en la PTM (Cervantes, 2007).

Por lo tanto, se obtuvo que las condiciones subcríticas del reactor se encontraron al manejar un flux 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> y, que al manejar un flux por encima de 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, ya se empiezan a tener condiciones críticas, denotando y justificando claramente el flux máximo al cual se operó el reactor. A continuación, en la figura 5.5 se muestran los resultados de dicha prueba.



Figura 5.5. Flujo crítico y subcrítico.

Estas pruebas fueron de suma importancia, ya que sirvieron para encontrar los intervalos operacionales de la membrana, es decir, los caudales mínimos y máximos bajó los cuales se trabajó en la experimentación.

## 5.2. Desempeño del reactor en la remoción de materia orgánica

La experimentación se dividió en tres fases experimentales. El BRM con biomasa inmovilizada fue operado durante 148 días. En la figura 5.6 se presenta evolución de los valores de DQO en el influente, en el licor mezclado y en el permeado del reactor durante las tres fases experimentales. Durante las fases uno y tres se obtuvieron las menores concentraciones de DQO en el influente, debido a que, en los días de recolección de agua residual en la planta del Texcal, se estuvieron presentando lluvias.

En la primera fase experimental, con una duración de 57 días y un caudal de 1.2 L·h<sup>-1</sup>, el agua residual por tratar tuvo una concentración de materia orgánica, expresada como DQO, de 407.0 ± 6.0 mg·L<sup>-1</sup>, la muestra filtrada del licor mezclado en la zona central presentó una DQO de 90.0 ± 15.2 mg·L<sup>-1</sup> y la DQO en el permeado fue de 9.2 ± 9.2 mg·L<sup>-1</sup>. Esto representó una remoción total del 97.7 ± 2.4%, determinándose en la zona empacada una remoción de total de 77.4 ± 4.9% y la zona central del reactor contribuyó con un 20.3 ± 4.8%.

En la segunda fase experimental que tuvo una duración de 52 días, se operó con un caudal de 2.3 L·h<sup>-1</sup> y un menor TRH de 2.3 horas. En esta etapa el influente se obtuvo una concentración de materia orgánica promedio del 386.0 ± 53.0 mg·L<sup>-1</sup>, en el licor mezclado una concentración de 93.2 ± 27.5 mg·L<sup>-1</sup> y en el permeado de

4.4  $\pm$  8.9 mg·L<sup>-1</sup>. Se obtuvo una remoción total de materia orgánica del 98.9  $\pm$  2.8%, donde la zona empacada contribuyó con un 75.8  $\pm$  7.3% y la zona central del reactor con un 23.1  $\pm$  6.8%.

Finalmente, la tercera fase experimental tuvo una duración de 39 días, se operó un caudal de 1.7 L·h<sup>-1</sup> y un TRH de 2.9 horas. En el influente se obtuvo una DQO promedio de 390.0 ± 44.3 mg·L<sup>-1</sup>, en el licor mezclado una concentración de 90.4 ± 18.4 mg·L<sup>-1</sup> y en el permeado de 7.4 ± 6.3 mg·L<sup>-1</sup>. Esto representó una remoción total del 98.1 ± 1.6%, donde la zona empacada contribuyó con un 76.6 ± 5.1% y la zona central del reactor con un 21.5 ± 5.1%. En la figura 5.7 las remociones calculadas en la zona empacada, en la zona central y las globales.

En la tabla 5.2 se presenta un resumen de los valores promedio de la DQO y del porcentaje de remoción para cada fase experimental. Se puede observar que en todas las fases se obtuvieron altas remociones de materia orgánica a pesar de las diferentes condiciones de operación que se muestran en la tabla 4.2. Además de las diferencias en el TRH que se mantenían constantes mediante los caudales, la variación de la DQO en el influente provocó diferencias en las cargas orgánicas durante la operación. Los porcentajes de remoción de DQO en las tres fases fueron superiores a las remociones presentadas por Rodríguez-Hernández et al. (2014), donde manejaron dos BRM de membrana sumergida de fibra hueca uno con biomasa inmovilizada y otro con biomasa suspendida y obtuvieron remociones con eficiencias de 80% con TRH de 9-12 horas.

	DQO			% de remoción de la DQO		
Etapa	a mg·L <sup>-1</sup>		%	%	%	
experimental	Influente	Zona central	Permeado	Zona	Zona	Global
	innuente	Zona central	Fermeauo	empacada	central	Giobai
Etapa 1	407.0±58.3	90.0±15.2	9.2±9.2	77.4±4.9	20.3±4.8	97.7±2.4
Etapa 2	386.0±53.0	93.2±27.5	4.4±8.9	75.8±7.3	23.1±6.8	98.9±2.8
Etapa 3	390.0±44.3	90.4±18.4	7.4±6.3	76.6±5.1	21.5±5.1	98.1±1.6

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



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



Figura 5.7. Remoción de DQO durante las tres fases experimentales.

Con base en la DQO en el influente presentada en la figura 5.6 se calcularon las cargas orgánicas cuya variación se presenta en la figura 5.8 y en la tabla 5.3 se presentan los promedios de las cargas orgánicas durante cada etapa experimental.



Figura 5.8. Cargas orgánicas durante las tres etapas experimentales.

-	COV ZE	COV ZM	COS ZE
Etapas	kg·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	kg·m⁻³·d⁻¹	kg⋅m <sup>-2</sup> ⋅d <sup>-1</sup>
Etapa 1	2.4±0.3	0.4±0.1	3.4±1.3
Etapa 2	4.0 ±0.8	0.7±0.2	5.6±2.1
Etapa 3	3.1±0.4	0.6±0.1	4.5±1.6

Tabla 5.3. Cargas orgánicas durante las 3 etapas experimentales.

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

Como se puede observar en la Tabla 5.3, en la ZE en la fase uno donde se aplicó el mayor TRH (de 4.0 h) y la menor carga orgánica COV (2.4 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>). En la fase dos donde se aplicó el menor TRH (de 2.3 h) y la mayor carga orgánica (de 4.0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>). En la fase tres donde se aplicaron valores intermedios del TRH (2.9 h) y la carga también fue intermedia (3.1 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>).

Se realizó un análisis estadístico para la remoción de DQO, relacionando las tres fases experimentales, y se obtuvo un valor-P de 0.09. Si el *valor-P* de la *prueba-F* es mayor de 0.05, significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las remociones de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza. En el anexo 9.2 se presentan las tablas obtenidas. Esto significa que en el intervalo de variación del TRH entre 2 y 4 h y la carga orgánica COV ZE entre 2.4 y 4.0 kg·m<sup>-3·</sup>d<sup>-1</sup>, no se observaron diferencias estadísticamente significativas en los resultados, obteniendo una remoción global promedio durante todo el estudio de 97.60±2.83%. En la zona donde está sumergida la membrana hay biomasa en suspensión, resultado del desprendimiento de parte de la biomasa inmovilizada en la zona empacada. Las remociones en esta zona son relativamente pequeñas (de 23.1 ± 6.8%) son debidas a la biomasa desprendida de los cubos de poliuretano que pasa a zona de membrana.

## 5.3. Remoción de nitrógeno amoniacal en el reactor y nitrificación en el sistema

Las concentraciones de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el influente variaron en cada una de las fases experimentales, en la figura 5.9 se presentan las figuras con las concentraciones y en la figura 5.10 de los porcentajes de las remociones del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante todo el período experimental. Para la primera fase los valores del influente oscilaron entre 9.2 y 15.0 mg·L<sup>-1</sup>, obteniendo un promedio de 13.1 ± 1.7 mg·L<sup>-1</sup>. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.5 ± 0.4 mg·L<sup>-1</sup> y el permeado con una concentración de 0.2 ±0.1 mg·L<sup>-1</sup>. En esta etapa se encontró que la mayor remoción se presentó en la zona empacada del reactor con un porcentaje del 96.8 ± 2.9%, la zona central aportó un 2.1 ± 2.6%, dando como resultado total un 98.9 ± 0.5% de remoción.

En la segunda etapa, en las concentraciones de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se obtuvo un mínimo de 9.2, concentración máxima de 16.2 mg·L<sup>-1</sup> y un promedio de 15.2 ± 1.5 mg·L<sup>-1</sup> para el influente. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.9 ± 0.32 mg·L<sup>-1</sup> y el permeado con una concentración de 0.1 ± 0.03 mg·L<sup>-1</sup>. En esta etapa se obtuvo una remoción global del 99.1 ± 0.2%, en la zona empacada se logró una remoción del 94.3 ± 2.6% y en la zona central del 5.3 ± 2.6%.

En la tercera etapa, en el influente se obtuvo la concentración promedio más baja de las tres etapas experimentales, donde se encontró una concentración mínima de 3.5 mg·L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, una máxima de 14.7 y un promedio de 11.4 ± 3.1. Para la zona central se obtuvo una concentración promedio de 0.9 ± 0.5 mg·L<sup>-1</sup> y el permeado con una concentración de 0.1 ± 0.04 mg·L<sup>-1</sup>. En esta etapa se obtuvo una remoción global del 98.8 ± 0.2%, en la zona empacada se alcanzó una remoción del 92.1 ± 3.3% y en la zona central en el orden de 7.3 ± 3.2%. Liang et al. (2004) utilizaron dos biorreactores con membranas sumergidas, uno con

biomasa suspendida y otro con biomasa inmovilizada, para el tratamiento de aguas residuales y obtuvieron eficiencias en la remoción del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 96%, por lo que las remociones de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> estuvieron en el orden de la magnitud de las obtenidas en ese estudio.

A continuación, en tabla 5.4 se presenta un resumen de los promedios de las concentraciones y remociones por cada etapa del estudio.



Figura 5.9. Concentraciones de N-NH<sub>4</sub> en las 3 fases experimentales.


Figura 5.10. Remociones de N-NH4<sup>+</sup> durante todo el estudio.

		N-NH4 <sup>+</sup>		% de remoción de N-NH₄⁺			
Etapa		mg∙L <sup>-1</sup>		%	%	%	
experimental	Influente	Zona central	Permeado	Zona empacada	Zona central	Global	
Etapa 1	13.1±1.7	0.5±0.4	0.2±0.1	96.8±2.9	2.1±2.6	98.9±0.5	
Etapa 2	15.2±1.5	0.9±0.3	0.1±0.03	94.3±2.6	5.3±2.6	99.1±0.2	
Etapa 3	11.4±3.1	0.9±0.5	0.1±0.04	92.1±3.3	7.3±3.2	98.8±0.2	

Tabla 5.4. Resumen concentraciones y % de remoción del N-NH<sub>4</sub>.

De igual forma, se realizó un análisis estadístico para la remoción de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, relacionando las tres fases experimentales en la ZE, y se obtuvo un *valor-P* de 0.1. Si el *valor-P* de la *prueba F* es mayor de 0.05, significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las remociones de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza. En el anexo 9.3 se presentan las tablas obtenidas.

Esto significa que en el intervalo de variación del TRH entre 2 y 4 h y la carga orgánica COV ZE entre 2.4 y 4.0 kg·m<sup>-3·</sup>d<sup>-1</sup>, no se observaron diferencias significativas en los resultados, obteniendo una remoción global promedio durante todo el estudio de 99.0  $\pm$  0.4%. En la zona donde está sumergida la membrana hay biomasa suspendida, debido al desprendimiento de parte de la biomasa inmovilizada en la zona empacada y las remociones en esta zona fueron relativamente pequeñas (de 4.7  $\pm$  3.2%). Por su parte, la zona empacada, donde

se encontraba la biomasa inmovilizada, contribuyó con la mayor remoción (94.25±3.29) debido a la presencia de microorganismos nitrificantes.

Además de lo anterior, también se le dio un seguimiento a los N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en el influente, en la zona central y en el permeado. En las figuras 5.11 y 5.12 se presenta el comportamiento de la concentración N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durante todo el período experimental.

Con los resultados de las concentraciones de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se puede observar que la nitrificación se realiza básicamente en la zona empacada del reactor, ya que se observó que las concentraciones de los nitritos son mucho menores que de los nitratos lo que significa que hubo consolidación de biomasa nitrificante en los cubos de poliuretano. La aportación de la nitrificación en la zona central es muy pequeña, esta provoca un incremento de la concentración de los nitratos en 1-2 mg·L<sup>-1</sup>. Así, las mayores concentraciones de nitratos y nitritos se obtuvieron en el permeado, posteriormente en la zona central y concentraciones mínimas en los influentes, denotando así, la presencia del proceso de nitrificación en el reactor.

En la primera etapa experimental, para el N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, se obtuvo una concentración promedio de 0.027 ± 0.009 mg·L<sup>-1</sup> en el influente, 0.173 ± 0.126 mg·L<sup>-1</sup> para la zona central y 0.021 ± 0.009 mg·L<sup>-1</sup> para el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> fueron de 0.025 ± 0.012 mg·L<sup>-1</sup> en el influente, 9.9 ± 2.5 mg·L<sup>-1</sup> en la zona central y 10.9 ± 2.8 mg·L<sup>-1</sup> en el permeado.

En la segunda etapa experimental, para el N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, se obtuvo una concentración promedio de 0.022 ± 0.007 mg·L<sup>-1</sup> en el influente, 0.155 ± 0.132 mg·L<sup>-1</sup> para la zona central, la cual representa el valor más alto de las tres etapas, y 0.015 ± 0.009 mg·L<sup>-1</sup> para el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO<sub>3</sub><sup>-1</sup> fueron de 0.027 ± 0.014 mg·L<sup>-1</sup> en el influente, 9.8 ± 2.44 mg·L<sup>-1</sup> en la zona central y 11.4 ± 2.9 mg·L<sup>-1</sup> en el permeado, siendo este último valor el más alto de las tres etapas. La desviación estándar alta en la concentración de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el licor mezclado se debió que las concentraciones medidas se extendieron en rangos más amplios con respecto a la media.

Finalmente, en la tercera etapa experimental se obtuvo una concentración promedio de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de 0.029 ± 0.008 mg·L<sup>-1</sup> en el influente, 0.044 ± 0.015 mg·L<sup>-1</sup> para la zona central, el cual representó el valor promedio más bajo de las tres etapas y 0.019 ± 0.007 mg·L<sup>-1</sup> para el permeado. Las concentraciones encontradas de los N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> fueron de 0.048 ± 0.012 mg·L<sup>-1</sup>en el influente, 7.4 ± 2.5 mg·L<sup>-1</sup> en la zona central y 9.3 ± 2.7 mg·L<sup>-1</sup> en el permeado. Las concentraciones de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenidas, siguieron un comportamiento muy similar al estudio realizado por Sung et al. (2013), en el cual estudiaron el proceso de nitrificación en un BRM a distintos TRS, obteniendo concentraciones bajas de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el



efluente (0.02 mg·L<sup>-1</sup>) y concentraciones más altas de N-NO<sub>3</sub> en el efluente (37.6 mg·L<sup>-1</sup>).

Figura 5.11. Concentraciones de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en las tres fases experimentales.



Figura 5.12. Concentraciones de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en las tres fases experimentales.

En la tabla 5.5 se presentan los promedios de la concentración de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con los que se realizó un análisis estadístico, relacionando las tres fases experimentales. Para la concentración de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en la zona central se obtuvo un *valor-P* de 0.007. Si el *valor-P* de la *prueba F* es menor de 0.05, significa que hay una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza. Para la concentración de los N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la zona central se obtuvo un *valor-P de* 0.06 que es mayor de 0.05, lo cual significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de los N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza, esto significa que la nitrificación fue llevada a cabo en la zona empacada ya que las concentraciones de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la zona central fueron mayores que las concentraciones de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. En el permeado se obtuvo un *valor-P* de 0.12 para N-NO<sup>-</sup> y un *valor-P* de 0.31 para N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que son mayores de 0.05, lo cual significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de 0.05, lo cual significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la zona central fueron mayores que las concentraciones de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de o.31 para N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que son mayores de 0.05, lo cual significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza.

El *valor-P* para N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el influente resultaron ser no significativos, tal como se esperaba, ya que es un agua residual cruda, con concentraciones muy similares durante toda la experimentación. En el anexo 9.3, se presentan las tablas resumen, de los análisis estadísticos.

Etapa		N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
experimental	mg∙L⁻¹			mg·L <sup>-1</sup>			
	Influente Licor		Permeado	Influente Licor		Permeado	
		mezclado (ZC)			mezclado (ZC)		
Etapa 1	0.027±0.009	0.173±0.126	0.021±0.009	0.025±0.012	9.9±2.5	10.9±2.8	
Etapa 2	0.022±0.007	0.155±0.132	0.015±0.009	0.027±0.014	9.8±2.4	11.4±2.9	
Etapa 3	0.029±0.008	0.044±0.015	0.019±0.007	0.048±0.012	7.5±2.5	9.3±2.7	

Tabla 5.5. Resumen con concentraciones de N-NO<sub>2</sub> y N-NO<sub>3</sub>.

Se dio seguimiento a las tasas de nitrificación, ya que diversos autores han encontrado que las bacterias nitrificantes tienen un papel importante en la degradación de fármacos. Dawas *et al.* (2014) mencionaron que la actividad nitrificante contribuye significativamente a la biotransformación de fármacos, la actividad amonio oxidante parece ser un buen indicador para la estimación del potencial de biodegradación. Con base en los resultados obtenidos en este estudio se calcularon las tasas de remoción de nitrógeno y las tasas de nitrificación (Figura 5.13) promedios las cuales se resumen en la Tabla 5.6 por fases experimentales. Como se puede observar en la tabla 5.6 durante todo el período experimental en el reactor se tuvo una alta tasa de nitrificación en comparación con las obtenidas en un estudio realizado por Vigne et al. (2010) donde la mayor tasa de nitrificación alcanzó 0.034 kgN·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>utilizando un biofiltro

sumergido. La tasa de nitrificación aumentó en la segunda fase experimental, lo cual se puede explicar con la consolidación de la biomasa nitrificante. Durante la tercera fase experimental se mantuvo una tasa de nitrificación similar que la determinada en la primera fase.

En la primera etapa experimental se obtuvo una tasa de nitrificación de  $0.064\pm0.016$  kg N(NO<sub>2</sub><sup>-+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>, utilizando una COV ZE de 2.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> y un TRH de 4.0 h y un TRS de 37.0 d . Para la segunda fase, con el cambio del caudal de alimentación, el TRH se bajó a la mitad con respecto a la primera, la COV aumentó a  $4.0\pm0.8$  kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> y se observó que la tasa de nitrificación promedio aumentó a  $0.116\pm0.026$  kg N(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>, lo cual se puede explicar con la consolidación de la biomasa nitrificante. En la tercera fase se volvió a cambiar el caudal de alimentación y se operó con un TRH, TRS y una COV de un valor intermedio entre la fase uno y dos, realmente se mantuvo una tasa de nitrificación similar que la determinada en la primera fase, a pesar de que la tasa de nitrificación quedó con un promedio por arriba de la fase uno y por debajo de la fase dos.



Tabla 5.6. Tasa de nitrificación promedio en la zona empacada para cada fase experimental.



#### Figura 5.13. Tasa de nitrificación durante las tres fases experimentales.

Las tasas de nitrificación si presentaron variación de una etapa a otra, y se comprobó con un análisis estadístico entre fases. Se obtuvo una valor-P de 0.00000042 entre la etapa uno y dos, lo cual indica que hay una diferencia estadísticamente significativa, ya que el valor-P es menor de 0.05. Entre la etapa dos y tres se obtuvo una valor-P de 0.0007, lo cual indica que hay una diferencia estadísticamente significativa. Esto significa que en los intervalos de variación del TRH entre 2.3 a 4.0 y 2.3 a 2.9 h y la carga orgánica COV ZE entre 2.4 a 4.0 y 3.1 a 4.0 kg·m<sup>-3·d<sup>-1</sup></sup> se observaron diferencias estadísticamente significativas en los resultados. El incremento de la tasa de nitrificación en la segunda etapa se puede atribuir al desarrollo y la consolidación de la biomasa nitrificante de esta fase, que podría estar relacionado con el incremento de la concentración de N-NH4<sup>+</sup> en el influente y con el mayor caudal de operación aumentando la concentración de N-NO3<sup>-</sup> en el permeado. En la fase 3 la concentración del N-NH4<sup>+</sup> disminuyó por debajo de la concentración en la fase 1, lo cual provocó una disminución de la tasa de nitrificación comparando con la de la fase 2. Para el análisis de estadístico entre la fase 1 y 3 indicó un valor-P de 0.23, por lo tanto, no hay una diferencia estadísticamente significativa entre las tasas de nitrificación de las fases 1 y 3, ya que el valor-P es mayor de 0.05. Como se puede observar en la Fig.5.13 las tasas de nitrificación fueron altas durante toda la experimentación. En el anexo 9.3 se presentan los análisis estadísticos entre las etapas experimentales.

En la Figura 5.14 se presentan las remociones y concentraciones del nitrógeno total. En la Tabla 5.7 se resumen las concentraciones y las remociones del NT.



Figura 5.14. Concentraciones de nitrógeno total y su remoción.

Faca	Nitr	Remoción		
газе	Influente	Zona central	Permeado	%
Fase 1	19.13±3.48	10.59±2.64	11.07±2.79	42±0.10
Fase 2	19.55±3.02	10.88±2.53	11.57±2.91	41±0.07
Fase 3	16.73±4.80	8.43±2.79	9.48±3.31	44±0.07

Tabla 5.7. Concentraciones y remoción del nitrógeno total.

La eficiencia de remoción del NT en los reactores fue alrededor de 42% lo que coincide con la elevada concentración de N-NO<sub>3</sub>- en el efluente. No hubo diferencia estadísticamente significativa en la remoción durante las tres etapas experimentales ya que el *valor-P* fue de 0.76. Las concentraciones de N-NO<sub>3</sub>- obtenidas en el permeado fueron menores a las obtenidas al estudio realizado por Sung et al. (2013), donde obtuvieron 37.6 mg·L<sup>-1</sup> con un TRS de 20 d. Las remociones de NT obtenidas fueron ligeramente más altas en comparación a las obtenidas Guo et al. (2010) donde estudiaron el comportamiento de espuma de poliuretano en biorreactores de lecho fijo obteniendo remociones de NT entre 16.4% y 39.9% y por Lim et al. (2011), donde obtuvieron remociones de NT entre 14.0% y 37.3% utilizando cubos de espuma de poliuretano.

## 5.4. Cantidad de biomasa inmovilizada, SST y SST

En las figuras 5.15 y 5.16 se muestran los valores del seguimiento de SST y SSV en el influente y en el licor mezclado de la zona central donde está sumergida la membrana. Como se observa en las figuras 5.15 y 5.16 los valores de SST y SSV del licor mezclado fueron similares durante las tres fases, cercanas al promedio global de 2018 mg·L<sup>-1</sup> de SST.

En la tabla 5.8 se presentan un resumen de los valores promedios obtenidos en cada fase experimental. Se observa que, mediante las extracciones diarias de biomasa desde la zona central, se logró mantener una concentración alrededor de 2000 mg·L<sup>-1</sup> de SST en la zona donde estuvo sumergida la membrana, lo cual favorece la prevención de su ensuciamiento. En este sentido, una de las ventajas al operar el BRM fueron los valores bajos de SST y SSV que se manejaron, porque tener valores altos de SST y SSV trae consigo problemas en el ensuciamiento de la membrana. Normalmente, los valores promedios que llegan a manejar con BRM están por arriba de 5000 mgSSLM·L<sup>-1</sup>, tal como el estudio realizado por Russell et al. (2007) que evaluaron el ensuciamiento de la membrana de un BRM y con concentraciones por arriba de 6900 gSSLM·L<sup>-1</sup> encontraron disminución en la eficiencia de operación del BRM.



Figura 5.15. Concentraciones de SST y SSV en el influente, en las 3 fases experimentales.



Figura 5.16. Concentraciones de SST y SSV en el licor mezclado, en las 3 fases experimentales.

Гаса	influ	ente	licor mezclado		
газе	SST en mg∙L <sup>-1</sup>	SSV en mg∙L <sup>-1</sup>	SST en mg·L⁻¹	SSV en mg·L <sup>-1</sup>	
Fase 1	136.0±47.0	118.5±42.2	1966.1±369.9	1696.9±301.1	
Fase 2	130.0±38.0	99.0±29.5	2043.3±315.3	1758.9±275.0	
Fase 3	143.0±47.5	117.0±44.3	2058.3±264.0	1802.2±220.8	

Para cuantificar la biomasa en la zona empacada se aplicó el procedimiento, descrito en la metodología, que se realizó al final de cada fase experimental. El resultado de muestran en la tabla 5.9.

Tabla 5.9. Concentraciones de la bior	nasa en la zona empacada del reactor.
---------------------------------------	---------------------------------------

	Faco	S	т	SV		
	газе	ST, g∙m⁻³	ST, g∙m <sup>-2</sup>	SV, g∙m⁻²	SV, g⋅m <sup>-2</sup>	
	Fase 1	5946	8.49	3457	4.94	
	Fase 2	7144	10.2	4494	6.42	
	Fase 3	7936	11.3	4795	6.85	

La cantidad de biomasa inmovilizada aumentó en cada fase experimental. La cantidad de biomasa para la primera etapa experimental fue de 4.9 gSV·m<sup>-2</sup>, en la segunda fase aumentó a 6.4 gSV·m<sup>-2</sup> y para la tercera fase se cuantificó un total de 6.8 gSV·m<sup>-2</sup>, donde los incrementos de biomasa fueron acompañados por un

aumento sustancial en la carga orgánica de la zona empacada del BRM, de 2.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> para la fase uno a 4.0 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> para la fase dos.

Al comparar la cantidad de biomasa de la fase dos y tres se observó que en esta última hubo un aumento en la cantidad de biomasa a pesar de que la carga orgánica disminuyó a 3.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. Por otro lado, la disminución de la biomasa en la fase dos puede estar relacionada con el caudal de alimentación que fue muy alto, y pudo ocasionar desprendimiento de biomasa en los cubos empacados. La cantidad de biomasa inmovilizada, obtenido en los cubos de poliuretano, concuerdan con los obtenidos por Flores (2017), donde el desarrollo de la biomasa inmovilizada en los cubos de poliuretano estuvo entre 5.8 y 10.5 gSV·m<sup>-2</sup> y por Lim et al. (2011) con valores entre 5.7 a 8.4 gST·m<sup>-2</sup>.

# 5.5. Determinación del tiempo de retención de sólidos en cada fase experimental

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

Los resúmenes de los promedios de cada parámetro y el TRS se presentan en la tabla 5.10.

Fase	Purga	SST extraído	SSV extraído	ST ZE	SV ZE	SST ZM	SSV ZM	SST global	SSV global	TRS ST
	L∙d⁻¹	mg∙d⁻¹	mg∙d <sup>-1</sup>	mg	mg	mg	mg	mg	mg	d
1	0.48	964.47	831.42	29728	17283	1966	1697	31694	18981	37.0
2	0.75	1566.86	1350.66	35720	22469	2043	1759	37763	24228	29.34
3	0.61	1266.56	1108.47	39679	23975	2058	1802	41738	25777	34.03

Tabla 5.10. Tiempo de retención de sólidos.

Como se puede observar en la fase 1 se aplicó el mayor TRS, de 37.0  $\pm$  13.7 días, esta fue la fase de mayor TRH, de 4.0 h y menor carga orgánica, de 2.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. En la fase 2 se aplicó el menor TRS (de 29.3  $\pm$  20.3), esta fue la fase de menor TRH (de 2.3 h) y mayor carga orgánica (de 4.0 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>). En la fase 3 se aplicaron valores intermedios para todos los parámetros.

En la figura 5.17 se presenta un gráfico con los TRS para cada etapa experimental y el valor promedio obtenido. Como se puede observar, los valores mas bajos de TRS fueron en la fase dos, esto se debió a que los sólidos SST extraídos fueron mayores a razón del aumento en la purga, con la finalidad de poder controlar el ensuciamiento de la membrana.



Figura 5.17. Tiempo de retención de sólidos.

# 5.6. Remoción de los fármacos en el reactor con biomasa inmovilizada

La cuantificación de los fármacos en los distintos puntos de muestreó se realizó una vez por semana. Las concentraciones en los influentes para la fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico fueron de 5000 ng·L<sup>-1</sup>. En la figura 5.11 se presentan las concentraciones de los tres compuestos farmacéuticos. Se observó que los tres compuestos fueron removidos hasta concentraciones menores a 1000 ng·L<sup>-1</sup>, lo cual demuestra claramente la efectividad del reactor BRM para remover CE de origen farmacéuticos.

rabia 5122 concentraciones prometro de los lamados darante cada laser									
Fase	Concentracio	nes en la zona	central, ng <sup>.</sup> L <sup>-1</sup>	Concentraciones en el permeado, ng <sup>·</sup> L <sup>-1</sup>					
	Eluovotina	Mataprolol	Ácido	Eluoyotina	Mataprolol	Ácido			
	Fluoxetina	Metoproior	Mefenámico	Fluoxetina	Metoproioi	Mefenámico			
1	5.9±0.01	39.8±0.4	60.4±50.16	4.2±1.4	5.3±7.0	20.1±16.3			
2	5.8±0.11	40.3±0.7	116.0±75.73	5.6±0.2	33.7±15.3	80.4±58.5			
3	5.8±0.11	45.2±12.2	122.3±49.40	5.5±0.1	33.5±15.2	54.6±37.9			

Tabla 5.11. Concentraciones promedio de los fármacos durante cada fase.

Se puede observó que en la primera etapa experimental, en la zona central, se obtuvo una concentración menor concentración de fluoxetina de  $5.9\pm0.01$  ng·L<sup>-1</sup> y mayor concentración de ácido mefenámico de  $60.4 \pm 50.2$  ng·L<sup>-1</sup>. En el permeado se encontró un comportamiento similar.

En la segunda y tercera fase experimental se obtuvo el mismo comportamiento que en la primera fase, pero se observó que las concentraciones de ácido mefenámico fueron mayores.

Es importante mencionar que la fluoxetina, el fármaco de uso en psiquiatría, es el que representa el mayor riesgo para los organismos acuáticos. Péry et al. (2008) señalan que los efectos de la fluoxetina se pueden encontrar a concentraciones alrededor de 10000 ng·L<sup>-1</sup>, especialmente para la reproducción partenogenética de *Daphnia magna y Potamopyrgus antipodarum*. Teniendo en cuenta los estudios de toxicidad de productos farmacéuticos a concentraciones ambientalmente relevantes, se han encontrado efectos negativos de la fluoxetina a bajas concentraciones. Nentwig (2007) verificó los efectos sobre la reproducción de los caracoles expuestos a 2250 ng·L<sup>-1</sup> de fluoxetina y determinó que la concentración del efecto no observado y el efecto al 10% de la concentración fueron de 470 y 810 ng·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Mennigen et al. (2010) descubrieron efectos sobre el metabolismo de la glucosa en peces expuestos a 540 ng·L<sup>-1</sup> de fluoxetina durante 28 días.

El metoprolol está clasificado como potencialmente tóxico dentro del grupo de los  $\beta$ -bloqueadores. *Daphnia magna* expuesta a 2670 ng·L-1 (10<sup>-8</sup> M) de metoprolol presentó actividad simpaticomimética en el corazón e indujo un efecto cronotrópico positivo y un área reducida en la diástole (Villegas-Navarro et al. 2003). Triebskorn et al. (2007) mencionaron que concentraciones de 1000 ng·L<sup>-1</sup> presentan efectos adversos en órganos de peces como *Oncorhynchus mykiss* y *Cyprinus carpio*. Gröner et al. (2015) estudiaron los cambios en el nivel transcripcional de las enzimas en los hepatocitos primarios de la tilapia masculina del Nilo. La concentración de metoprolol de 4x10<sup>-9</sup> M (1069 ng·L-1) cambió positiva y significativamente los niveles de expresión de glutatión-S-transferasas, pero esta concentración no cambió significativamente las proteínas de resistencia a múltiples fármacos.

De los analgésicos-antinflamatorios el ácido mefenámico es uno de los más tóxicos para los organismos acuáticos (Verlichhi et al., 2012). Collard et al. (2014) encontraron que organismos como *Daphnia magna* y *Moina macrocopa* mostraron cambios significativos en la reproducción después de exposición a 1000000 ng·L<sup>-1</sup> y 250000 n·L<sup>-1</sup>, respectivamente, además detectaron características sexuales masculinas en el pez cebra (*D. Rerio*) hembra expuesto a 1000 ng·L<sup>-1</sup> de ácido mefenámico.

Por lo tanto, con la tecnología utilizada en este estudio se obtuvieron concentraciones en los permeados menores a 5.9 ng·L<sup>-1</sup> para la fluoxetina, 40.2 ng·L<sup>-1</sup> para el metoprolol y 158.4 ng·L<sup>-1</sup> para el ácido mefenámico y remociones

mayores de 97% (tabla 5.12). Esto asegura no provocar efectos negativos en la flora y fauna en medios acuáticos, ya que las concentraciones obtenidas en el efluente de este estudio se encuentran por debajo de las concentraciones con efectos negativos en los organismos, reportadas anteriormente.

Se realizó un análisis estadístico para la concentración de los tres compuestos farmacéuticos, relacionando las tres fases experimentales en la fase líquida del licor mezclado en la zona central. Se obtuvo un valor-P de 0.05, 0.36 y 0.17 para la fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico. Como el *valor-P* de la *prueba-F* es mayor o igual a 0.05, significa que no hay una diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones de los compuestos en la fase líquida del licor mezclado de una etapa a otra, con un 95 % de nivel de confianza. Esto significa que en el intervalo de variación del TRH entre 2 y 4 h y la carga orgánica COV ZE entre 2.4 y 4.0 kg·m<sup>-3·d-1</sup>, no se observaron diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones en el licor mezclado de la zona central, obteniendo concentraciones promedio durante todo el estudio de 5.9 ±0.1, 41.8 ± 7.1 y 99.5 ± 63.0 ng·L<sup>-1</sup>, de fluoxetina metoprolol y ácido mefenámico, respectivamente.

Para el permeado en el caso de la fluoxetina y metoprolol, hubo diferencia estadísticamente significativa debido a picos bajos y altos obtenidos en las concentraciones, se obtuvo un valor-P de 0.01 y 0.002 de la *prueba-F* para la fluoxetina y metoprolol, respectivamente por lo que las concentraciones más bajas se presentaron a mayor TRS (37.0 d) y menor COV ZE (2.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>) correspondientes a las fase uno. Para el ácido mefenámico, sin diferencia estadísticamente significante, se obtuvo un valor-P de 0.06 de la *prueba-F*, debido a que las concentraciones obtenidas en el permeado en la fase dos y tres llegaron a alcanzar concentraciones bajas como las obtenidas en la fase uno tal como se observa en la figura 5.18 (b), obteniendo un promedio de 51.7 ± 46.4 ng·L<sup>-1</sup> durante todo el estudio. En el apartado 9.4 se presentan las tablas resumen.



Figura 5.18. Concentraciones de los tres fármacos en los distintos puntos de muestreo.

En la Tabla 5.12 se presenta la remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la zona empacada.

Госо	Re	moción global,	%	Remoción calculada para la zona empacada %		
Fase	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	99.92±0.028	99.90±0.14	99.60±0.33	99.88±0.000	99.20±0.01	98.79±1.00
2	99.89±0.005	99.33±0.31	98.39±1.17	99.88±0.002	99.19±0.1	97.68±1.51
3	99.89±0.002	99.33±0.30	98.91±0.76	99.88±0.002	99.10±0.24	97.55±0.99

Tabla 5.12. Remoción global de los compuestos y la remoción calculada para la zona empacada.

Se obtuvieron remociones en la zona empacada por arriba del 97% para los tres fármacos en las tres fases experimentales, donde la mayor remoción fue llevada a cabo en la zona empacada donde se desarrolló la biomasa y un pequeño porcentaje fue llevado a cabo en la zona de membrana o zona central.

A pesar de que las remociones fueron altas en las tres fases de experimentación, la mayor remoción de los tres fármacos se llevó a cabo al tener una menor COV (2.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>), un mayor TRS (37.0 días) y al manejar un mayor TRH (4.0 horas), las cuales fueron las condiciones de operación utilizadas en la primera fase experimental.

En la primera etapa experimental se obtuvo una mayor remoción de la fluoxetina con un porcentaje total de 99.92  $\pm$  0.028% y una menor remoción en el ácido mefenámico con 99.60  $\pm$  0.33%. Para la fluoxetina en la zona empacada se removió un 99.88  $\pm$  0.000% y en la zona central el 0.03  $\pm$  0.02%, para el metoprolol la zona empacada aportó una remoción de 99.20  $\pm$  0.01% y en la zona central un 0.69  $\pm$  0.14% y para el ácido mefenámico en la zona empacada se removió el 98.79  $\pm$  1.00% y en la zona central hubo un mayor porcentaje con respecto a los otros dos fármacos, con un 0.80  $\pm$  0.77% de remoción. Radjenovic et al. (2006) utilizaron un BRM para remover una gama de fármacos, dentro de los cuales estaban incluidos el metoprolol y el ácido mefenámico, y alcanzaron remociones promedio de 58.7% y 74.8%, respectivamente, con un TRS de 10 días. Por lo tanto, las remociones obtenidas en este trabajo de investigación fueron sustancialmente más altas, aunque existe una diferencia grande entre los TRS que se utilizaron en este estudio.

En la segunda etapa experimental se obtuvo una mayor remoción de la fluoxetina con un porcentaje total de 99.89  $\pm$  0.005% y una menor remoción en el ácido mefenámico con 98.39  $\pm$  1.17%. Para la fluoxetina en la zona empacada se removió un 99.88  $\pm$  0.002% y en la zona central el 0.004  $\pm$  0.002%, para el metoprolol la zona empacada aportó una remoción de 99.19  $\pm$  0.1% y en la zona

central un 0.13  $\pm$  0.30% y para el ácido mefenámico en la zona empacada se removió de 97.68  $\pm$  1.51% y en la zona central 0.71  $\pm$  0.54%.

Finalmente, en la última fase experimental la fluoxetina tuvo una remoción global de 99.89 ± 0.002%, en la zona central removió 0.01 ± 0.002% y en la empacada 99.88 ± 0.002%. Para el metoprolol, se alcanzó una remoción global de 99.33 ± 0.30%, en la zona empacada se removió 99.10 ± 0.24% y en la zona central 0.23 ± 0.34%. Por último, para el ácido mefenámico, la remoción global obtenida fue de 98.91±0.76%, en la zona empacada se removió 97.55% y en la zona central 1.35±0.13%, la cual representa la mayor remoción en la zona central durante las 3 etapas para los tres CE. Las remociones del metoprolol y el ácido mefenámico obtenidos son significativamente más altos en comparación con otro estudio realizado por Radjenovic et al. (2009), donde, utilizaron un BRM para la remoción de compuestos farmacéuticos y lograron remover la fluoxetina en un 98%, al metoprolol en un 29.5% y el ácido mefenámico en un 40.5% con un TRH de 7.5 horas. Se ha observado que la remoción incrementa con los altos tiempos de retención de sólidos, lo que permite el enriquecimiento de bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes. Un TRS mayor o igual a 10 días es fundamental para la biodegradación de un número significativo de fármacos (Verlicchi et al., 2012; Clara et al., 2005).

En la figura 5.19 se muestran las remociones globales obtenidas durante todo el trabajo experimental.



Figura 5.19. Remociones globales en las etapas experimentales.

Se realizaron análisis estadísticos para la remoción de cada uno de los compuestos farmacéuticos, durante las tres etapas. Para el caso de la fluoxetina se obtuvo un *valor-P* de 0.01 y para el metoprolol de 0.002, pero esto se debe

principalmente a una importante reducción de las concentraciones de la fase uno, con respecto a la fase dos y tres, atribuidas a la eficiencia del sistema en la remoción de esos compuestos con las condiciones de operación utilizadas en la fase 1. En el caso del ácido mefenámico se encontró un *valor-P* de 0.06, ligeramente más alto que 0.05 (ver tabla 9.20 en el anexo). Esto significa que en el intervalo de variación del TRH entre 2 y 4 h y la COV ZE entre 2.4 y 4.0 kg·m<sup>-3·</sup>d<sup>-1</sup>, no se observaron diferencias estadísticamente significativas en los resultados, obteniendo una remoción global promedio durante todo el estudio de 99.80±0.02% para la fluoxetina, 99.51±0.36 para el metoprolol y 98.96±0.92% para el ácido mefenámico.

Los resultados obtenidos indican que la fluoxetina fue el compuesto con mayores remociones, 99.9% en promedio, obteniéndose en el efluente una concentración de 5.1 ng L<sup>-1</sup> en promedio. El ácido mefenámico fue más difícil de remover, a pesar de que las remociones que se lograron fueron de 98.9% en promedio. La mayor remoción, de 99.9%, se obtuvo durante la primera fase experimental (mayores TRH y TRS y menor carga orgánica). Las concentraciones de metoprolol obtenidos en el efluente fueron de 5.2 ng L<sup>-1</sup> durante la fase 1 y de 33.6 ng L<sup>-1</sup> durante la fase dos y 33.5 ng·L<sup>-1</sup> en la fase tres. El compuesto más difícil de remover fue el ácido mefenámico. Igual que en el caso de metoprolol, la mayor remoción, de 99.6%, se obtuvo en la fase 1 (mayores TRH y TRS y menor carga orgánica). Las concentraciones promedio de ácido mefenámico obtenidos en el efluente fueron de 20 ng L<sup>-1</sup> durante la fase 1 y de 80.4 y 54.6 µg L<sup>-1</sup> durante las fases dos y tres, respectivamente. En este estudio se lograron remociones de fluoxetina, metoprolol y el ácido mefenámico significativamente más altos en comparación con otro estudio realizado por Flores y Mijaylova (2017), donde, utilizaron cuatro biorreactores con dos tipos de empaque (cintas de polietileno y cubos de poliuretano) y obtuvieron remociones del 81.7 ± 3.5% para el ácido mefenámico, 94.9 ± 0.8% para la fluoxetina y 72.7 ± 5.1% para el metoprolol con los cubos de poliuretano.

## 5.7. Contenido de los compuestos emergentes en la biomasa, balance de masas y mecanismos de remoción de los compuestos emergentes

La biodegradación y la sorción son los dos mecanismos principales de remoción de fármacos mediante tratamientos biológico (Ternes y Joss, 2006). Para encontrar la aportación del proceso de sorción en la remoción de los tres fármacos en este estudio se determinó el contenido de los compuestos emergentes en la biomasa. Para esto al final de cada fase experimental se tomaron muestras de la biomasa de la zona empacada y de la zona central donde está sumergida la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 5.13.

Fasa	Zona empacada, en µg∙g⁻¹			Zona do me	onde está sum embrana, en μ <sub>έ</sub>	ergida la g·g <sup>-1</sup>
rase	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Ácido Mefenámico
1	0.127	0.058	0.256	0.109	0.043	0.121
2	0.217	0.071	0.184	0.128	0.055	0.086
3	0.129	0.099	0.503	0.122	0.085	0.309

Tabla 5.13. Contenido de los fármacos en la zona empacada y en la zona central.

En la primera fase experimental, el fármaco con mayor concentración en la biomasa de los cubos fue el ácido mefenámico con una concentración de 0.25  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, seguido por la fluoxetina con una concentración de 0.12  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> y finalmente el metoprolol con 0.05  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, en la biomasa de la zona de membrana el orden fue el mismo, con una concentración de 0.12  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, 0.10  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> y 0.04  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Las concentraciones obtenidas en la biomasa de este estudio coincide con los coeficientes de partición octanol-agua, ya que el ácido mefenámico, de acuerdo a su log K<sub>ow</sub> (5.12-5.4) y la fluoxetina con un log K<sub>ow</sub> (4.05-4.17) se espera que presenten un proceso de sorción en el lodo y el metoprolol tiene un (log K<sub>ow</sub>) de 1.69-1.88 por lo que se espera que posea un bajo potencial de sorción al lodo.

En la segunda fase se encontró una mayor concentración de fluoxetina en la biomasa de los cubos, con respecto a la primera fase, de 0.21 µg g<sup>-1</sup> y en la biomasa de la zona de membrana de 0.12 µg·g<sup>-1</sup>. Para el metoprolol en la biomasa en los cubos fue 0.07  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y 0.06  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en la biomasa de la zona de membrana. El ácido mefenámico se encontró en una menor concentración, con respecto a lo encontrado en la primera fase, en la biomasa de los cubos se cuantificó un concentración de 0.18  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y en la zona central de 0.08  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. Igual que en la primera fase, el metoprolol fue el CE con menor sorción en la biomasa, pero ahora el ácido mefenámico se encontró con una concentración ligeramente menor que la fluoxetina, esto se pudo deber a que el ácido mefenámico también tiene un valor de pKa bajo (3.89-4.48), por lo que también se espera que se encuentre en su forma ionizada en el agua y no en el lodo. Además, hubo un cambió en las condiciones de operación, una mayor COV, un menor THR y TRS, lo que aumentó la concentración en el licor mezclado casi al doble con respecto a la primera etapa y el ácido mefenámico no pudo tener mayor sorción en la biomasa y eso se ve reflejado en el aumento de la concentración del ácido mefenámico en el permeado.

Finalmente, para el metoprolol, en la tercera fase, se encontró una concentración en la biomasa en los cubos de 0.09  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> y en la zona de membrana de 0.08  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, la cual representa la mayor concentración comparándola con las encontradas en

las fases anteriores. En el caso de la fluoxetina, se halló una concentración de 0.12  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> en la biomasa de los cubos y 0.12  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> para la biomasa de la zona central. Por último, para el ácido mefenámico se encontró una concentración de 0.5  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> en la biomasa de los cubos y en la biomasa de la zona de membrana de 0.3  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>; esas últimas fueron las concentraciones más elevadas durante las tres etapas experimentales. En esta etapa, las concentraciones de los 3 CE en las biomasas siguieron el comportamiento de la fase 1. En la figura 5.20 se ilustra el contenido de los compuestos farmacéuticos en las biomasas durante las tres fases experimentales.



Figura 5.20. Concentraciones de los fármacos en las biomasas.

Estos resultados, fueron utilizados para realizar el balance de masa, que como se mencionó en la metodología, se basa en las concentraciones de fármacos encontradas en la fase líquida, en la biomasa y lodo extraído, con la finalidad de determinar el aporte del proceso de biodegradación y sorción en la remoción de los compuestos farmacéuticos. Se encontró que el principal mecanismo de remoción fue la biodegradación con porcentajes por arriba del 99% durante las 3 etapas experimentales, en el cual, la fluoxetina fue el fármaco con mayor biodegradación y el ácido mefenámico fue el compuesto que presentó mayores porcentajes de sorción. Durante la primera etapa experimental, se dieron los mayores porcentajes de biodegradación de los tres fármacos, se encontró una mayor biodegradación del metoprolol con 99.84% y en menor porcentaje el ácido mefenámico con genetaje el ácido mefenámico a los otros dos fármacos con un 0.22%.

En la segunda fase experimental, la fluoxetina se biodegradó en 99.68% y se sorbió en 0.21%, el metoprolol una biodegradación de 99.25% y una sorción de 0.08% y para el ácido mefenámico se obtuvo una sorción de 0.16% y una biodegradación de 98.23%. Para la tercera etapa experimental, se alcanzó el mayor porcentaje de sorción de las 3 etapas, ya que el ácido mefenámico alcanzó un 0.42% de este mecanismo. La fluoxetina se biodegradó en un 99.75% y consiguió una sorción de 0.13% y, finalmente, el metoprolol tuvo una biodegradación de 99.23% y una sorción de 0.10%. Los resultados obtenidos concuerdan con los de Majewsky et al. (2011) quienes encontraron que los fármacos son removidos en mayor grado en procesos aerobios que bajo condiciones anaerobias, y que la biodegradación es considerada la vía principal de eliminación.

En la tabla 5.14 se presentan porcentajes promedio del proceso de biodegradación y sorción, y en la figura 5.21 se presentan los gráficos correspondientes. Se observa que la remoción de los compuestos farmacéuticos se removió básicamente por degradación (más de 99% en el caso de la fluoxetina y el metoprolol y más de 98% en el caso del ácido mefenámico). La aportación del proceso de sorción en la remoción fue de solo 1-1.5%.

	E	Biodegradación	, %	Sorción, %			
Fase	Fluoxetina	metoprolol	Ácido mefenámico	Fluoxetina	metoprolol	Ácido mefenámico	
Fase 1	99.77±0.04	99.84±0.14	99.38±0.34	0.228±0.041	0.165±0.138	0.617±0.337	
Fase 2	99.68±0.05	99.25±0.31	98.23±1.16	0.318±0.046	0.749±0.308	1.768±1.156	
Fase 3	99.75±0.01	99.23±0.31	98.48±0.76	0.245±0.012	0.768±0.310	1.515±0.762	

Tabla 5.14. Porcentajes de remoción mediante la biodegradación y la sorción.



Figura 5.21. Porcentajes de biodegradación y sorción.

# 6. Conclusiones

Utilizando el biorreactor aerobio cilíndrico con biomasa inmovilizada en la zona periférica empacada con cubos de poliuretano y con membranas sumergidas en la zona central se demostró que es posible remover de manera eficiente la fluoxetina, el metoprolol y el ácido mefenámico presentes en las aguas residuales de tipo domésticas.

La biodegradación fue el principal mecanismo de remoción de los tres compuestos durante toda la experimentación (más de 99% en el caso de la fluoxetina y el metoprolol y más de 98% en el caso del ácido mefenámico). La aportación del proceso de sorción en la remoción fue de solo 1-1.5%; la mayor aportación se determinó para el ácido mefenámico y la fluoxetina y la menor para el metoprolol. La remoción de los compuestos emergentes se llevó a cabo en presencia de actividad nitrificante lo cual sugiere, que los microorganismos nitrificantes tienen un papel importante para la remoción de los compuestos farmacéuticos. La mayor remoción de los fármacos se obtuvo en la zona empacada del reactor.

En promedio, durante toda la experimentación se obtuvo una mayor remoción global de la fluoxetina, de 99.90±0.02 %, seguida por el metoprolol con 99.52±0.37 % y finalmente por el ácido mefenámico con 98.97±0.93%. Durante la primera etapa experimental, el metoprolol fue el compuesto con mayor porcentaje de biodegradación, seguido por la fluoxetina y por el ácido mefenámico. Para la segunda y tercera etapa, el compuesto más biodegradable fue la fluoxetina, luego el metoprolol y después el ácido mefenámico. Durante las tres fases de experimentación se observó que en la zona empacada ocurre la mayor remoción de los tres fármacos estudiados, siendo estos mayores al 97.55% y que en la zona de membrana aporta menos del 1.35% de a esa la remoción global.

Los cubos de poliuretano tuvieron un buen desempeño en el desarrollo de la biomasa inmovilizada. Se observó que el aumento de la biomasa fue acompañado por un aumento en la COV de la zona empacada. En la primera etapa se obtuvo la menor cantidad de biomasa en el orden de 4.9 gSV·m<sup>-2</sup> con una COV ZE de 2.40 kgDQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>, para la segunda etapa la COV aumentó a 3.95 kgDQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> y se cuantifico una biomasa de 6.4 gSV·m<sup>-2</sup>. Las concentraciones de los fármacos en fase sólida fueron más altos en la biomasa de la zona empacada que en el de la biomasa de la zona de membrana. Las concentraciones, para la fluoxetina, fueron de 0.126-0.217  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> en la zona empacada y 0.121-0.127 en la zona de membrana, en el metoprolol fueron de 0.058-0.099  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> en la zona empacada y en la zona empacada y

mefenámico se encontraron concentraciones de 0.184-0.502  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> y 0.086-0.309  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> en la zona empacada y de membrana, respectivamente.

La configuración del BRM demostró que es posible obtener altas remociones de materia orgánica y nitrógeno amoniacal durante las tres fases experimentales, con un porcentaje de remoción promedio de 97.60±2.83%, en el caso de la DQO y 98.95±0.35% en el caso del N-NH4, durante las tres fases. Las mayores remociones se llevaron a cabo en la zona empacada del reactor, con una remoción del 70.76±13.51% para la DQO y 94.25±3.29% en caso del N-NH4, mientras que la zona de membrana aportó una remoción promedio por arriba de 26.84±12.04% para la DQO y 4.70±3.24% para el N-NH4. El seguimiento de N-NH4, N-NO<sub>2</sub> y N-NO<sub>3</sub> permitió demostrar que en el BRM se llevó a cabo el proceso de nitrificación.

Las pruebas con la membrana sumergida demostraron que al operar el reactor con agua sin interferencias (potable) se pueden obtener un flux mayor de 12.8 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> sin problema alguno. Al realizar la misma prueba con agua residual con SST de 2000 mg·L<sup>-1</sup>, se encontró que el flux de operación más alto para mantener condiciones subcríticas es de 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Al manejar el flux máximo de operación de 7.4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, según las pruebas realizadas, fue necesario hacer limpiezas físicas de la membrana con mayor frecuencia (cada 2 días) debido al ensuciamiento de la membrana con respecto al flux mínimo de 3.3 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> en el cual se hicieron limpiezas físicas de una vez por semana manteniendo concentraciones bajas de SST en la zona central, en la cual está sumergida la membrana, de 2018±319 mg·L<sup>-1</sup> y 1748±268 mg·L<sup>-1</sup> de SSV.

# 7. Recomendaciones

Se sugiere continuar el estudio evaluando otros TRS, COV y TRH, con la finalidad de encontrar los rangos en los que estos influyan significativamente en las remociones de los compuestos emergentes estudiados en este trabajo y se sugiere incluir un mayor número de compuestos emergentes.

# 8. Bibliografía

- Abdel, B., Jameel, R., & Jameel, N. (2017). Adsorption of mefenamic acid from water by bentonite poly urea formaldehyde composite adsorbent. *Journal Engineering*, 23(7), 51-73.
- Alder, A., Bruchet, A., Carballa, M., Clara, M., Joss, A., Löffler, D, et al. (2006). Consumption and ocurrence. En: T. Ternes, & A. Joss, Human pharmaceuticals and hormones and fragances. The challenge of micropollutants in urban water management (Primera ed., 456 págs.). Londres: IWA Publishing.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 278(1), 506-513. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031.
- Bahera, K., Kim, H., Oh, J.-E., & Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment,* 409(20), 4351-4360. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.
- Belli, J., Coral, L., Lobo, M. D., & Lapolli, F. (2014). Total nitrogen removal in membrane sequencing batch bioreactor treating domestic wastewater. *Acta Scientiarum*, 36(2), 221-227. doi:10.4025/actascitechnol.v36i2.17326
- Brooks, B., & Hugget, D. (2012). *Human phamaceuticals in the environment. Current and future perspectives* (Primera ed. 302 págs.). Texas, Estados Unidos de América: Springer.
- Calvo, F., Isac, J., & Dobado, J. (2018). Therapeutic classes of PCs in the enviroment. En: F. Calvo, J. Isac, & J. Dobado, *Emerging pollutants: origing, structure and properties* (Primera ed., págs. 103-146). Weinheim, Alemania: Wiley.
- Carson, R. (1962). Silent spring. Boston: Houghton Mifflin Company.
- Cervantes, L. (2007). Evaluación de la colmatación en una membrana sumergida dentro de un biorreactor discontinuo automatizado. Tesis de maestría. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H. (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of

wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, *39*(1), 97-106. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036.

- Collard, H., Ji, K., Lee, S., Liu, X., Kang, S., Kho, Y., et al. (2014). Toxicity and endocrine disruption in zebrafish (*Danio rerio*) and two freshwater invertebrates (*Daphnia magna* and *Moina macrocopa*) after chronic exposure to mefenamic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 94, 80-86. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.027.
- Cornel, P., & Krause, S. (2008). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. En: N. Li, A. Fane, W. Winston, & T. Matsura, *Membrane technology and applications* (Primera ed., 994 pags.). Nueva Jersey, Estados Unidos: WILEY. doi: https://doi.org/10.1002/9780470276280.ch9
- Dawas, A., Gur, S., Lerman, S., Sabbah, I., & Dosoretz, C. (2014). Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. *Bioresource Technology*, 167, 336-342. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.003.
- Defrance, L., & M., Jaffrin. (1999). Comparison between filtration at fixed transmebrane pressure and fixed flux: aplication to a membrane bio-reactor used or wastewater treatment. *Journal of Membrane Scence, 152*(2), 203-210. doi: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00220-8.
- Douglas, S., & Jeffrey, C. (2002). Estimation of distribución coefficients from the partition coefficient and pKa. *Pharmaceutical Technology*, *26*(11),30-40.
- Fan, F., Zhou, H., & Husain, H. (2005). Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. *Water* Research, 40(2), 205-212. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.037.
- Fernández-Fontaina, E., Gomes, I., Aga, D., Omil, F., Lema, J., & Carballa, M. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitratation and heterotrophic conditions. *Science of The Total Environment, 541*(1), 1439-1447. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.010.
- Fernández-Fontaina, E., Omil, E., Lema, J., & Carballa, M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. Water Research, 46(16), 5434-5444. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.037
- Field, R., Wu, D., Howell, J., & Gupta, B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100(3), 259-272. doi:https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z

- Flores, Y. (2017). Remoción de compuestos farmaceúticos en reactores con biomasa inmovilizada (tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México.
- Flores, Y., & Mijaylova, P. (2017). Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors. *Journal of Environmental Management*(192), 243-253.
- Forrez, I., Carballa, M., & Verstraete, N. (2011). Biodegradation of Micropollutants and Prospects for Water and Wastewater Biotreatment. *Comprehensive Biotechnology*, *6*, 485-494.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Darío, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+Limpia*, 7(2), 52-72.
- Gröner, F., Ziková, A., & Kloas, W. (2015). Effects of the pharmaceuticals diclofenac and metoprolol on gene expression levels of enzymes of biotransformation, excretion pathways and estrogenicity in primary hepatocytes of Nile tilapia (Oreochromis niloticus). Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 167, 51-57. doi:https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2014.09.003.
- Guo, W., Ngo, N., Dharmawan, F., & Plamer, C. (2010). Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresource Technology*, *101*(5), 1435-1439. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.062.
- Hai, F., Yamamoto, K., & Lee, C.-H. (2014). *Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse.* Londres, Inglaterra: IWA Publishing.
- Hammer, M., Tettenborn, F., Behrendt, J., Gulyas, H., & Otterpohl, R. (2005). Pharmaceutical residues: Database assessment of occurrence in the environment and exemplary treatment processes for urine . IWA Publishing.
- Jegatheesan, V., & Visvanathan, C. (2014). Process fundamentals: from conventional biological wastewater treatment to MBR. En: F. Hai, K. Yamamoto, & C.-H. Lee, *Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse* (págs. 43-48). Londres, Inglaterra: IWA Publishing.
- Jelić, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes, R., Ventura, F., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 45(3), 1165-1176. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010.
- Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2012). Pharmaceuticals in drinking water. En D. Barceló, & A. Kostianoy, *Emerging organic contaminants and human*

*health* (Vol. 20, pág. 466). Girona, España: Springer. doi:10.1007/978-3-642-28132-7

- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P., & Siegrist, H. (2004). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic aonditions: consequences for plant optimization. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3047-3055.
- Judd, S. (2006). *The MBR book: principles and aplications of membrane biorreactors in water and wastewater.* (primera, Ed., 325 págs.) San Diego, California: Elsevier.
- Kennedy, M., Kamanyi, J., Salinas, S., Lee, N., Schippers, J., & Amy, G. (2008).
  Water treatment by microfiltration and ultrafiltration. En: N. Li, A. Fane, W.
  Winston, & T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications* (Primera ed., págs. 131-165). New Jersey, Estados Unidos de America.
- Kim, M., Guerra, P., Shah, A., Parsa, M., Alaee, M., & Smyth, S. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant. *Water Science Technology*, 69(11), 2221-2229. doi:https://doi.org/10.2166/wst.2014.145
- Ladewig, B., & Nadhim, M. (2017). Fundamentals of membrane bioreactors: materials, systems and membrane fouling (Primera ed., 150 págs.). Singapur: Springer. doi:10.1007/978-981-10-2014-8
- Lambropoulou, D., & Nollet, L. (2014). *Transformation products of emerging contaminants in the environment: analysis, occurrence, effects and risks* (primera ed., 937 págs). Reino Unido: Wiley.
- Langenhoff, A., Inderfurth, N., Veuskens, T., Schraa, G., Blokland, M., Kujawa-Roeleveld, K., & Rijnaarts, H. (2013). Microbial removal of the pharmaceutical compounds ibuprofen and diclofenac from wastewater. *BioMed Research International, 2013*, 1-10. doi:http://dx.doi.org/10.1155/2013/325806
- Le-Clech, P., Jefferson, J., & Judd, S. (2003). Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 218(1-2), 117-129. doi:https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00164-9
- Li, H., Yang, M., Zhang, Y. T., & Kamagata, Y. (2005). Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention. *Journal of Biotechnology*, *123*(1), 60-70. doi:https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.10.001
- Li, N., Fane, A., Winston, W., & Matsura, T. (2008). *Membrane technology and applications.* Nueva Jersey, Estados Unidos: WILEY.

- Liang, H., Das, A., Beerman, D., & Hu, Z. (2010). Biomass characteristics of two types of submerged membrane bioreactors for nitrogen removal from wastewater. *Water Research, 44*(11), 3313-3320. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.013.
- Lim, J., Seng, C., Lim, O., Ng, S., & Sujari. (2011). Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. *Bioresource Technology*(102), 9876-9883.
- Luo, Y. (2014). A sponge-based Moving Bed Bioreactor for Micropollutant Removal from Municipal Wastewater. (tesis de maestria). Universidad de Teconología, Sydney (Facultad de Ingeniería y Tecnología de la información), Sydney.
- Majewsky, M., Gallé, T., Yargeau, V., & Fischer, M. (2011). Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(16), 7415-7421. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.032.
- Mandaric, L., Celic, M. M., & Petrovic, M. (2016). Introduction on emerging contaminants in rivers and their environmental risk. En M. Petrovic, S. Sabater, A. Elosegi, & D. Barceló, *Emerging Contaminants in River Ecosystems: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions* (Vol. 46, pág. 219). Suiza, Suiza: Springer. doi:10.1007/978-3-319-29376-9
- Mennigen, J., Sassine, J., Vance, T., & Moon, T. (2010). Waterborne fluoxetine disrupts feeding and energy metabolism in the goldfish Carassius auratus. *Aquatic Toxicology, 100*(1), 128-137. doi:https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.07.022.
- Metcalf, & Eddy. (2014). Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery (Cuarta ed.). Nueva York: Mc Graw Hill.
- Mijaylova, P., Moeller, G., Bustos, C., Garzón, M., & Hornelas, Y. (2008). Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment. *Water Science & Technology*(58), 29-36.
- Molina, M., Poyatos, J., Sánchez, M., E. Hontoria, G. J., & Rodelas, B. (2009). Microbial community structure and dynamics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor aerobically treating domestic wastewater under real operation conditions. *Science of The Total Environment, 407*(13), 3994-4003. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.024
- Monteiro, C., & Boxall, B. (2010). Reviews of environmental contamination and toxicology. En: D. Whitacre, occurrence and fate of Human pharmaceuticals

*in the environment* (Primera ed., págs. 53-154). New York, Estados Unidos de América: Springer.

- Nentwig, G. (2007). Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part II: The antidepressant uticals on aquatic invertebrates. Part II: The Antidepressant. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 52, 163–170. doi:https://doi.org/10.1007/s00244-005-7190-7
- Patiño, Y., Eva, D., & Ordoñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería, 5*(2), 1-20.
- Peake, B., Braund, R., Alfred, T., & Tremblay, L. (2015). Degradation of pharmaceuticals in wastewater. En *The life-cycle of pharmaceuticals in the environment* (Primera ed., pág. 224). Sawston, Inglaterra: Elsevier.
- Péry, A., Gust, M., Vollat, B., Mons, R., Ramil, M., Fink, G., Ternes, T. y Garric, J. (2008). Fluoxetine effects assessment on the life cycle of aquatic invertebrates. *Chemosphere*, 73(3), 300-304. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.029.
- Quan, F., Yuxiao, W., Tianmin, W., Hao, Z., Libing, C., Chong, Z., . . . Xin-Hui, X. (2012). Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. *Bioresource Technology*, *117*, 201-207. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.076.
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., & Barceló, D. (2008).
  Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. En: M. Petrović, & D. Barceló, *Emerging contaminants from industrial and municipal waste* (Primera ed., Vol. 5, págs. 37-101). Berlín, Alemania: Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-79210-9
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barceló, D. (2006). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1365–1377. doi:10.1007/s00216-006-0883-6
- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water Research, 43(3), 831-841. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043.
- Rodríguez-Hernández, L., Esteban-García, A., & Tejero, I. (2014). Comparison between a fixed bed hybrid membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: A pilot-scale

study. *Bioresource Technology,* 152, 212-219. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.081.

- Samaras, V., Stasinakis, A., Mamais, D., Thomaidis, N., & Lekkas, T. (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 259-267. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.039.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal, 8*(15), 7. doi: 10.1186/1752-153X-8-15
- Silva, A., Oehmen, G., Ferreira, M., Nieuwenhuijzen, A., & Crespo, T. (2012). Microbial population analysis of nutrient removal-related organisms in membrane bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 2171-2180. doi:https://doi.org/10.1007/s00253-011-3499-5
- Silva, A., Santos, L., Delerue, C., & Figueiredo. (2014). Impact of exipients in the chronic tocity of fluoxetine on the alga Chlorella vulgaris. *environmental technology*, *35*(21), 4-9. doi:10.1080/09593330.2014.932438
- Silva, B., Costa, F., Nevez, I., & Tavares, T. (2015). *Psychiatric Pharmaceuticals* as *Emerging Contaminants in Wastewater* (primera ed.). Braga, Portugal: Springer. doi:10.1007/978-3-319-20493-2
- Singh, R. (2006). Introduction to membrane technology. En R. Singh, Hybrid membrane systems for Water purification: technology, systems design and operations (Primera ed., págs. 1-56). Colorado, Estados Unidos: Elsevier. doi:https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-442-8.X5000-3
- Sipma, J., Osuna, B. C., Collado N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.073.
- Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2010). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research,* 44(10), 3214-3224. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.040.
- Sung, M., Byeong, C., Kyu, L., & Kyung, S. (2013). Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research*, 47(9), 3151-3162. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.014.
- Tadkaew, N., Sivakumar, M., Sivakumar, S., McDonald, J., & Nghiem, L. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a

membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, *101*(5), 1494-1500. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.082.

- Tauxe, A., Alencastro, L., Grandjean, D., & Tarradellas, J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. Water Research, 39(9), 1761-1772. doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.003
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de farmacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Basicas, 10*(1), 80-101. doi:https://doi.org/10.18359/rfcb.341
- Ternes, T., & Joss, A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragances: The challenge of micropollutants in urban water management* (primera ed.). Londres: IWA Publishing.
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R., & Buelna, G. (2017). Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224, 1-12. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042
- Triebskorn, R., Casper, H., Scheil, V., & Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) and common carp (Cyprinus carpio). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1405–1416. doi:https://doi.org/10.1007/s00216-006-1033-x
- Trussell, R., Merlo, R., Hermanowicz, S., & Jenkins, D. (2006). The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Research,* 40(14), 2675-2683. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.020.
- Trussell, R., Merlo, R., Hermanowicz, S., & Jenkins, D. (2007). Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water* Research, 41(5), 947-958. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.012.
- Van der Roest, H., Lawrebce, D., & van Bentem, A. (2002). *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment.* Utrecht, Holanda: IWA Publising.
- Vasskog, T., Anderssen, T., Pedersen, S., Kallenborn, R., & Jensen, E. (2008). Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. *Journal of Chromatography*, *1185*(2), 194-205. doi: 10.1016/j.chroma.2008.01.063.

- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment, 430, 109-118. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055.*
- Villegas-Navarro, A., Rosas-L, E., & Reyes, J. L. (2003). The heart of Daphnia magna: effects of four cardioactive drugs. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 136(2), 127-134. doi: 10.1016/s1532-0456(03)00172-8.
- Virkutyte, J., Varma, R., & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater* (primera ed.). Londres: IWA Publishing.
- Water Environment Federation. (2006). *Membrane systems for wastewater treatment* (Primera ed.). Nueva York, Estados Unidos de America: McGraw-Hill.
- Wuertz, S., Bishop, P., & Wilderer, P. (2003). Biofilms in wastewater treatment: An Interdisciplinary Approach (Vol. 4). Londres: IWA Publishing. doi:https://doi.org/10.2166/9781780402741
- Xia, Z., Xiao-chun, W., Zhong-lin, C., Qing-fang, Z., & Hao, X. (2014). Microbial community structure and pharmaceuticals and personal care products removal in a membrane bioreactor seeded with aerobic granular sludge. *Environmental biotechnology*, 99(1), 425-433. doi:DOI 10.1007/s00253-014-5984-0
- Zorita, S., Mårtensson, L., & Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. Science of The Total Environment, 407(8), 2760-2770. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.030.

# 9. Anexos

## 9.1. Tabla con los resultados de cuantificación de biomasa inmovilizada como SST y SSV

		SS	т		SSV			
Fase	PESO/CUBO	PESO T	<b>BIOM ZE</b>	<b>BIOM ZE</b>	PESO/CUBO	PESO T	<b>BIOM ZE</b>	<b>BIOM ZE</b>
	g	g	g∙m⁻³	g <sup>.</sup> m <sup>-2</sup>	g	g	g∙m⁻³	g m <sup>-2</sup>
Fase 1	0.025	29.72	5945.67	8.49	0.015	17.28	3456.79	4.93
Fase 2	0.031	35.72	7144.03	10.20	0.019	22.46	4493.82	6.41
Fase 3	0.034	39.67	7935.84	11.33	0.020	23.97	4795.04	6.85

### Tabla A.1. Cálculos de biomasa en cada fase, como SST y SSV.

## 9.2. Análisis estadísticos de DQO

Tabla A.2. Análisis de varianza para las concentraciones DQO en el influente
--

	RESUMEN							
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza			
	Fase 1	12	4500.39	375.0325	6740.514111			
	Fase 2	12	4630.12	385.843333	2755.210333			
	Fase 3	12	4205.41	350.450833	8319.932336			
		A	NÁLISIS DE VAR	IANZA				
Origen de las	Suma de cuadrados	Grados de	Promedio de los	F	Probabilidad	Valor crítico para		
variaciones		libertad	cuadrados			F		
Entre grupos	7895.04604	2	3947.52302	0.66472818	0.521165586	3.28491765		

#### Tabla A.3. Análisis de varianza para las concentraciones de DQO en la zona de central.

5938.55226

RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza					
Fase 1	12	1174.91	97.9091667	496.8244992					
Fase 2	12	1117.86	93.155	818.3459182					
Fase 3	12	1394.74	116.228333	1273.655833					

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				

Dentro de

los grupos Total 195972.225

203867.271

33

35

Entre grupos	3562.29072	2	1781.14536	2.06403812	0.143017647	3.28491765
Dentro de los grupos	28477.0888	33	862.942084			
Total	32039.3795	35		a		

#### Tabla A.4. Análisis de varianza para las concentraciones de DQO en el permeado.

		RESUMEN		
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Fase 1	12	141.75	11.8125	132.7189841
Fase 2	12	46.34	3.86166667	29.33565152
Fase 3	12	88.91	7.40916667	40.23839015

ANALISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	380.759406	2	190.379703	2.82332575	0.073813218	3.28491765				
Dentro de los grupos	2225.22328	33	67.4310086							
Total	2605.98269	35		_						

#### Tabla A.5. Análisis de varianza para las remociones globales de DQO.

	RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza						
Fase 1	12	1160.72357	96.7269638	11.22455603						
Fase 2	12	1188.08643	99.0072025	1.987372085						
Fase 3	12	1169.81522	97.484602	5.969871593						

ANÁLISIS DE VARIANZA									
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F			
Entre grupos	32.3672676	2	16.1836338	2.53109208	0.094914782	3.28491765			
Dentro de los grupos	210.999797	33	6.39393324						
Total	243.367064		·	-					

## 9.3. Análisis estadísticos de N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub> y nitrificación

Tabla A.6. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NH<sub>4</sub> en el influente.

RESUMEN

Grupos Cuenta		Suma	Promedio	Varianza	
Fase 1	12	154	12.8333333	2.71878788	
Fase 2	12	184.4	15.3666667	2.25878788	
Fase 3	12	137.2	11.4333333	9.40242424	

## **ANÁLISIS DE VARIANZA**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	95.3955556	2	47.6977778	9.95085767	0.00041517	3.28491765
Dentro de los grupos	158.18	33	4.79333333			
Total	253.575556	35		_		

### Tabla A.7. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NH<sub>4</sub> en zona de membrana.

		RESUMEN		
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Fase 1	12	3.78	0.315	0.05055455
Fase 2	12	10.4	0.86666667	0.0769697
Fase 3	12	11.2	0.93333333	0.28606061

ANÁLISIS DE VARIANZA								
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F		
Entre grupos	2.76446667	2	1.38223333	10.0262377	0.00039613	3.28491765		
Dentro de los grupos	4.54943333	33	0.13786162					
Total	7.3139	35		_				

#### Tabla A.8. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NH<sub>4</sub> en el permeado.

	RESUMEN					
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
	Fase 1	12	1.64	0.13666667	0.00231515	
	Fase 2	12	1.61	0.13416667	0.00095379	
	Fase 3	12	1.51	0.12583333	0.00197197	
		AN	IÁLISIS DE VARIAN	IZA		
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00077222	2	0.00038611	0.22101764	0.80287965	3.28491765
Dentro de los grupos	0.05765	33	0.00174697			
-------------------------	------------	----	------------	--		
Total	0.05842222	35				

## Tabla A.9. Análisis de varianza para las remociones globales de N-NH<sub>4</sub>.

	RESUMEN										
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza							
Fase 1	12	1187.20728	98.9339402	0.13936678							
Fase 2	12	1189.52813	99.1273443	0.03580305							
Fase 3	12	1186.96655	98.9138791	0.04699666							

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	0.33349996	2	0.16674998	2.25168948	0.12114861	3.28491765				
Dentro de los grupos	2.44383133	33	0.07405549							
Total	2.77733129	35		a						

## Tabla A.10. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO<sub>2</sub> en el influente.

	RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza						
Fase 1	12	0.289	0.02408333	4.7174E-05						
Fase 2	12	0.267	0.02225	6.3841E-05						
Fase 3	12	0.342	0.0285	6.2818E-05						

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	0.00024772	2	0.00012386	2.13758389	0.1339851	3.28491765				
Dentro de los grupos	0.00191217	33	5.7944E-05							
Total	0.00215989	35		_						

#### Tabla A.11. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO2 en la zona central.

		RESUMEN		
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Fase 1	12	1.988	0.16566667	0.01467042
Fase 2	12	2.075	0.17291667	0.01813245
Fase 3	12	0.529	0.04408333	0.00023572

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las Variaciones Suma de cuadrados de libertad Ios cuadrados F Promedio de Ios cuadrados F Probabilidad										
Entre grupos	0.12573239	2	0.06286619	5.70843302	0.00742916	3.28491765				
Dentro de los grupos	0.3634245	33	0.01101286							
Total	0.48915689									

# Tabla A.12. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO2 en el permeado.

RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza					
Fase 1	12	0.278	0.02316667	7.5606E-05					
Fase 2	12	0.193	0.01608333	8.0447E-05					
Fase 3	12	0.228	0.019	4.7818E-05					

ANALISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	0.00030417	2	0.00015208	2.23793244	0.12262458	3.28491765				
Dentro de los grupos	0.00224258	33	6.7957E-05							
Total	0.00254675	35		-						

Tabla A.13. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO<sub>3</sub> en el influente.

	RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza						
Fase 1	12	0.31	0.02583333	0.00019015						
Fase 2	12	0.32	0.02666667	0.00022424						
Fase 3	12	0.58	0.04833333	0.00043333						

Λ		11010			
А	INA	LIDID	UF	VAK	

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00390556	2	0.00195278	6.9106345	0.00311292	3.28491765
Dentro de los grupos	0.009325	33	0.00028258			
Total	0.01323056	35		•		

RESUMEN								
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza			
	Fase 1	12	117.3	9.775	6.82568182			
	Fase 2	12	112.7	9.39166667	5.61356061			
	Fase 3	12	89.4	7.45	6.83181818			

Tabla A.14. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO<sub>3</sub> en la zona central.

#### ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	37.2905556	2	18.6452778	2.90258198	0.06899266	3.28491765				
Dentro de los grupos	211.981667	33	6.42368687							
Total	249.272222	35								

Tabla A.15. Análisis de varianza para las concentraciones de N-NO<sub>3</sub> en el permeado.

	RESUMEN										
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza							
Fase 1	12	130.5	10.875	7.8875							
Fase 2	12	132.8	11.0666667	8.84787879							
Fase 3	12	112	9.33333333	10.7569697							

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	21.6716667	2	10.8358333	1.1824199	0.31918835	3.28491765				
Dentro de los grupos	302.415833	33	9.16411616			·				
Total	324.0875	35		-						

### Tabla A.16. Análisis de varianza para la remoción de nitrógeno total.

	RESUMEN										
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza							
Fase 1	12	4.96943597	0.41411966	0.01003402							
Fase 2	12	5.13576158	0.42798013	0.00512507							
Fase 3	12	5.27003925	0.43916994	0.00543666							

-

ANÁLISIS DE VARIANZA										
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F				
Entre grupos	0.00377936	2	0.00188968	0.27525299	0.76110624	3.28491765				

E

Dentro de los grupos	0.2265533	33	0.00686525
Total	0.23033266	35	

# Tabla A.17. Análisis de varianza para las tasas de nitrificación entre la fase 1 y 2.

RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza					
Fase 1	14	0.87239412	0.06231387	0.000261581					
Fase 2	14	1.62928577	0.11637756	0.000650764					

	ANÁLISIS DE VARIANZA												
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F							
Entre grupos	0.02046018	1	0.02046018	44.8518534	0.00000042	4.22520127							
Dentro de los grupos	0.01186048	26	0.00045617										
Total	0.03232066	27											

٦

## Tabla A.18. Análisis de varianza para las tasas de nitrificación entre la fase 2 y 3.

RESUMEN									
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza					
Fase 2	12	1.41154177	0.11762848	0.000751417					
Fase 3	12	0.90005478	0.07500456	0.00069182					
ΑΝΙΑΊ ΙΟΙΟ ΠΕ ΜΑΠΙΑΝΙΖΑ									

ANALISIS DE VARIANZA											
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F					
Entre grupos	0.01090079	1	0.01090079	15.1060285	0.000794853	4.3009495					
Dentro de los grupos	0.01587561	22	0.00072162								
Total	0.0267764	23		-							

#### Tabla A.19. Análisis de varianza para las tasas de nitrificación entre la fase 3 y 1.

	RESUMEN						
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
	Fase 3	12	0.90005478	0.07500456	0.00069182		
	Fase 1	12	0.76928235	0.06410686	0.000273151		
			ANÁLISIS DE VA	RIANZA			
Origen de las	Suma de cuadrados	Grados de	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	

Г

variaciones		libertad				
Entre grupos	0.00071256	1	0.00071256	1.47685028	0.237149428	4.3009495
Dentro de los grupos	0.01061469	22	0.00048249			
Total	0.01132725	23		4		

# 9.4. Análisis estadísticos de la remoción de los compuestos emergentes

## Tabla A.20. Análisis de varianza para la remoción global de fluoxetina.

		RESUMEN		
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Fase 1	6	599.491645	99.9152742	0.0008093
Fase 2	6	599.32555	99.8875917	2.1768E-05
Fase 3	6	599.336684	99.8894473	5.1488E-06
	·			

ANALISIS DE VARIANZA								
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F		
Entre grupos	0.00287359	2	0.00143679	5.15461643	0.01977389	3.68232034		
Dentro de los grupos	0.00418109	15	0.00027874					
Total	0.00705467	17		-				

#### Tabla 9.21. Análisis de varianza para la remoción global de metoprolol.

RESUMEN							
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza			
Fase 1	6	599.370457	99.8950761	0.01944198			
Fase 2	6	595.96256	99.3270933	0.09374721			
Fase 3	6	595.979517	99.3299194	0.09290918			

## ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	1.28402909	2	0.64201454	9.34526341	0.00231407	3.68232034	
Dentro de los grupos	1.03049189	15	0.06869946				
Total	2.31452098	17		-			

Г

		RESUMEN				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Fase 1	6	597.586676	99.5977794	0.10630219		
Fase 2	6	590.349025	98.3915042	1.36990371		
Fase 3	6	593.448875	98.9081458	0.57335018		
ANÁLISIS DE VARIANZA						

ANALISIS DE VARIANZA								
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F		
Entre grupos	4.3952256	2	2.1976128	3.2167153	0.06878548	3.68232034		
Dentro de los grupos	10.2477804	15	0.68318536					
Total	14.643006	17		-				

# Tabla A.23. Análisis de varianza de la concentración de la fluoxetina en el licor mezclado.

	RESUMEN					
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
	Etapa 1	6	35.63215	5.93869167	0.0001615	
	Etapa 2	6	34.8401	5.80668333	0.01295548	
	Etapa 3	6	34.99157	5.83192833	0.01114506	
	· · · ·	AN	ÁLISIS DE VARIANZA	Å		
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.05892384	2	0.02946192	3.64296361	0.0513398	3.68232034
Dentro de los grupos	0.12131024	15	0.00808735			
Total	0.18023408	17				

## Tabla A.24. Análisis de varianza de la concentración del metoprolol en el licor mezclado.

	RESUMEN					
	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
	Etapa 1	6	238.71495	39.785825	0.17972433	
	Etapa 2	6	241.67081	40.2784683	0.49511676	
	Etapa 3	6	271.22551	45.2042517	147.626765	
			ANÁLISIS DE VAF	RIANZA		
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	107.730773	2	53.8653864	1.08964538	0.36153073	3.68232034

Г

Dentro de los grupos	741.508029	15	49.4338686
Total	849.238802	17	

### Tabla A.25. Análisis de varianza de la concentración del ácido mefenámico en el licor mezclado.

		RESUMEN		
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Etapa 1	6	25.41774	4.23629	2.02325165
Etapa 2	6	33.72249	5.620415	0.05441925
Etapa 3	6	33.16581	5.527635	0.01287189

	1			1	1				
ANÁLISIS DE VARIANZA									
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F			
Entre grupos	7.18396411	2	3.59198205	5.15461643	0.01977389	3.68232034			
Dentro de los grupos	10.4527139	15	0.69684759						
Total	17.636678	17		-					

#### Tabla A.26. Análisis de varianza de la concentración de la fluoxetina en el permeado.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Etapa 1	6	25.41774	4.23629	2.02325165		
Etapa 2	6	33.72249	5.620415	0.05441925		
Etapa 3	6	33.16581	5.527635	0.01287189		

ANALISIS DE VARIANZA								
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F		
Entre grupos	7.18396411	2	3.59198205	5.15461643	0.01977389	3.68232034		
Dentro de los grupos	10.4527139	15	0.69684759					
Total	17.636678	17						

## Tabla A.27. Análisis de varianza de la concentración del metoprolol en el permeado.

	RESUMEN								
Grupos Cuenta		Suma	Promedio	Varianza					
	Etapa 1	6	31.47717	5.246195	48.6049559				
	Etapa 2	6	201.87202	33.6453367	234.368037				
	Etapa 3	6	201.02417	33.5040283	232.272952				

ANÁLISIS DE VARIANZA								
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F		
Entre grupos	3210.07272	2	1605.03636	9.34526341	0.00231407	3.68232034		
Dentro de los grupos	2576.22973	15	171.748648					
Total	5786.30245	17		-				

## Tabla A.28. Análisis de varianza de la concentración del ácido mefenámico en el permeado.

RESUMEN							
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza			
Etapa 1	6	120.66618	20.11103	265.755472			
Etapa 2	6	482.54873	80.4247883	3424.75928			
Etapa 3	6	327.55627	54.5927117	1433.37545			

ANÁLISIS DE VARIANZA									
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F			
Entre grupos	10988.064	2	5494.032	3.2167153	0.06878548	3.68232034			
Dentro de los grupos	25619.451	15	1707.9634						
Total	36607.515	17		•					

# 9.5. Determinación de biomasa inmovilizada

Para la determinación la biomasa se sacó, en distintos puntos del reactor a diferentes profundidades del lecho, una determinada cantidad de cubos de poliuretano, se colocaron en un vaso de precipitados y se les adicionó agua desionizada. Posteriormente se desprendió la biomasa de los cubos de poliuretano, para ello el vaso de precipitados con los cubos de poliuretano se llevó a un baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos.

Consiguientemente, se filtró una pequeña cantidad de agua desionizada para colocar filtros de 1.6  $\mu$ m en crisoles de porcelana. Después, estos crisoles se llevaron a una temperatura de 550 °C durante 20 minutos y se tomó el peso de este crisol en una balanza analítica.

Una vez que la biomasa se desprendió de los cubos de poliuretano y se obtuvo el primer peso del crisol, se pasó a filtrar el volumen de agua con la biomasa despedida, a través del crisol. Luego de filtrar el volumen de agua con la biomasa, se llevó nuevamente el crisol a una temperatura de 105 °C por un lapso de tiempo

de una hora y se tomó el segundo peso del crisol en la misma balanza analítica, hasta llevar a peso constante.

Consecuentes a haber obtenido el peso 1 en gramos (sin biomasa) y el peso dos en gramos (con biomasa), se realizó una diferencia del peso 2 menos el peso 1 y, el resultado obtenido se dividió entre el volumen filtrado en (mL) y se multiplicó por 1000 para tenerlo en g·L<sup>-1</sup>. Al multiplicar la concentración de sólidos por el volumen del agua con la biomasa desprendida se obtuvo el peso de lodo desprendido. Como paso siguiente, el resultado obtenido se dividió entre el número de cubos que se utilizaron para obtener la biomasa, con la finalidad de obtener la biomasa de un solo cubo y, finalmente, para saber la cantidad de biomasa contenida en el reactor, el cociente obtenido se multiplicó por el número total de cubos de poliuretano que se encuentran en el biorreactor. Después esta cantidad de biomasa se pudo relacionar con la superficie de los cubos (g·m<sup>-2</sup>) en el reactor y/o con el volumen de la zona periférica empacada del reactor (g·m<sup>-3</sup>).