



Curso Académico:

### **RESUMEN**

El progresivo agotamiento de los acuíferos y otros recursos de agua dulce naturales evidencian la necesidad creciente de reducir el consumo que se hace de éstos, además de promover su reutilización y regeneración en la medida de lo posible, para lo cual existen actualmente diferentes tipos de tratamientos que permiten purificar y descontaminar el agua.

Los compuestos orgánicos persistentes (COPs), especialmente los compuestos farmacéuticos, resultan críticos por su alto volumen de uso, la dificultad de los sistemas habituales de tratamiento de aguas residuales para eliminarlos y la posibilidad añadida de su acumulación en el medio, con efectos potenciales no del todo conocidos.

Los biorreactores de membrana (MBRs) se postulan como un proceso alternativo a los tratamientos convencionales con fangos activos. No obstante, por sí solos resultan a veces insuficientes, por lo que hay una tendencia hacia la combinación con otros tratamientos. Una de las posibilidades es la combinación con carbón activo, cuya capacidad de adsorber diferentes tipos de moléculas puede ofrecer mejoras en la calidad del efluente final.

En el presente Trabajo Final de Máster se ha evaluado el rendimiento de un proceso de biorreactor de membranas trabajando con un agua residual sintética con fármacos, con tal de determinar unas condiciones óptimas de proceso.

El objetivo final ha sido el diseño de una instalación de tratamiento de aguas residuales de un hospital que incorpore el proceso de biorreactor de membranas, de forma que se obtenga un efluente que pueda ser desechado con bajo impacto ambiental.

<u>Palabras clave:</u> Fármacos; COP; Aguas residuales; Biorreactor de membranas; Ensuciamiento; Carbón activo

### **RESUM**

El progressiu esgotament dels aqüífers i altres recursos d'aigua dolça naturals evidencien la creixent necessitat de reduir el consum que es fa d'estis, a més de promoure la seua reutilització i regeneració en la mesura que siga possible, per a la qual cosa existixen actualmente diferents tipus de tractaments que permeten purificar i descontaminar l'aigua.

Els compostos orgànics persistents (COPs), especialment els compostos farmacèutics, resulten crítics pel seu elevat volum d'ús, la dificultat dels sistemes habituals de tractament d'aigües residuals per eliminar-los i la posibilitat afegida de la seua acumulació en el mig, amb efectes potencials no del tot coneguts.

Els bioreactors de membrana (MBRs) es postulen com un procès alternatiu als tractaments convencionals amb fangs actius. No obstant això, per si sols resulten a vegades insuficients, motiu pel qual hi ha una tendència cap a la combinació amb altres tractaments. Una de las possibilitats és la combinació amb carbó actiu, la capacitat del qual per adsorbir diferents tipus de molècules pot oferir millores en la qualitat de l' efluent final.

En el present Treball Final de Màster s'ha avaluat el rendiment d'un procés de bioreactor de membranes treballant amb un aigua residual sintètica amb fàrmacs, per tal de determinar unes condicions òptimes de procés.

L' objectiu final ha sigut el disseny d'una instalació de tractament d'aigües residuals d'un hospital que incorpore un procès de bioreactor de membranes, de manera que s'obtinga un efluent que puga ser rebutjat causant baix impacte ambiental.

Paraules clau: Fàrmacs; COP; Aigües residuals; Bioreactor de membranes; Embrutiment; Carbó actiu

### **ABSTRACT**

The advancing depletion of aquifers and other natural fresh water resources are evidence of the increasing necessity of reducing their consumption, in addition to further promoting their reutilization and regeneration as much as possible, for which several types of treatments exist nowadays that allow to purify and decontaminate water.

Persistent organic pollutants (POPs), especially pharmaceutical products, are critical due to their high volume of use, the increased difficulty conventional wastewater systems face to remove them and the added chance of accumulation in the environment, whose potential effects are not fully known yet.

Membrane bioreactors (MBRs) are presented as an alternative process to conventional activated sludge treatments. Nonetheless, they might not be fully effective when used alone, so there's a current tren to combinate them with other treatments for maximized removal efficiency. One possibility is coupling the membrane bioreactor with activated carbon addition, whose adsorption properties may improve the quality of the resulting effluent.

In this Master's Thesis, the performance of a membrane bioreactor working with a synthetical wastewater with added pharmaceutical drugs has been evaluated, in order to find its optimal process conditions.

The main goal has been the design of a wastewater treatment facility that processes the discharged water of a hospital. This facility must make use of a membrane bioreactor treatment, in order to achieve a final effluent that can be discarded with low environmental impact.

<u>Keywords:</u> Pharmaceutical products; Persistent organic pollutants; Wastewaters; Membrane bioreactors; Fouling; Activated carbon

# **NOTACIÓN**

AINE: Antiinflamatorio no esteroideo

CA: Carbón activo

CE: Contaminante Emergente

COP: Compuesto orgánico Persistente

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EDAR: Estación depuradora de aguas residuales

HRT: Tiempo de retención hidráulico

LMH: Litros por metro cuadrado y hora

MBR: Biorreactor de membrana

MWCO: Peso molecular límite

NCA: Norma de Calidad Ambiental

OMS: Organización Mundial de la Salud

PCPP: Compuestos farmacéuticos y de cuidado personal

SBR: Biorreactor Secuencial

SOTE: Eficiencia estándar de transferencia de oxígeno

SSLM: Solidos en suspensión en licor de mezcla

SRT: Edad del fango

TMP: Presión transmembranal

UF: Ultrafiltración

UNESCO: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

# **MEMORIA TÉCNICA**

### ÍNDICE DE LA MEMORIA

| 1.Objetivos                                                    | 1  |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 2.Justificación                                                | 2  |
| 2.1. Justificación técnica                                     | 2  |
| 2.2 Justificación académica                                    | 4  |
| 3.Introducción teórica                                         | 5  |
| 3.1. Contaminantes emergentes                                  | 5  |
| 3.2. Residuos farmacológicos como contaminantes                | 7  |
| 3.3. Legislación acerca de vertidos de productos farmacéuticos | 11 |
| 3.4. Tratamiento de aguas residuales y eliminación de fármacos | 14 |
| 3.5. Tecnología de biorreactores de membranas                  | 16 |
| 3.6. Modelos de ensuciamiento                                  | 23 |
| 4.Metodología experimental                                     | 29 |
| 4.1. Selección de contaminantes farmacológicos                 | 29 |
| 4.2. Variables experimentales                                  | 31 |
| 4.3. Procedimiento experimental                                | 32 |
| 5.Discusión de resultados                                      | 39 |
| 5.1. Coeficientes de permeabilidad                             | 39 |
| 5.2. Estudio del ensuciamiento de las membranas                | 40 |
| 5.3. Caracterización de los efluentes                          | 64 |
| 6.Diseño de la instalación                                     | 68 |
| 6.1. Diseño                                                    | 69 |
| 6.2. Descripción de la solución adoptada                       | 76 |
| 6.3. Diagrama de flujo                                         | 77 |
| 7.Conclusiones                                                 | 79 |
| 8. Bibliografía                                                | 80 |

### 1. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente Trabajo Final de Máster es el diseño de una instalación de tratamiento de aguas residuales de salida de un centro hospitalario que incluya un sistema de biorreactores de membrana (MBR), incidiendo especialmente en la eliminación de compuestos farmacéuticos.

Para llevar a cabo este objetivo, se afrontan diferentes objetivos parciales, como:

- Estudio del proceso biológico en Biorreactores secuenciales (SBR), donde se seguirá la eliminación de los compuestos seleccionados, con y sin adición de carbón activo en el proceso.
- Estudio del proceso de membranas (UF), ya que se estudiará un sistema de MBR con un módulo de UF externo. Para ello se determinarán los parámetros permeselectivos para diferentes tamaños de poro de membrana, así como el proceso de ensuciamiento.
- Modelización del proceso de ensuciamiento, para prevenir el comportamiento del MBR en situaciones de larga duración.
- Por último, el diseño y presupuesto un sistema que incluya MBR para tratar el efluente de salida de un centro hospitalario.

# 2. JUSTIFICACIÓN

#### 2.1. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA

El agua es un recurso indispensable para el desarrollo de la vida, y cada vez más limitado. Su uso ha ido aumentando en todo el mundo en torno a un 1% anual desde la década de 1980. El aumento se debe esencialmente a la creciente demanda en países en desarrollo y economías emergentes, camino a alcanzar los niveles de los países desarrollados. Es de esperar que la demanda global de agua siga aumentando de esta manera hasta 2050, hasta un aumento del 20-30% superior al nivel actual de uso. (UNESCO, 2019).

Dadas estas condiciones de aumento de la demanda, sumado a las perspectivas del cambio climático y de la variabilidad del clima, es de esperar que una mayor parte de la población mundial se vea sometida a niveles críticos de estrés hídrico. La capacidad de autoregeneración de las fuentes naturales de agua dulce se ve superada, de forma que cabe plantear soluciones tales como la regeneración y reutilización del agua, a través de diversos tratamientos específicos de purificación y descontaminación (Montes, 2016).

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) tratan con una variedad de contaminantes de los cuales una amplia cantidad están estudiados y conocidos sus efectos en el medio y la población (materia orgánica, nutrientes, metales pesados., etc.). Por otro lado, existen los llamados contaminantes emergentes, contaminantes que no eran reconocidos como tales hasta el momento o cuyos efectos no son exhaustivamente conocidos (Sauvé y Desrosiers, 2014). Dentro de los contaminantes emergentes, los compuestos farmacéuticos y sus derivados se categorizarían como nuevos contaminantes, puesto que previamente no eran reconocidos como tales y sus efectos sobre la salud y el medio no son plenamente conocidos.

Los tratamientos que se aplican en las EDAR no son del todo efectivos a la hora de eliminar medicamentos (Centro Vasco de Información de Medicamentos, 2016) (**Tabla 1**). En algunos casos, el hecho de que no se detecten residuos de fármacos en los efluentes de las EDAR no implican necesariamente su eliminación, ya que algunas sustancias pueden haberse degradado en productos que no se monitorizan (CEVIME, 2016).

En cuanto al efecto de la liberación de medicamentos y subproductos de estos al medioambiente, las concentraciones de residuos de medicamentos detectados en sistemas acuáticos no son suficientes para producir toxicidad aguda salvo en casos de vertidos. No preocupa tanto la aparición de niveles elevados de un determinado contaminante sino la persistencia de este en el medio ambiente (CEVIME,

2016). Los efectos de una exposición crónica a los contaminantes y sus mezclas no están estudiados en profundidad.

Tabla 1 Principales fármacos y compuestos contaminantes detectados a la salida de la EDAR de Galindo, Sestao (Fuente: Bonilla, García y Esquinas, 2016)

| Contaminante           | Concentración<br>entrada (µg/I) | Concentración<br>salida (μg/l) | Rendimiento<br>eliminación (%) | Función                       |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Atenolol               | 0,4                             | 0,2                            | 50                             | Bloqueante                    |
| Benzafibrato           | 2,1                             | 0,4                            | 81                             | Reductor colesterol           |
| Bissoprolol            | 0,8                             | 0,3                            | 62,5                           | Bloqueante                    |
| Cafeína                | 131,7                           | 2,1                            | 98,4                           | Droga lícita /<br>ansiolítico |
| Carbamazepina          | 5,9                             | 5,3                            | 10,2                           | Antiepiléptico                |
| Cenifibrozil           | 2,5                             | 0,1                            | 96                             | Reductor colesterol           |
| Diazepam               | 3,6                             | 4,4                            | 0                              | Ansiolítico                   |
| Diclofenac             | 3,7                             | 3                              | 18,9                           | Antiinflamatorio              |
| Enalapril              | 2,7                             | 3,6                            | 0                              | Inhibidor                     |
| Genfibrozil            | 2,4                             | 0,2                            | 91,7                           | Reductor colesterol           |
| Ibuprofeno             | 41                              | 29,5                           | 28                             | Antiinflamatorio              |
| Ketoprofeno            | 6,6                             | 3                              | 54,5                           | Antiinflamatorio              |
| Lasalocid              | 0,4                             | 0,3                            | 25                             | Antibiótico                   |
| PFBS                   | 77,9                            | 35,7                           | 54,2                           | Desinfectante                 |
| PFOS                   | 6,5                             | 1,8                            | 72,3                           | Desinfectante                 |
| Sulfadiazina           | 1,1                             | 0,9                            | 18,2                           | Antibiótico                   |
| Sulfametoxazol         | 9                               | 3,5                            | 61,1                           | Antibiótico                   |
| α-Ethynyl<br>Estradiol | 10,4                            | 0,6                            | 94,2                           | Hormona                       |

El desarrollo experimental del presente Trabajo de Fin de Máster se integra dentro de un proyecto subvencionado por la Generalitat Valenciana dentro de la convocatoria AICO y que lleva por título

"Gestión Integral para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes (COPs) en efluentes procedentes de una EDAR".

Para el desarrollo de este Trabajo de Fin de Máster se plantea como una posible solución la detección y separación/concentración de algunos compuestos presentes en el efluente de agua residual de una instalación hospitalaria. El proceso de separación/concentración estudiado es un proceso de Biorreactor de Membranas (MBR) en que se combina un proceso biológico, un Reactor Biológico Secuencial (SBR) con un proceso de membranas que emplean un gradiente de presión como fuerza impulsora, ultrafiltración (UF) en este caso, de manera que se eliminen micro-contaminantes que otros procesos no eliminan.

En el caso actual se ha estudiado un agua residual con cierta carga de materia orgánica y una mezcla de tres compuestos orgánicos persistentes de presencia habitual en vertidos domésticos. Se han diferenciado dos opciones, una empleando carbón activo para producir la adsorción de los COPs en el Reactor Biológico Secuencial y otra opción sin emplear carbón activo.

#### 2.2 JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA.

La elaboración del presente Trabajo Final de Máster está motivada por la aplicación de los conocimientos adquiridos a lo largo de la titulación del Máster en Ingeniería Química impartido en la Universitat Politècnica de València. Mediante la elaboración y presentación de este se pretende aplicar los conocimientos tanto prácticos como teóricos desarrollados a lo largo de los cursos.

Por otro lado, las competencias propias del Título y que se involucran en este Trabajo Final de Máster son:

- Realizar un proyecto individual en el ámbito de la Ingeniería Química. Se pretende integrar las competencias adquiridas durante el período de aprendizaje tales como la toma de decisiones o la capacidad resolutiva.
- Extraer y gestionar información a partir de diversas fuentes.
- Aplicar los conocimientos relacionados con operaciones de separación, transferencia de materia y metodología estadística para analizar los resultados obtenidos de los ensayos.
- Analizar y valorar el impacto económico, medioambiental y social de las soluciones ante el problema planteado.
- Evaluar, a escala de laboratorio, tanto un proceso biológico como un proceso de ultrafiltración en los que se modifican unos determinados parámetros.
- Finalmente, defender el proyecto ante un tribunal universitario.

# 3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

#### 3.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

La legislación registra una amplia serie de productos químicos orgánicos e inorgánicos contaminantes para las aguas. Sin embargo, cabe esperar que la lista de contaminantes registrados crezca con la aparición de los CE, como ya sucediera en 2012 cuando la Comisión Europea propuso la consideración de los fármacos  $17\beta$ -estradiol (E2),  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) y diclofenac como sustancias peligrosas prioritarias (Petrie, Barden y Kasprzyk-Hordern, 2015).

La denominación de CE hace referencia a compuestos de origen y naturaleza química variados que en un primer momento no habían recibido consideración como productos contaminantes, o que se trata de nuevos compuestos que previamente no se habían detectado (Sauvé y Desrosiers, 2014).

Su impacto y su presencia tanto en los comportamientos ambientales como en el ser humano son relativamente poco conocidos, siendo necesario el desarrollo de investigaciones en este sentido para tener un conocimiento más exhaustivo (Varo, López, Cases y Ramírez, 2016). El hecho se agrava si se considera que estos productos no se presentan de manera individual sino mezclados, lo cual podría dar lugar a efectos sinérgicos indeseados. (Petrie *et al.*, 2015).

Dentro de los CE se engloban productos de uso cotidiano con aplicaciones domésticas e industriales. Fármacos de consumo humano o veterinario, productos de higiene y cuidado personal, surfactantes y sus derivados, plastificantes o diversos aditivos industriales (De la Cruz, 2013). En la Figura 1 se puede ver una clasificación de los contaminantes del medio ambiente.

Algunos compuestos, como los pesticidas, ya estaban considerados por las legislaciones sobre el agua, pero se han descubierto productos de degradación tóxicos que habría que considerar. Otros productos, como fármacos o detergentes perfluorados, son de consideración más reciente, y los datos para medir su impacto todavía son escasos (Montes, 2016).

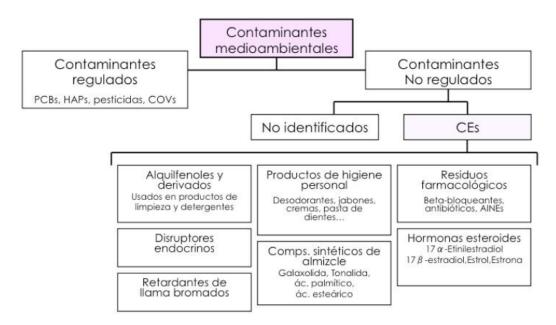


Figura 1. Clasificación general de los contaminantes medioambientales (Fuente: De la Cruz, 2013)

Otra problemática asociada a los CE es que no necesitan ser persistentes para producir efectos negativos, debido a su producción masiva y su consumo continuo (Varo et al., 2016), aunque muchos de ellos sean capaces de permanecer en el medio por su baja o nula degradabilidad. Los CE se incorporan al medio de dos maneras: por vía directa a través de fangos y efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales e industrias, o por vía indirecta, ya sean filtraciones, productos agroquímicos, piensos de ganadería, etc. que se liberan al medio ambiente y se incorporan a la cadena alimentaria (Varo et al., 2013).

La figura 2 representa de manera esquemática las diferentes vías de entrada e incorporación de los CE al medio ambiente.

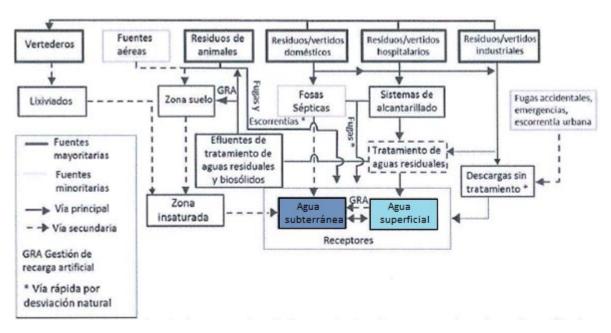


Figura 2. Posibles vías de incorporación de los CE al medio ambiente (Fuente: Stuart, Lapworth, Crane y Hart, 2012)

#### 3.2. RESIDUOS FARMACOLÓGICOS COMO CONTAMINANTES

En las últimas décadas se han detectado fármacos en aguas superficiales, residuales y subterráneas en niveles de concentración que van de nanogramos a microgramos por litro, y en menores cantidades en aguas potables (De la Cruz, 2013). A pesar de que los residuos farmacológicos han estado presentes en el agua durante décadas, sus niveles en el medio ambiente sólo han empezado a ser cuantificados y reconocidos como un potencial peligro para los ecosistemas a partir de principios de los 2000 (Hernández, Morell, Ibáñez y Renau, 2017).

Dentro de los CE se consideran como uno de los grupos más significativos, teniendo en cuenta su elevado volumen de consumo y el poco conocimiento que se tiene de sus efectos en el medioambiente (Varo *et al.*, 2016).

Se estima que se utilizan aproximadamente 3000 sustancias diferentes como fármacos (Hernández et al., 2017), entre los que se pueden diferenciar por grupos como antiinflamatorios, analgésicos, anticonceptivos, antidepresivos, antidiabéticos, antiepilépticos, antineoplásicos, antilipemiantes, betabloqueantes, antiulcerosos, antihistamínicos o antibióticos como categorías más significativas. Dada la variedad de fármacos existente y sus diferentes funciones, sus propiedades también varían enormemente.

En términos generales, se puede decir de ellos (Cortacans, Hernández, Del Castillo, Montes y Hernández, 2006):

- Son compuestos químicamente complejos formados por moléculas grandes.
- El rango de peso molecular, estructura, funcionalidad, forma, etc. es muy amplio.
- Son moléculas polares y cuentan con más de un grupo ionizable. El grado de ionización y sus propiedades son dependientes del pH de la solución.

Los fármacos vertidos a las aguas residuales provienen de instalaciones hospitalarias y hogares, debido a las excreciones de medicamentos parcialmente metabolizados por el cuerpo humano o fármacos sin usar que son indebidamente desechados por los desagües (De la Cruz, 2013). Otras vías de entrada son instalaciones acuícolas y filtraciones derivadas de aplicaciones ganaderas (Yang *et al.*, 2017). Las emisiones por parte de fuentes industriales son menos frecuentes, al menos en el caso de industrias establecidas en países desarrollados (Montes, 2016). Las entradas de fármacos al medio se han esquematizado en la figura 3:

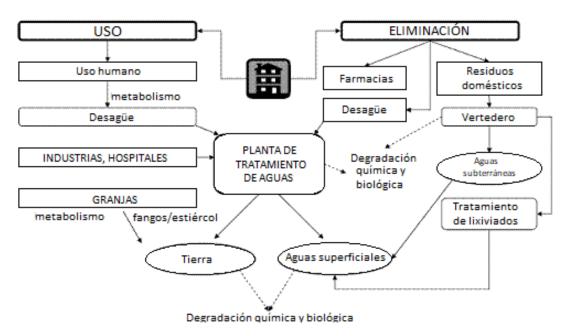


Figura 3. Vías de entrada de los productos farmacéuticos al agua (Fuente: modificado de http://www.eng.ucy.ac.cy/PHAREM/fig01.gif)

Ort, Lawrence, Reungoat y Mueller (2010) mencionan en su artículo que, aunque las aguas residuales puedan parecer una corriente continua, se tratan de sucesivas descargas intermitentes de hogares, industria, diferentes establecimientos y otros colectores, de manera que lo que se obtiene es un medio muy variado y heterogéneo, que junto a los elevados volúmenes de flujo (Ort *et al.* cifran entre 100 m³/día en el caso de un hospital regional y más de 100000 m³/día para plantas de tratamiento grandes) dificulta la obtención y análisis de muestras representativas.

Petrie *et al.* (2015), además de esta variabilidad espacial y temporal en la concentración de PPCPs (Pharmaceutical and Personal Care Products – Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal) añaden otros factores influyentes, como la adhesión de cierta parte de los productos a fases sólidas (partículas y biomasa) que no se analizan o la presencia de derivados más complicados de detectar tales como metabolitos humanos, productos de transformación microbiológica y formas racémicas.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no se han diseñado específicamente para la eliminación de este tipo de microcontaminantes, debido a lo cual en algunos casos la eliminación no es completa (González, Muga, Rodríguez y Blanco, 2018).

Dentro de las estaciones depuradoras de aguas residuales, los fármacos pueden degradarse y mineralizarse rápidamente o permanecer inalterados. Los compuestos hidrofílicos resistentes a la degradación pueden mantenerse disueltos en la fase acuosa o adsorberse a los fangos (Cortacans et al., 2006). En los tratamientos primarios pueden eliminarse por adsorción a partículas algunos compuestos como estradiol o agentes perfumantes, mientras que en la fase acuosa permanecen otros como ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol, etc. (Cortacans et al., 2006).

El hecho de que la mayoría de PPCPs no sean eliminados por completo en las plantas de tratamiento de aguas conlleva que estos compuestos puedan encontrarse en efluentes urbanos a concentraciones relativamente altas, habitualmente en concentraciones mayores a 1  $\mu$ g/L (Hernández et al., 2017), que en ocasiones pueden alcanzar a las aguas superficiales o incluso aguas potables.

En cuanto a la toxicidad de los CEs, se realizan tests de ecotoxicidad acuática en condiciones controladas de laboratorio. Estas pruebas sirven para determinar la toxicidad aguda de un único compuesto sobre una especie indicadora específica, generalmente el crustáceo *Daphnia magna* (Petrie et al., 2015). Este enfoque tiene sus límites, puesto que los CEs pueden producir respuestas toxicológicas diferentes según las especies y la concentración, aunque sirve para hacerse una idea de los efectos que pueden tener los CEs estudiados. Por ejemplo, los antiinflamatorios no esteroideos-AINEs (acetaminofén, ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno), reguladores lipídicos (bezafibrato, ácido clofíbrico), carbamazepina y trimetoprima se clasifican generalmente como dañinos para los organismos acuáticos.

La tabla 2 resume los riesgos ecotoxicológicos hallados para algunos compuestos farmacéuticos:

Tabla 2. Riesgos ecotoxicológicos de algunos CEs (Fuente: De la Cruz, 2013)

| Nº de compuestos estudiados | Compuesto que causa daño (rango de dosis en el cual se observa riesgo)                                                                                                                                     | Tipo de riesgo                                                                                                                                                           |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                           | Diclofenaco; 0,5 – 50 μg/L                                                                                                                                                                                 | Afecta a los tejidos de branquias y riñones en peces de agua dulce (Salmo trutta f. fario)                                                                               |
| 27                          | Ibuprofeno, diclofenaco, E2 y EE2; ~0,01 μg/L                                                                                                                                                              | Riesgo para el medioambiente acuático, con efectos tóxicos crónicos (como inhibición de regeneración en pólipos y reducción en la reproducción).                         |
| 13                          | Mezcla de atenolol, benzafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol y sulfametoxazol; 10-1000 ng/L | Inhibición del crecimiento de células embrionarias humanas de riñón HEK293, con un efecto máximo observado de un 30% en la proliferación de células respecto al control. |
| 10                          | Diltiazem, acetaminofén y<br>sulfametoxazol: 8,2-271,3 μg/L                                                                                                                                                | Cociente de peligro N1. El diltiazem resultó el más tóxico (concentración letal a 8,2 mg/L para <i>Daphnia magna</i> )                                                   |
| 4                           | Etinilestradiol, zearalenol, zearalonol, 17β-estradiol y acetato de melengestrol; <1-68 ng/L                                                                                                               | El pez de agua dulce ( <i>Pimephales promelas</i> ) experimentó diferentes niveles de expresión sobre genes hepáticos                                                    |
| 1                           | 17 α-etinilestradiol (EE2); 5-50 ng/L                                                                                                                                                                      | Salmón juvenil: regulación de la concentración y el tiempo de efecto sobre componentes del cerebro y los riñones                                                         |
| 3                           | Cloramfenicol, florfenicol y tiamfenicol (veterinaria y acuicultura); 1,3-158 mg/L                                                                                                                         | Inhibió el crecimiento de la <i>Chlorella</i> pyrenoidosa de agua dulce, las <i>Isochrysis</i> galbana y <i>Tetraselmis chui</i> de agua marina.                         |

Sin embargo, no es tanto la acción de concentraciones altas de fármacos lo que se debería considerar, dado que no es la situación que se está presentando en el medioambiente, sino la acción sinérgica que se puede producir entre mezclas de diferentes fármacos a bajas concentraciones durante largos periodos de tiempo. Estudios muestran que las mezclas de fármacos producen efectos mayores que los de sus compuestos por separado.

Un ejemplo sería el antiepiléptico carbamazepina y el antilipídico ácido clofíbrico, pertenecientes a diferentes clases terapéuticas y que actúan de modos distintos, que mostraron efectos más severos sobre la *Daphnia magna* durante los tests de inmovilización que los observados al estudiar cada compuesto por separado (Cleuvers, 2003). Otro estudio de Cleuvers (2004) muestra efectos de toxicidad aguda por una mezcla de AINEs (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y aspirina) a la misma concentración cuando el efecto de los fármacos por separado era nulo o muy pequeño.

Por el momento se requieren más estudios para confirmar el impacto crónico que suponen las mezclas sinérgicas de CEs a bajas concentraciones, además de considerar el impacto ecológico sobre organismos de diferentes niveles tróficos.

Otro aspecto que considerar respecto a la toxicidad de los fármacos es su quiralidad. Los fármacos habitualmente se presentan como formas racémicas, mezcla 50:50 de dos enantiómeros (aunque no es el caso de los AINEs, que se ofrecen como un único enantiómero). Los procesos metabólicos del cuerpo humano y la exposición a procesos biológicos durante el tratamiento de aguas pueden resultar en el enriquecimiento de un enantiómero específico. La literatura disponible al respecto muestra que los CEs quirales aparecen como no-racémicos al detectarse en aguas superficiales (Petrie et al., 2015). El mismo estudio muestra que la respuesta toxicológica y potencia de los fármacos difiere entre enantiómeros del mismo compuesto, citando como ejemplo que el enantiómero S del ibuprofeno es 100 veces más activo que el enantiómero R, lo cual da pie a pensar que la toxicidad sobre los organismos en el medio también variará. Los estudios toxicológicos que emplean mezclas racémicas podrían estar subestimando el riesgo real, por lo cual resulta conveniente investigar más exhaustivamente en esta dirección.

#### 3.3. LEGISLACIÓN ACERCA DE VERTIDOS DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS

La regulación actual no estipula límites de vertido a los acuíferos para todos los fármacos. No obstante, en la Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y el Consejo relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua COM (2018) 337 final se incluye una cláusula que considera la posibilidad de añadir nuevos requisitos acerca de la calidad del agua y sustancias de nueva consideración según el progreso técnico y científico.

La Directiva europea 2013/39/UE y el Real Decreto 817/2015 a nivel nacional establecen unas Normas de Calidad Ambiental (NCA) en el medio receptor para 45 sustancias químicas que se han definido como prioritarias. Dicha directiva define unos estándares de calidad ambiental (EQSs) en forma de medias anuales, además de concentraciones máximas admisibles en el caso de algunas sustancias.

La Comisión Europea estudia los riesgos medioambientales de los medicamentos y busca desarrollar un enfoque estratégico para la contaminación del agua por sustancias farmacéuticas, tal y como se establece en la Comunicación de la Comisión del 11 de marzo de 2019. Este enfoque está vinculado a

otras iniciativas actuales y recientes, particularmente las evaluaciones de la Directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas y otros actos legislativos fundamentales de la Unión relativos al agua, la propuesta de Reglamento sobre reutilización del agua y la propuesta de refundición de la Directiva sobre agua potable.

Actualmente, según el Reglamento (UE) 2019/6, toda solicitud de autorización para la comercialización de un medicamento de uso humano o veterinario debe ir acompañada de una evaluación de los riesgos para el medio ambiente, que en el caso de los de uso veterinario, se tiene en cuenta a efectos de la evaluación de la relación beneficio-riesgo.

En cuanto a productos farmacéuticos que ya se encuentran en el mercado sin haber sido sometidos a una evaluación de los riesgos para el medio ambiente, la industria ha promovido una iniciativa para estudiar qué medicamentos deberían ser evaluados en primer lugar, la IPIE (Intelligence-led Assessment of Pharmaceuticals in the Environment).

La última revisión de la lista de sustancias prioritarias en observación se recoge en la Decisión de Ejecución (UE) 2018/840, que derogó la anterior versión de la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495. Las sustancias de la lista se seleccionan entre aquellas respecto de las que la información disponible indique que pueden suponer un riesgo significativo en la Unión para el medio acuático o a través de este, pero para las que los datos de seguimiento sean insuficientes a efectos de determinar el riesgo real. El documento de 2018 retira de la lista las sustancias trialato, oxidiazón, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y diclofenaco, al considerar que hay datos de seguimiento válidos.

La lista de observación actual se muestra en la tabla 3.

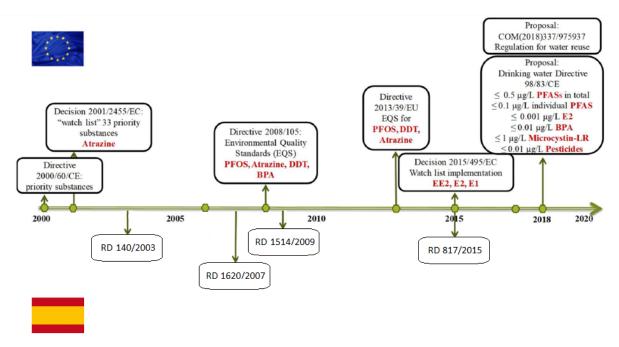


Figura 4. Comparación de legislación europea y española respecto a la presencia de CE en el agua (Fuente: Elaboración propia)

Tabla 3. Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE (Fuente: Comisión Europea, 2018)

| Nombre de la sustancia<br>/ grupo de sustancias | Nº CAS (¹)          | Nº UE (²) | Método analítico<br>indicativo (³)(⁴) | Límite máximo<br>aceptable de<br>detección del<br>método (ng/L) |
|-------------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 17-alfa-etinilestradiol<br>(EE2)                | 57-63-6             | 200-342-2 | SPE, LC-MS-MS en grandes volúmenes    | 0,035                                                           |
| 17-beta-estradiol (E2),<br>estrona (E1)         | 50-28-2,<br>53-16-7 | 200-023-8 | SPE, LC-MS-MS                         | 0,4                                                             |
| Antibióticos macrólidos (5)                     |                     |           | SPE, LC-MS-MS                         | 19                                                              |
| Metiocarb                                       | 2032-65-7           | 217-991-2 | SPE, LC-MS-MS o GC-<br>MS             | 2                                                               |
| Neonicotinoides ( <sup>6</sup> )                |                     |           | SPE, LC-MS-MS                         | 8,3                                                             |
| Metaflumizona                                   | 139968-49-3         | 604-167-6 | LLE, LC-MS-MS o SPE,<br>LC-MS-MS      | 65                                                              |
| Amoxicilina                                     | 26787-78-0          | 248-003-8 | SPE, LC-MS-MS                         | 78                                                              |
| Ciprofloxacina                                  | 85271-33-1          | 617-751-0 | SPE, LC-MS-MS                         | 89                                                              |

<sup>(1)</sup> Chemical Abstract Service (Servicio de Resúmenes de Productos Químicos)

(4) Métodos de extracción:

LLE: extracción líquido-líquido

SPE: extracción en fase sólida

Métodos analíticos:

GC-MS: cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

LC-MS-MS: cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem con triple cuadrupolo.

- (5) Eritromicina (nº CAS: 114-07-8; nº UE: 204-040-1), claritromicina (nº CAS: 81103-11-9), azitromicina (nº CAS: 83905-01-5; nº UE: 617-500-5).
- (6) Imidacloprid (nº CAS: 105827-78-9/138261-41-3, nº UE: 428-040-8), tiacloprid (nº CAS: 111988-49-9), tiametoxam (nº CAS: 153719-23-4; nº UE: 428-650-4), clotianidina (nº CAS: 210880-92-5; nº UE: 433-460-1), acetamiprid (nº CAS: 135410-20-7/160430-64-8).

<sup>(</sup>²) Número de la Unión Europea. No disponible para todas las sustancias

<sup>(</sup>³) Para garantizar la comparabilidad de los resultados de los diferentes Estados miembros, todas las sustancias serán objeto de seguimiento en todas las muestras de agua.

#### 3.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS

El conocimiento del potencial impacto de los productos farmacéuticos sobre el ecosistema, la biota, los seres humanos y sus interacciones es limitado. Además, es de esperar un mayor uso de productos farmacéuticos conforme se produzca un envejecimiento de la población.

Ante esta situación, aquellos que estudian el tema abogan por utilizar el principio de la precaución, que plantea que cualquier contaminación por pequeña que sea tiene efectos negativos sobre la naturaleza y que, por tanto, se ha de actuar mucho antes de tener pruebas concretas de los efectos nocivos de los productos en cuestión (Quesada, Jáuregui, Wilhelm y Delmas, 2009). Los pasos que seguir para disminuir la presencia de fármacos en el medio son:

- Controlar los fármacos en la fuente.
- Segregar las aguas contaminadas, especialmente las de origen hospitalario.
- Desarrollar nuevos tratamientos capaces de eliminar estos compuestos.
- Mejorar los sistemas de tratamiento existentes.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales actuales se han concebido esencialmente para el tratamiento y eliminación de materia orgánica y contaminantes recogidos en las normativas, pero los nuevos micro-contaminantes sin regular requieren métodos diferentes, dadas sus variadas propiedades químicas (Bolong, Ismail, Salim y Matsuura, 2009).

Los autores clasifican los diferentes tratamientos viables que se han estudiado para la eliminación de CE y fármacos en las categorías siguientes (García-Gómez, Górtares-Moroyoqui y Drogui, 2011), (Bolong et al., 2009):

#### 3.4.1. Tratamientos fisicoquímicos

Entre los cuales se mencionan la coagulación-floculación acompañadas de flotación, adsorción con carbón activo u oxidación. Un estudio de Westerhoff, Yoon, Snyder y Wert de 2005 evalúa la eliminación de 30 PPCPs diferentes a escala de laboratorio empleando como tratamientos coagulación/flotación, suavización con cal, oxidación con ozono y cloro, y adsorción con carbón activo en polvo (PAC) a fin de comparar resultados.

Los procesos de precipitación química (coagulación y adición de cal) obtuvieron rendimientos de eliminación bajos, observándose eliminaciones significativas (mayores al 20%) en menos de un tercio de los compuestos estudiados. En cambio, los tratamientos de oxidación por cloración u ozonación y la adsorción obtenían rendimientos de eliminación de media superiores al 70%.

Otras investigaciones coinciden en que los tratamientos de adsorción con carbón activo resultan efectivos para eliminar CE (Filale-Meknassi, Tyagi, Surampalli, Barata y Riva, 2004), debido a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares (Ying, Kookana y Waite, 2004), aunque situaciones como la competencia por los sitios activos en la superficie o el bloqueo de poros con otras partículas reducen la eficacia de la adsorción. A pesar de ello, es el adsorbente más eficaz, sobre todo en el caso de aguas residuales que contengan materia orgánica refractaria y compuestos

no biodegradables. El inconveniente en este caso es que el adsorbente se agota con rapidez, y el proceso para regenerarlo es demasiado costoso (Montes, 2016).

Por otra parte, aunque los procesos de oxidación con ozono y cloro resultan efectivos a la hora de eliminar CE, cabe la posibilidad de aparición de subproductos de efectos desconocidos. Estos tratamientos se recomiendan para una baja carga de carbono orgánico disuelto, ya que este parámetro influye significativamente en el proceso (García-Gómez et al., 2011).

### 3.4.2. Tratamientos biológicos

Entre estos destacan los filtros biológicos percoladores o sistemas de fangos activos que convierten diferentes compuestos orgánicos en biomasa, y que posteriormente se separa del agua con clarificadores, aunque no todos los compuestos se degradan por completo o se convierten en biomasa. En términos generales, los tratamientos biológicos eliminan solamente una pequeña parte de los CE, particularmente los que son polares (Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2012).

En el artículo de Bolong et al. se menciona que, a pH neutral, los fármacos (al menos fármacos ácidos como ácido clofíbrico, ibuprofeno o diclofenaco) aparecen como iones y permanecen en la fase acuosa, sin ser asimilados por los fangos activos. Las condiciones idóneas de eliminación se daban a pHs ácidos para favorecer la adsorción de sustancias al fango desde la fase acuosa, sin que se diera el proceso de biodegradación.

En estudios de filtros percoladores biológicos para estudiar la eliminación de estrógenos, se concluyó que los bajos tiempos de retención hidráulica (HRT) y de edad del fango (SRT) no resultaban efectivos para la eliminación de estos compuestos, sugiriendo que sería más conveniente emplear tratamientos biológicos que permitieran mayores tiempos de permanencia del fluido y del fango, lo cual influiría sobremanera en el tamaño de la planta de tratamiento y otros parámetros de diseño (Servos et al., 2005).

#### 3.4.3. Tratamientos avanzados

Se consideran los más apropiados para eliminar concentraciones traza de CE. Pueden ser sistemas de membranas tanto biológicos (biorreactores de membrana, MBRs) como no biológicos y procesos de oxidación avanzada (POA).

Los procesos de membrana no biológicos que emplean gradientes de presión como fuerza impulsora (ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, de mayor a menor tamaño de poro) son un tratamiento habitual de limpieza de aguas. La justificación respecto a la elección del método viene sobre todo influenciada por la pureza del agua que se busque conseguir y el coste, ya que, por ejemplo, la ósmosis inversa consigue tasas de eliminación prácticamente completas a cambio de costes de operación elevados (Bolong et al., 2009).

Otras opciones son la fotólisis por UV e intercambio iónico, pero, aunque son métodos capaces de eliminar fármacos y productos de cuidado personal, la eliminación que se produce no es completa aun empleando dosis cien veces superiores a las dosis habituales para desinfección (Bolong et al., 2009).

Los MBR presentan ventajas sobre los tratamientos biológicos convencionales debido a que se genera una menor carga de fangos en términos de DBO, lo cual hace que las bacterias se vean forzadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, a la vez que el largo tiempo de vida del lodo da a las bacterias suficiente tiempo para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes (Cote, Buisson, Pound y Arakaki, 1997).

Como se puede ver, debido a la variedad de propiedades de los CE, algunos tratamientos son más efectivos que otros a la hora de eliminarlos. Dado que las corrientes de agua residual que reciben las EDAR se compondrán de multitud de CE, no se puede confiar en un único tratamiento para su eliminación, siendo necesaria la combinación de técnicas. De esta forma, tratamientos avanzados que supondrían un coste elevado si se emplearan como tratamiento único pueden escalarse para su uso como post-tratamiento o tratamiento terciario, logrando eliminaciones óptimas. El artículo de García-Gómez et al. menciona varios ejemplos, como una combinación de ozonación con perozonoación como pretratamiento de un tratamiento biológico de lodos activados para la eliminación de penicilina, o un tratamiento de MBR junto con un fotoreactor de TiO<sub>2</sub> para degradación de carbamazepina.

#### 3.5. TECNOLOGÍA DE BIORREACTORES DE MEMBRANAS

Existe actualmente en el sector de tratamiento de aguas una tendencia hacia la aplicación de tecnologías que permitan obtener un agua de calidad apta para el consumo humano al tiempo que se emplea la mínima cantidad de productos químicos.

Es el caso de las tecnologías de membrana, cuyo potencial y flexibilidad permiten el diseño de procesos donde se minimizan los desechos a la vez que se retienen contaminantes presentes en el agua. Es habitual que los procesos de membrana se usen en combinación con otras técnicas, como ocurre en los MBR.

El término (MBR) sirve para definir todo proceso de tratamiento de aguas o aguas residuales en que se combina una membrana semipermeable junto con un proceso de degradación biológica (Judd, Judd, 2011).

Los procesos comerciales de MBR disponibles actualmente emplean la membrana como una barrera, reteniendo los materiales sólidos producidos en el proceso biológico junto con los microorganismos responsables de la biodegradación y otros contaminantes presentes en el agua residual, de forma que se obtiene un producto clarificado y desinfectado. La biomasa queda confinada dentro del sistema, permitiendo de esa manera controlar el tiempo de permanencia de los microorganismos en el reactor (edad del fango) y la desinfección del efluente. La figura 5 muestra un ejemplo de instalación real de MBR.



Figura 5. MBR compuesto por varios módulos de membranas (Fuente: obtenido de https://wtpoperators.thewaternetwork.com/article-FfV/membrane-bioreactor-advantages-GB3Q\_UKmua4tsz-VTcs\_1A, 18 Febrero 2020)

Una unidad de MBR funciona de la siguiente manera. El influente, es decir, la corriente de agua residual a tratar entra en el biorreactor y se deja en contacto con la biomasa. Posteriormente, esta mezcla es bombeada y filtrada bajo presión a través de la membrana/sistema de membranas. Una particularidad es que de esta manera se concentra la biomasa, y en consecuencia se reduce el tamaño necesario de tanque a la vez que aumenta la eficiencia del proceso biológico (Judd, Judd, 2011).

La corriente de agua filtrada (corriente de permeado en términos de membranas) se descarga del sistema, mientras que la biomasa se devuelve al biorreactor. El excedente de fangos se descarga mediante bombeo con tal de mantener constante la edad del fango. (Hidalgo, 2006).

Dado que una sola membrana resulta insuficiente para el volumen de agua que se requiere tratar en un MBR se emplean módulos de varias membranas, consistentes en un soporte estructural para las membranas con entrada para el alimento y salida para el permeado (Golbabaei y Aminirad, 2014). El hecho de usar módulos permite amplia flexibilidad, pero también implica que la economía de escala está limitada a los costes de membranas, ya que estos están directamente relacionados con el área de membrana total y, a su vez, con el volumen que se desea tratar (Judd, Judd, 2011).

Los tipos de membrana empleados en biorreactores de membrana son de placa-bastidor o planas, tubulares o de fibra hueca. Se emplean estas configuraciones ya que permiten usarse en condiciones de turbulencia para favorecer la transferencia de masa desde el lado del alimento, y también porque pueden limpiarse de manera efectiva con regularidad (Judd, Judd, 2011).

La figura 6 muestra estos diferentes tipos de membrana.

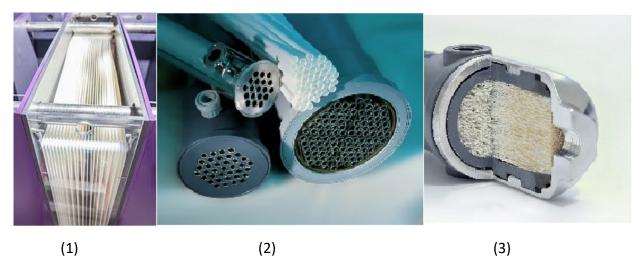


Figura 6.(1) Módulo de membranas planas (2) Módulos de membranas tubulares (3) Módulo de membranas de fibra hueca (Fuentes: The MBR site (1), Forward Osmosis Tech (2 y 3))

En un MBR, las unidades de reactor biológico y los módulos de membrana pueden combinarse de manera externa (configuración externa o recirculada), circulando la biomasa con el agua entre el biorreactor y las membranas, o integrando las membranas dentro del espacio del biorreactor (configuración integrada), como se muestra en la Figura 7

Otra diferencia entre configuraciones es cómo se crea el gradiente de presión, la fuerza impulsora, entre los dos lados de la membrana. En un MBR integrado se realiza un vacío en el permeado mediante aspiración a través de la membrana. En un MBR recirculado puede hacerse de la misma manera, o mediante impulsión a través de la membrana, que es lo más habitual (Hidalgo, 2006).

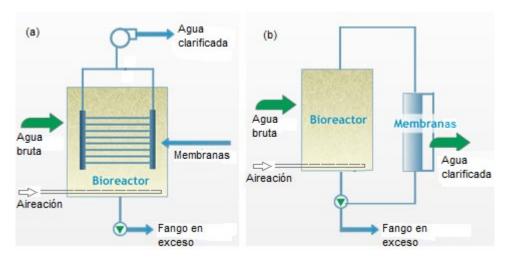


Figura 7. Configuraciones de proceso de MBR: a) MBR integrado b) MBR recirculado (Fuente: obtenido de https://www.gedar.com/residuales/tratamiento-biologico-aerobio/bioreactor-membrana-mbr.htm, 12 Febrero, 2020)

En el caso del MBR recirculado, el hecho de impulsar líquido a altas velocidades ayuda a controlar el ensuciamiento de la membrana. Además, la configuración permite un acceso más sencillo a las membranas para su mantenimiento y limpieza. Por el contrario, el sistema de membranas debe ser compatible con altas presiones (3-6 bar), lo cual aumenta los costes capitales.

Otra desventaja es el alto coste en energía que supone hacer circular el agua en esta configuración (Yoon, 2015). Algunos autores mencionan gastos energéticos de hasta 4 kWh/m³, lo cual no resulta apto para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, con los volúmenes tan grandes que se manejan.

En la configuración integrada, la ausencia de esta recirculación con altas presiones y flujos volumétricos se traduce en costes energéticos más bajos (Yang, Cicek, Ilg, 2006). Para mitigar el ensuciamiento de membranas en esta configuración se realizan limpiezas por aireación (Yoon, 2015).

En la Tabla 4 se muestra una breve comparativa en base a diversos parámetros entre la configuración de membrana sumergida o membrana externa:

Tabla 4. Comparación general entre MBRs de membrana sumergida/integrada y de membrana externa (Fuente: Yoon, 2015)

|                                               | Unidad                            | MBR integrado               | MBR recirculado                  |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Configuración típica<br>de membranas          | -                                 | Fibra hueca<br>Lámina plana | Tubular<br>Bastidor de membranas |
| Modo de operación                             |                                   | Flujo cruzado               | Flujo cruzado                    |
| Presión de operación                          | kPa                               | 5-30                        | 300-600                          |
| Flux sostenible                               | $\frac{l}{m^2 \cdot h}$ (m/dia)   | 15-35 (0,36-0,84)           | 50-100 (1,2-2,4)                 |
| Permeabilidad <sup>a</sup>                    | $\frac{l}{m^2 \cdot h \cdot kPa}$ | 0,5-5                       | 0,07-0,3                         |
| Ratio de reciclaje                            | m³ alimento<br>m³ permeado        | -                           | 25-75                            |
| Velocidad superficial                         | m/s                               | 0,2-0,3                     | 2-6                              |
| Demanda específica<br>de aire                 | $\frac{m^3  aire}{m^3  permeado}$ | 7-30                        | -                                |
| Demanda específica<br>de energía <sup>b</sup> | $\frac{kWh}{m^3 \ permeado}$      | 0,1-0,5                     | 4-12                             |
| Costes capitales                              |                                   | Altos                       | Bajos                            |
| Costes de operación                           |                                   | Вајо                        | Alto                             |
| Limpieza                                      |                                   | Difícil                     | Sencilla                         |
| Potencial de emisión<br>de olores/COVs        |                                   | Alto                        | Bajo                             |
| Densidad de<br>empaquetado                    |                                   | Bajo                        | Alto                             |

a) Permeabilidad en condiciones de operación

Al igual que en otros procesos de membranas, una de las problemáticas más importantes de los MBR es el ensuciamiento (fouling). El ensuciamiento de la membrana reduce la productividad del proceso,

b) Demanda específica de energía incluyendo energía para succión del permeado pero excluyendo aireación biológica

c) Incluyendo módulo/carcasa pero no costes de instalación

incrementa el gasto energético al tener que introducir aire para la limpieza superficial del filtro (air scouring) y requiere de frecuentes limpiezas para restablecer la permeabilidad, lo cual reduce la vida útil de la membrana y se traduce en mayores costes (Krzeminski, Leverette, Malamis y Katsou, 2017). La relevancia de esta problemática es tal que "fouling" es la palabra clave asociada a MBRs más usada en artículos de investigación (Meng et al., 2017).

La combinación del proceso biológico junto con la filtración asegura una eliminación más eficiente de materia orgánica, fósforo y nitrógeno que los tratamientos biológicos convencionales. No obstante, en cuanto a eliminación de CE, la literatura no muestra una ventaja significativa de los MBR frente a un tratamiento tradicional de fangos activos para condiciones de trabajo similares (Krzeminski *et al.*, 2017).

La ventaja de poder operar con un tiempo de retención alto para promover la biodegradación de compuestos muy persistentes suele compensarse con los costes de operación asociados al tener que introducir más oxígeno para la biomasa, aunque los MBR son capaces de eliminar un amplio espectro de microcontaminantes orgánicos, incluyendo algunos resistentes al proceso de fangos activos (Krzeminski *et al.*, 2017).

Una de las mejoras propuestas por algunos autores para mejorar la eliminación de contaminantes orgánicos por parte del proceso de MBR es un proceso híbrido, añadiendo aditivos adsorbentes al tanque de aireación de fangos activos (Serrano, Suárez, Lema y Omil, 2011). En el artículo de Krzeminski *et al.* se menciona el uso de carbón activo, tanto granular (GAC) como en polvo (PAC) como práctica habitual para la reducción del ensuciamiento de las membranas, o para adsorción de microcontaminantes orgánicos como pesticidas o compuestos olorosos (Serrano *et al.*, 2011).

La combinación de carbón activo con un MBR permite eliminar fármacos microcontaminantes que resultan en principio difíciles de eliminar solamente mediante MBR, tales como carbamazepina o diclofenaco (Li, Cabassud y Guigui, 2014).

Un estudio de Serrano, Lema y Omil (2010) muestra que la adición de GAC en una concentración de 0.5 - 1 g/l directamente al tanque de aireación de un reactor de fangos activos mejoró la eliminación de PPCPs persistentes como carbamazepina, diazepam o diclofenaco.

En otro estudio, una dosis de PAC de 1 g/l mejoró la eficiencia de eliminación de sulfametoxazol y carbamazepina de 64% a 82% y de 20% a 92% respectivamente (Li, Hai y Ngiem, 2011). El estudio de Li, Cabassud y Guigui recopila algunos resultados de eliminación de compuestos farmacológicos mediante sistemas híbridos de MBR y carbón activo (Tabla 5).

Tabla 5. Eliminación de microcontaminantes farmacológicos en procesos de MBR (Fuente: Li, Cabassud y Guigui, 2014)

| Compuesto             | Eficiencia de eliminación<br>MBR-PAC (%) | Eficiencia de eliminación<br>MBR-GAC (%) |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Analgésicos           |                                          |                                          |
| Ibuprofeno            | >95                                      | >98                                      |
| Diclofenaco           | >93                                      | >98                                      |
| Naproxeno             | >95                                      | >98                                      |
| Ketoprofeno           | >95                                      | >98                                      |
| Reguladores lipídicos | 3                                        |                                          |
| Bezafibrato           | n.a.                                     | n.a.                                     |
| Gemfibrozil           | >95                                      | >98                                      |
| Antiepilépticos       |                                          |                                          |
| Carbamazepina         | >92                                      | >98                                      |
| Antibióticos          |                                          |                                          |
| Eritromicina          | >97                                      | n.a.                                     |
| Trimetoprima          | >97                                      | n.a.                                     |
| Sulfametoxazol        | 82                                       | n.a.                                     |

El artículo de Serrano *et al.* de 2011 indica que la ecología microbiana presente tras la adición de PAC muestra una mayor abundancia de bacterias nitrificantes, sugiriendo que tal situación puede contribuir a la degradación de microcontaminantes farmacológicos. También se menciona que la biomasa desarrollada en esa situación se asentaba mejor debido a una menor compresibilidad de los flóculos de biomasa y a un menor contenido de sustancias poliméricas extracelulares, y que la torta formada se podía retirar más fácilmente mediante limpieza física, reduciendo por tanto el ensuciamiento de las membranas.

Como desventaja, el carbón activo añadido termina por saturarse al cabo del tiempo, bien sea por los contaminantes presentes, la biomasa o los microbios que también compiten por adsorberse sobre el material, por lo que se requerirá regenerar o reemplazar el carbón activo con periodicidad para mantener la eficiencia de eliminación de los compuestos farmacológicos presentes. Esta saturación será evidente al detectar mayores concentraciones de los contaminantes en el efluente.

### 3.6. MODELOS DE ENSUCIAMIENTO

El ensuciamiento de la membrana consiste en la acumulación de material en la superficie y/o el interior de la membrana, y es el principal inconveniente que presentan estos procesos (Pérez, 2017).

El ensuciamiento de las membranas se traduce en un descenso del flux de permeado, reduciendo la productividad de la planta, y un aumento de los costes económicos, tanto por unos costes de operación superiores (por implementar presiones mayores para mantener el rendimiento) como por los costes de mantenimiento asociados (Soler, Tora, Vincent, Mendoza y Martínez, 2014).

Además del fenómeno de ensuciamiento como tal, durante la UF se produce una acumulación de moléculas de soluto de la corriente alimento en la capa límite, la zona cercana a la superficie de la membrana, lo que se conoce como polarización por concentración (Figura 8)(Corbatón, Álvarez y Vincent, 2015). Se forma un perfil de concentración, que disminuye el flujo de permeado, pudiéndose producir además precipitación de sales o adherencia microbiana en la superficie de la membrana (Pérez, 2017).

El fenómeno se debe a limitaciones características del proceso de transferencia de materia (Corbatón *et al.*, 2015).

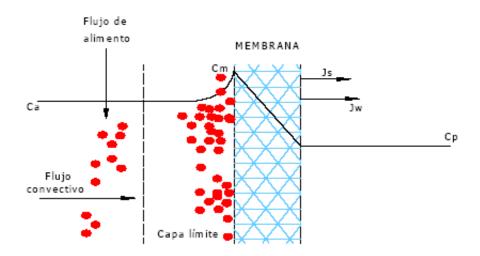


Figura 8. Esquema del fenómeno de polarización por concentración (Fuente: https://odont.info/clasificacin-general-de-las-operaciones-de-membrana.html)

El ensuciamiento de la membrana puede producirse por diferentes mecanismos (Wang y Tarabara, 2008) (Figura 9):

- Bloqueo completo. Se asume que cada partícula que alcanza la membrana bloquea uno de sus poros, sin sobreponerse a otras partículas.
- Bloqueo estándar o constricción de poro. Las partículas se depositan dentro de los poros, y el volumen de éstos se reduce en proporción al volumen de partículas depositadas.
- Formación de torta. Se asume que no se bloquean poros al ser la membrana lo suficientemente densa, o porque no hay poros que bloquear al estar ya ocupados por otras partículas.
- Bloqueo intermedio. Algunas partículas se depositan, como en la situación de torta, y otras tapan poros, como en bloqueo completo.

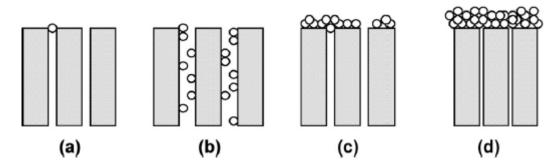


Figura 9. Mecanismos de ensuciamiento de membranas. (a) Bloqueo completo, (b) bloqueo estándar, (c) Bloqueo intermedio y (d) formación de torta (Fuente: Wang y Tarabara, 2008)

Dadas las consecuencias negativas del ensuciamiento, resulta necesario determinar las condiciones de operación que permiten minimizarlo, además de predecir como descenderá la densidad de flujo de permeado (Corbatón *et al.*, 2015).

Para la predicción del ensuciamiento de la membrana, diferentes autores han adaptado y/o desarrollado modelos matemáticos basados tanto en las condiciones experimentales del proceso como en parámetros teóricos.

Los modelos empíricos poseen la ventaja de ser muy precisos a la hora de predecir datos experimentales, pero no explican los mecanismos por los que se produce el ensuciamiento y sus parámetros carecen de sentido físico (Soler *et al.*, 2014). Estos modelos serían las ecuaciones obtenidas mediante análisis de regresión (Baranyi, Ross, McMeekin y Roberts, 1996).

Por otra parte, los modelos puramente teóricos explican los fenómenos de ensuciamiento y sus mecanismos, a costa de una menor precisión al no considerar la totalidad de las condiciones experimentales (Corbatón *et al.*, 2015).

Los modelos semi-empíricos son los que más se emplean en la práctica. A partir de simplificaciones de las leyes científicas y considerando ciertos parámetros con significado físico pueden predecir con alta precisión los datos experimentales a la vez que describen los mecanismos de ensuciamiento que suceden (Vincent, Álvarez, Lora y Bergantiños, 2009).

Algunos de estos modelos semi-empíricos son:

#### 3.6.1. Modelos de Hermia

Los modelos semi-empíricos desarrollados por Hermia en 1982 son los que más se emplean para el ajuste de datos experimentales de procesos de UF y explicación de los mecanismos de ensuciamiento (Vincent *et al.*, 2009).

Estos modelos consideran cuatro mecanismos principales de ensuciamiento, que son los que se han explicado previamente: bloqueo intermedio, bloqueo completo, bloqueo estándar y formación de torta.

La ecuación fundamental del modelo a partir del cual se derivan las ecuaciones para cada mecanismo es:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \tag{Ec 1}$$

Donde "k" representa una constante y "n" el índice de bloqueo, que puede tomar como valores 2 (bloqueo completo), 1,5 (bloqueo estándar), 1 (bloqueo intermedio) o 0 (formación de torta). Esta ecuación es la que se emplea para filtración convencional ("dead-end"), existiendo una versión adaptada para filtración tangencial ("crossflow"). Las ecuaciones adaptadas y linealizadas para cada mecanismo empleando el flujo de volumen (flux)en función del tiempo serían las siguientes (Tabla 6 y Tabla 7):

Tabla 6. Ecuaciones del modelo de Hermia linealizadas para flujo convencional (dead-end) (Fuente: Said et al., 2014)

| Mecanismo (n)            | Ecuación lineal                                           |         |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------|
| Bloqueo completo (n=2)   | $\ln J = \ln J_0 - k_c \cdot t$                           | (Ec.2)  |
| Bloqueo estándar (n=1,5) | $\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_s \cdot t$ | (Ec.3)  |
| Bloqueo intermedio (n=1) | $\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_i \cdot t$               | (Ec. 4) |
| Formación de torta (n=0) | $\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_{cf} \cdot t$        | (Ec. 5) |

Tabla 7. Ecuaciones del modelo de Hermia linealizadas para flujo cruzado (cross-flow) (Fuente: Corbatón Báguena et al., 2016)

| Mecanismo (n)             | Ecuación                                                                                                                                                                                              |          |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Bloqueo<br>completo (n=2) | $J_P = J_{PSS} + (J_0 - J_{PSS}) \cdot e^{-K_C \cdot J_0 \cdot t}$                                                                                                                                    | (Ec. 6)  |
| Bloqueo<br>intermedio     | $J_P = \frac{J_0 \cdot J_{PSS} \cdot e^{K_i \cdot J_{PSS} \cdot t}}{J_{PSS} + J_0 \cdot (e^{K_i \cdot J_{PSS} \cdot t} - 1)}$                                                                         | (Ec. 7)  |
| (n=1)                     | $K_c = K_i = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_m \cdot X_m}{\rho_s \cdot a_p \cdot \psi}$                                                                                                                  | (Ec.8)   |
| Bloqueo                   | $J_P = \frac{J_0}{\left(J_0 + J_0^{0.5} \cdot K_S \cdot t\right)^2}$                                                                                                                                  | (Ec. 9)  |
| estándar (n=1,5)          | $K_S = 2 \cdot \frac{K_B}{A_0} \cdot A \cdot J_0^{0.5}$                                                                                                                                               | (Ec.10)  |
| Formación de              | $t = \frac{1}{K_{gl} \cdot J_{PSS}^2} \cdot \ln \left[ \left( \frac{J_P}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{PSS}}{J_P - J_{PSS}} \right) - J_{PSS} \cdot \left( \frac{1}{J_P} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$ | (Ec. 11) |
| capa gel (n=0)            | $K_{gl} = \frac{a \cdot K_G}{J_0 \cdot R_m}$                                                                                                                                                          | (Ec.12)  |

K<sub>C</sub>, K<sub>I</sub>, K<sub>S</sub> y K<sub>gl</sub>: coeficientes fenomenológicos para cada mecanismo

ρ<sub>m</sub> y ρ<sub>s</sub>: densidad de la solución alimento y del soluto, respectivamente

X<sub>m</sub>: fracción másica en la superficie de la membrana

a<sub>p</sub>: radio de molécula

ψ: factor de forma del soluto

A<sub>0</sub>: área porosa de la membrana

A: área de la membrana

K<sub>B</sub> y K<sub>G</sub>: reducción de área transversal en los poros de la membrana y en la capa gel, respectivamente, por unidad de volumen permeado total

R<sub>m</sub>: resistencia hidráulica original de la membrana

a: resistencia específica de la capa gel

A pesar de la precisión que puedan tener, los modelos de Hermia en principio no consideran interacciones que puedan ocurrir entre diferentes mecanismos. Algunos autores consideran que la

evolución de la densidad del flujo se divide en etapas, cada una dominada por un mecanismo diferente (Corbatón *et al.*, 2015).

En primer lugar, ocurre un descenso pronunciado de la densidad de flujo debido a la polarización por concentración, seguido de una etapa de descenso más gradual producida por el bloqueo y/o taponamiento de los poros, además de la aparición de una torta sobre la superficie de la membrana. Por último, la torta formada previamente aumenta de espesor, alcanzándose un estado estacionario (Corbatón *et al.*, 2015).

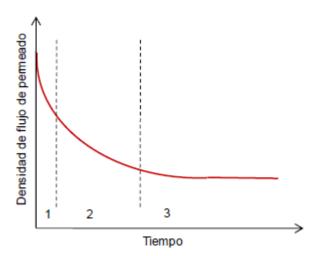


Figura 10. Evolución con el tiempo de la densidad de flujo de permeado (Fuente: Corbatón et al., 2015)

#### 3.6.2. Modelos de resistencias en serie

Se basan en la ley de Darcy, según la cual, la densidad de flujo de permeado es inversamente proporcional a la resistencia total al paso de fluido a través de la membrana. Según la membrana va colapsándose durante la filtración, la resistencia total al paso de fluido se puede expresar como la suma de la resistencia intrínseca a la membrana y de las resistencias asociadas a cada uno de los fenómenos de ensuciamiento que tienen lugar (Corbatón *et al.*, 2015).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_a + R_g)} \tag{Ec.13}$$

 $\Delta P$  es la presión transmembranal,  $\mu$  es la viscosidad de la solución alimento y la suma de Rm, Ra y Rg es la resistencia hidráulica total. Rm es la resistencia de la membrana, Ra es la resistencia debida la adsorción sobre la superficie y poros de la membrana además de la asociada a la polarización por concentración, y Rg es la resistencia asociada a la torta sobre la membrana.

#### 3.6.3. Modelos combinados

Tal y como se ha mencionado, la variación del flujo de permeado de la membrana no suele ser resultado de la acción de un único mecanismo, sino el efecto combinado de varios de ellos.

Las ecuaciones de modelos combinados para una situación de filtración con flujo convencional serían las siguientes (Tabla 7):

Tabla 7. Ecuaciones de modelos de Hermia combinados para identificación de mecanismos de ensuciamiento predominantes (Fuente: Heidari, Amirinejad y Jahanairian, 2018)

| Modelos<br>combinados                                   | Ecuaciones                                                                                                                                     | Parámetros<br>y unidades        |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Formación de torta<br>con bloqueo<br>completo (CFCBM)   | $V = \frac{J_0}{K_b} \left( 1 - \exp\left( -\frac{K_b}{K_c J_0^2} \left( \sqrt{1 + 2K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) \right) $ (Ec.14)         | $K_c [s m^{-2}]$ $K_b [s^{-1}]$ |
| Formación de torta<br>con bloqueo<br>intermedio (CFIBM) | $V = \frac{1}{K_i} ln \left( 1 + \frac{K_i}{K_c J_0} \left( \sqrt{1 + 2K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) $ (Ec. 15)                             | $K_c [s m^{-2}]$ $K_i [m^{-1}]$ |
|                                                         | $V = \frac{2}{K_S} \left( \beta \cos \left( \frac{2\pi}{3} - \frac{1}{3} \arccos \left( \alpha \right) \right) + \frac{1}{3} \right) $ (Ec.16) |                                 |
| Formación de torta<br>con bloqueo<br>estándar (CFSBM)   | $\alpha = \frac{8}{27\beta^3} + \frac{4K_S}{3\beta^3 K_c J_0} - \frac{4K_S^2 t}{3\beta^3 K_c} $ (Ec.17)                                        | $K_c [s m^{-2}]$ $K_s [m^{-1}]$ |
|                                                         | $\beta = \sqrt{\frac{4}{9} + \frac{4K_S}{3K_c J_0} + \frac{2K_S^2 t}{3K_c}} $ (Ec. 18)                                                         |                                 |

Estos modelos consideran que el ensuciamiento de la membrana se produce por la acción simultánea de varios mecanismos.

# 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se llevó a cabo un estudio experimental en una planta piloto de tratamiento de agua mediante MBR para estudiar posteriormente el ensuciamiento de las membranas empleadas y analizar las muestras de agua antes y después del tratamiento con tal de comprobar la efectividad del tratamiento en cuanto a la eliminación de CE, todo ello con el fin de diseñar una potencial instalación que permita tratar las aguas residuales de un hospital provincial.

#### 4.1. SELECCIÓN DE CONTAMINANTES FARMACOLÓGICOS

Se han escogido tres PPCP para las pruebas experimentales. Los productos escogidos han sido ibuprofeno (IBU), acetaminofén (ACT) y cafeína (CAF), debido a su alto volumen de consumo, y por tanto a una mayor probabilidad de estar presentes en aguas residuales. De acuerdo con datos de la Federación Española de Farmacéuticos, el acetaminofén tuvo un volumen de ventas de 20,7 millones de unidades en 2018, mientras que el ibuprofeno fue de 7 millones de unidades (El País, 2019).

La cafeína se encuentra presente en numerosas bebidas y productos alimenticios, como cafés, tés, refrescos, en postres, etc. El consumo medio global de cafeína en alimentos y bebidas se sitúa en unos 70 mg diarios por persona (Buerge, Poiger, Müller y Buser, 2003), pero atendiendo al consumo por países las diferencias son significativas.

A modo de ejemplo, 390 mg/día por persona en Dinamarca, 407 mg/día en Suecia, 288 mg/día en Suiza, 400 mg/día en Noruega, en general cifras altas para los países considerados "desarrollados", mientras que se observan consumos menores para países en vías de desarrollo o del 3er mundo, incluso en los que son grandes productores de café y derivados: 40 mg/día por persona en Brasil, 136 mg/día en Colombia o 221 mg/día en Nicaragua (Fredholm, Bättig, Holmén, Nehlig y Zvartau, 1999).

La cafeína, aparte de en bebidas y alimentos, también se presenta en compuestos farmacológicos. Sirve para potenciar el efecto de algunos analgésicos y como diurético, además de estimulante cardiaco, cerebral y respiratorio (Buerge *et al.*, 2003).

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de los productos farmacéuticos empleados (Fuente: Sigma-Aldrich)

|                     | Ibuprofeno                                       | Acetaminofén                       | Cafeína           |
|---------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| Fórmula molecular   | ººC <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | $C_8H_9NO_2$                       | $C_8H_{10}N_4O_2$ |
| Peso molecular      | 206,28                                           | 151,17                             | 194,19            |
| Punto de fusión     | 75 – 78 °C                                       | 169 – 171 °C                       | 234 – 239 °C      |
| Solubilidad         | Etanol y cloroformo                              | oroformo Agua, etanol y<br>acetona |                   |
| Valor pH            | 4,5 – 6,5                                        | 5,3 – 6,5                          | 5,5 – 7           |
| pKa                 | 4,91                                             | 9,38                               | 14                |
| Log K <sub>ow</sub> | 3,97                                             | 0,46                               | -0,07             |

Figura 11. Molécula de cafeína

Figura 12. Molécula de ibuprofeno

Figura 13. Molécula de acetaminofén

#### 4.2. VARIABLES EXPERIMENTALES

Las variables controlables, o factores, son en este caso la presencia de carbón activo en el reactor biológico, el tamaño de poro o MWCO (Molecular Weight Cut-Off) de la membrana de ultrafiltración, y por último la concentración de fármacos presente en el agua residual empleada como alimento.

La presencia de carbón activo es un factor cualitativo al no ser cuantificable (presencia o ausencia de carbón activo), mientras que el tamaño de poro de la membrana o la concentración de fármacos son factores cuantitativos.

Las variables respuesta a estudiar son dos: índice de rechazo y densidad de flujo de permeado.

También se estudiarán tras concluir los ensayos el pH, conductividad, demanda química de oxígeno (DQO) y turbidez de las muestras de permeado, rechazo y el agua sobrenadante de los SBR empleada en el proceso de UF.

Los tamaños medios de poro de membrana a evaluar fueron, de más cerrada a más abierta: 10, 30, 100 y 250 kDa.

Las concentraciones de fármacos en el agua residual a tratar fueron de 2 mg/l en un caso (SBR1) y 4 mg/l en otro (SBR2).

| Tamaño de poro de _<br>membrana (kDa) | SB         | R1         | SBR2       |            |  |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|--|
|                                       | Con carbón | Sin carbón | Con carbón | Sin carbón |  |
| 250                                   | SBR1cc250  | SBR1sc250  | SBR2cc250  | SBR2sc250  |  |
| 100                                   | SBR1cc100  | SBR1sc100  | SBR2cc100  | SBR2sc100  |  |
| 30                                    | SBR1cc30   | SBR1sc30   | SBR2cc30   | SBR2sc30   |  |
| 10                                    | SBR1cc10   | SBR1sc10   | SBR2cc10   | SBR2sc10   |  |

Tabla 9. Combinaciones de ensayos según parámetros a evaluar

El índice de rechazo se determina mediante la ecuación (1), a partir de la concentración de fármaco en las muestras de alimento y de permeado:

$$Rechazo = 1 - \frac{C_{permeado}}{C_{alimento}}$$
 (Ec. 19)

Los valores de las concentraciones de fármaco en las corrientes de proceso se determinaron mediante análisis de cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS) en el Laboratorio de Nutrición y Bromatología en la Facultad de Farmacia de la Universitat de València.

Los demás parámetros se determinaron de forma experimental en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

## 4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los diferentes procesos de los que consta el apartado experimental del presente TFM.

## 4.3.1. Planta piloto

Todo el proceso experimental se llevó a cabo en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.

La Figura 14 muestra el diagrama de flujo de la planta empleada. Se observa el depósito de alimento, seguido de una bomba peristáltica programada según los tiempos de los ciclos del proceso que impulsa el alimento al reactor biológico. Posteriormente, el sobrenadante es impulsado al interior del módulo de UF donde se sitúa la membrana ensayada.

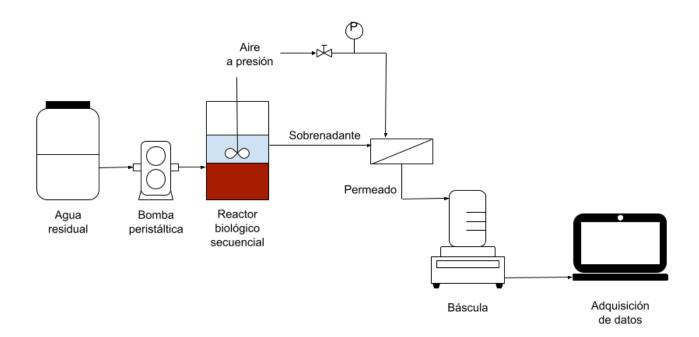


Figura 14. Diagrama de flujo de la planta piloto de MBR

En las Figuras 15, Figura 16 y Figura 17 pueden verse las fotografías de los equipos empleados para el desarrollo de la parte experimental del trabajo.



Figura 15. Reactor biológico secuencial

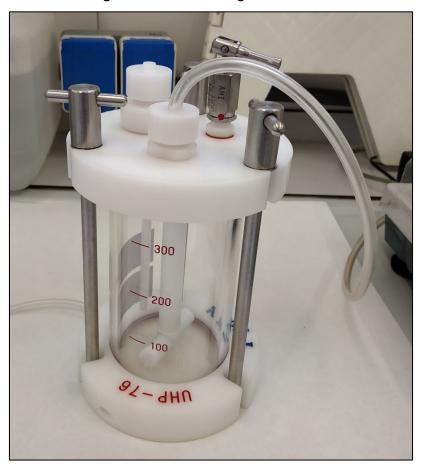


Figura 16. Módulo de ultrafiltración UHP-76



Figura 17. Montaje del módulo de membranas de ultrafiltración y balanza analítica

# 4.3.2. Material y reactivos

El montaje experimental empleado consta de los siguientes materiales y componentes:

- 4 garrafas de PE de alta densidad de 25l TOVSI con graduación manual.
- 4 agitadores de varilla Heidolph RZR-1.
- 4 tanques de metacrilato (fabricación propia del DIQN).
- 4 bombas peristálticas de caudal variable DINKO 21-V.
- 2 temporizadores programados para controlar los tiempos de las distintas fases.

El montaje experimental de la planta de ultrafiltración consta de:

- Celda agitada UHP 76 para membrana de ultrafiltración (Advantec MFS).
- Membranas de ultrafiltración de polietersulfona y fluoruro de polivinilideno (Orelis Environnement, Synder Filtration).

- Agitador magnético AGIMATIC-N (JP Selecta).
- Balanza analítica de precisión KERN PKT 4200-2.
- Manómetro MIT3D22B33 (Bourdon).
- Válvula de regulación de aire (Bourdon).
- Ordenador portátil con el software Balance Connection 4.0 de KERN.

# Para el análisis posterior de muestras también se emplearon:

- Matraces aforados de 250 ml (Pirex).
- Cartuchos de extracción en fase sólida Strata X 33 μm, 200 mg/ 6 ml (Phenomenex)
- Equipo de filtración a vacío.
- Concentrador de muestras SBHCONC/1 y calentador de bloque SBH130D/3 (Cole Palmer-Stuart).
- Máquina de ultrasonidos Elmasonic P (Elma).
- Filtros de jeringa de politetrafluoroetileno de 0,22 μm (Análisis Vínicos).
- Filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm AC04547BL (Hahnemühle).
- Conductímetro CRISON GLP 31+.
- Medidor de pH CRISON GLP 21+.
- Turbidímetro DINKO D-112.
- Termorreactor TR-300 (Merck-KGaA).
- Fotómetro medidor DQO (Hanna Instruments).
- Reactivos empleados:
- Cafeína (PANREAC).
- Ibuprofeno (CINFA).
- Acetaminofén (KERN-PHARMA).
- Metanol (SIGMA-ALDRICH).
- Reactivos DQO (Merck KGaA).
- Fosfato dipotásico (PANREAC).
- Peptona (PANREAC).
- Extracto de carne (PANREAC).

## 4.3.3. Metodología SBR

Se pusieron en marcha 4 SBR con el objetivo de estudiar la eliminación de los tres compuestos farmacéuticos presentes en el agua que simula un agua residual urbana. Estos tres compuestos, tal y como se ha mencionado previamente, son cafeína (CAF), acetaminofén (ACE) e ibuprofeno (IBU).

Dos de los reactores (SBR-1 y SBR-1\_CA) operaron con una concentración de 2 mg/l de cada uno de los fármacos en estudio, y los otros dos (SBR-2 y SBR-2\_CA) con 4 mg/l de compuestos.

Por otro lado, a los dos reactores marcados como SBR-1\_CA y SBR-2\_CA se les añadió carbón activo granular (GAC) en el interior del SBR, manteniendo una concentración durante todo el ensayo de 1,5 g por cada litro de licor de mezcla (LM). Este volumen de LM fue de 6 L para los cuatro reactores. Esta concentración de carbón activo se determinó como la más adecuada en ensayos de jarras con aguas residuales de características similares (Quílez, Iborra, Ferrer, 2019).

Los cuatro SBR operaron con un tiempo de retención hidráulico de 24 horas, una carga másica de 0,34 kg DQO/kg SSLM·d y una concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) de 2,5 g/L.

Para obtener esta carga másica con estos SSLM se preparó un agua residual simulada a base de peptona y extracto de carne, como fuente de nitrógeno y materia orgánica, y K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, como fuente de fósforo. Las cantidades usadas fueron 370 mg/L de peptona, la misma cantidad de extracto de carne y 46 mg/L de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, para obtener una DQO de 825 mg/L y una relación DQO, nitrógeno y fósforo (DQO:N:P) de 100:5:1.

## 4.3.4. Ensayos de permeabilidad

Se mide la permeabilidad de cada membrana para determinar sus coeficientes de permeabilidad al agua (K). Estos coeficientes se tomarán como referencia para las medidas posteriores de permeabilidad y de esa forma poder comprobar el ensuciamiento que ha tenido lugar en cada membrana.

El procedimiento consiste en ir aumentando de forma progresiva la fuerza impulsora (presión transmembranal, PTM) de forma que representando el flux de permeado en función de la PTM se obtendría una relación lineal que pasará por el origen de coordenadas. En caso de que hubiese sólidos en suspensión esta relación puede que no sea lineal, motivo por el que se emplea agua desionizada en este punto del experimento.

Se toman valores de flux para cinco TMP: 0'5, 1, 2, 3 y 4 bares.

Una vez montado el módulo de membranas, se abre la llave de paso del conducto de permeado. Se abre la llave de paso del aire a presión que actúa como fuerza impulsora y se regula la llave hasta que el manómetro indique 0'5 bar. Una vez se observe que empieza a salir agua por el conducto de permeado (puede tardar un poco, pues primero se ha de desalojar el aire del conducto) se pone en funcionamiento el software Balance Connection 4.0 (Kern), de modo que automáticamente se obtienen valores de la masa de permeado a intervalos de tiempo determinados. Los datos se recogen

en una hoja de Excel, donde se han realizado los cálculos de forma que el flux de permeado se calcule automáticamente al anotar la masa de permeado.

Progresivamente se va aumentando la presión. Una vez se tienen todos los datos, se toma como valor de flux de permeado para cada TMP una media de los últimos 5 datos de flux. La pendiente de la recta de flux frente a TMP es el valor de permeabilidad inicial (L/m²·h·bar).

Multiplicando la permeabilidad por la presión a la que se realizan los ensayos se obtiene el que sería el mayor flux teórico alcanzable con la membrana a esa presión de trabajo, ya que irán depositándose sustancias en la superficie de la membrana, ensuciándola y obstruyéndola, obteniéndose un menor flux de permeado.

## 4.3.5. Ensayos a presión constante

Se realizan los ensayos con el agua sobrenadante de los diferentes SBR a una presión constante de 4 bares. El procedimiento es similar al de los ensayos de permeabilidad, pero abriendo la llave de paso del aire a presión directamente hasta tener 4 bares.

El módulo de ultrafiltración admite hasta 300 ml de muestra, por lo que se emplea esa cantidad en cada tanda, realizando varias tandas de filtración. La proporción de cantidad de permeado recogido comparado con el rechazo es cinco veces la cantidad de rechazo, es decir, que, de los 300 ml empleados, se recogerían 250 de permeado y 50 de rechazo.

Se realizan estos ensayos para los cuatro tamaños de membrana considerados (10, 30, 100 y 250 kDa) y las 4 diferentes aguas residuales (SBR1, SBR1\_CA, SBR2 y SBR2\_CA).

#### 4.3.6. Caracterización del agua residual

Una vez se tienen los permeados y rechazos correspondientes a cada combinación de agua residual y membrana, se analizan varios parámetros. También se analiza el agua alimento de la ultrafiltración (sobrenadante de los SBR) para así evaluar la eficiencia del proceso.

El agua que se destina para análisis cromatográficos se filtra previamente empleando filtros de 0,45 µm y se guarda en matraces. Se toman 250 ml para el permeado y 100 ml para el rechazo. Los analitos se aíslan mediante cartuchos de extracción en fase sólida (200 mg/ 6 ml) que han sido preacondicionados con 5 ml de agua ultrapura y 5 ml de metanol. Las muestras se hacen pasar a una velocidad moderada de 10 ml/min a través de los cartuchos, y estos se enjuagan luego con 5 ml de agua ultrapura y se secan a vacío durante 15 minutos. Los analitos retenidos se eluyen después con 6 ml de metanol.

Los tubos con el extracto se llevan después al concentrador de muestras, donde permanecen hasta que el líquido se haya evaporado. Después, se reconstituye el extracto con una cantidad determinada de metanol para concentrar la muestra, y se les da un baño de ultrasonidos. Por último, se filtra el extracto con filtros de jeringa de PTFE para poder inyectarlo en el HPLC-MS/MS.

El agua que no se ha destinado al análisis cromatográfico se evalúa por diferentes procesos para evaluar los siguientes parámetros relacionados con el grado de contaminación del agua residual:

- **pH.** Se analiza el pH de la muestra mediante pHmetro para comprobar la acidez o alcalinidad del agua de muestra.
- **Conductividad.** Medida mediante un conductímetro, indica la capacidad del agua de conducir una corriente eléctrica, y depende de la concentración de iones / materia inorgánica presentes en el agua.
- **Turbidez.** Empleando un turbidímetro se evalúa la turbidez, relacionada con la cantidad de materia coloidal presente en el agua de muestra.
- **DQO.** Demanda Química de Oxígeno, es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica presente en una muestra por medios químicos.

El pH, la conductividad y la turbidez requieren de una calibración previa del instrumento de medida con disoluciones patrón que dan una medida conocida. Tras la calibración, se mide el parámetro en la muestra de agua.

Para la medida de la DQO, se agita suavemente el tubo con los reactivos para la prueba de la DQO para que queden en suspensión, y después se pipetean 3 ml de la muestra de agua en cuestión. Cerrado el tubo, se vuelve a mover suavemente, y se calienta en el termostato a 148 °C durante 2 horas.

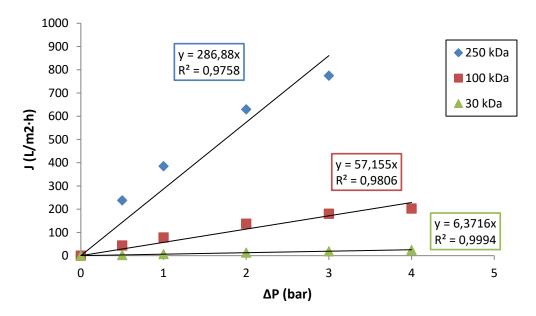
Pasado ese tiempo, se sacan los tubos de muestra y se dejan enfriar. Una vez a temperatura ambiente, se pueden introducir las muestras en el fotómetro. Además de los tubos con agua de muestra, conviene tener también un tubo al que se le haya introducido agua destilada, para que actúe como "blanco".

# 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### **5.1. COEFICIENTES DE PERMEABILIDAD**

Se realizan los ensayos de permeabilidad para cada una de las membranas y conocer así las características de densidad de flujo a través de cada membrana.

Los coeficientes de permeabilidad para cada membrana se muestran en la Gráfica 1. Se tomó la decisión de desestimar la membrana de 10 kDa para el agua residual a tratar, y finalmente también la membrana de 30 kDa, por los bajos valores de permeabilidad obtenidos al tratar el agua residual.



Gráfica 1. Coeficientes de permeabilidad para cada membrana

Tabla 10. Coeficientes de permeabilidad

|                                                                  | 250 kDa | 100 kDa | 30 kDa |
|------------------------------------------------------------------|---------|---------|--------|
| Coeficiente de permeabilidad $(\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar})$ | 286,88  | 57,155  | 6,372  |

## 5.2. ESTUDIO DEL ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

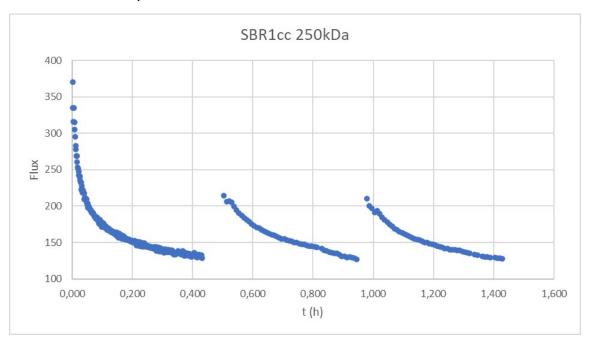
A través de la evolución temporal del flux de permeado se tratará de determinar qué clase de ensuciamiento sufren las membranas con el agua residual simulada.

En primer lugar, para atenuar el ruido de las medidas experimentales se emplea un método de suavizado, el filtro de media móvil, que emplea el valor de la medida y un número determinado de valores previos a dicha medida (en función del intervalo o ventana empleados) para devolver una media aritmética (Grenier, Meireles, Aimar y Carvin, 2008).

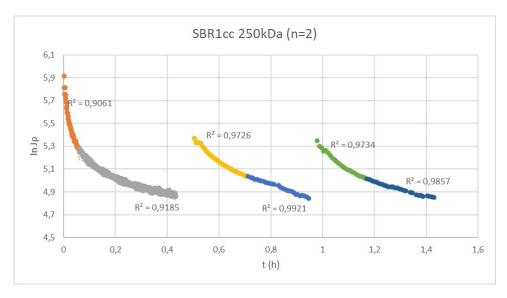
Para caracterizar los mecanismos de ensuciamiento se han empleado las ecuaciones de Hermia ajustadas para filtración de tipo convencional (Ecuaciones 2 a 5) ya que es el tipo de flujo que se produce en el módulo de membranas empleado.

Esta caracterización se realizó mediante Excel, ajustando en cada caso los datos experimentales a las ecuaciones lineales de cada mecanismo. La precisión del ajuste se comprobó a través del coeficiente de regresión R<sup>2</sup>.

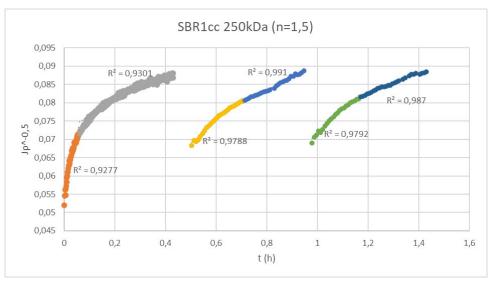
## SBR 1 con carbón activo, membrana de 250 kDa



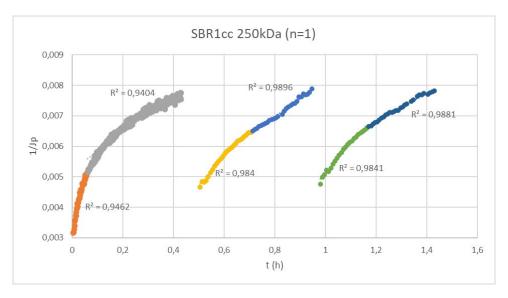
Gráfica 2. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR 1 con carbón activo y membrana de 250 kDa



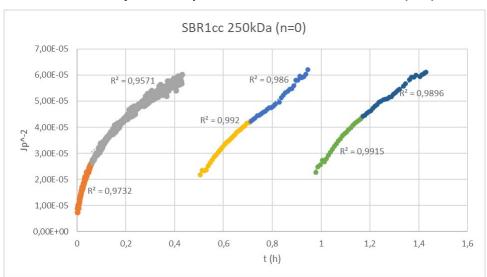
Gráfica 3. Ajuste a bloqueo completo SBR1 cc - 250 kDa (n=2)



Gráfica 4. Ajuste a bloqueo estándar SBR1 cc - 250 kDa (n=1,5)



Gráfica 5. Ajuste a bloqueo intermedio SBR1 cc - 250 kDa (n=1)



Gráfica 6. Ajuste a formación de torta SBR1 cc - 250 kDa (n=0)

Tabla 11. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR1 cc - 250 kDa

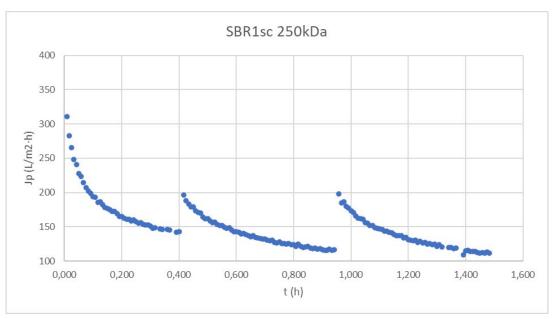
|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 | Tramo 3.1 | Tramo 3.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9061    | 0,9185    | 0,9726    | 0,9921    | 0,9734    | 0,9857    |
| Bloqueo estándar   | 0,9277    | 0,9301    | 0,9788    | 0,991     | 0,9792    | 0,987     |
| Bloqueo intermedio | 0,9462    | 0,9404    | 0,9840    | 0,9896    | 0,9841    | 0,9881    |
| Formación de torta | 0,9732    | 0,9571    | 0,992     | 0,986     | 0,9915    | 0,9896    |

Los resultados de la Tabla 11 muestran que para la mayor parte del proceso de filtrado del agua del SBR1 con carbón activo con la membrana de 250 kDa, el mecanismo que domina el ensuciamiento de la membrana es la formación de torta. Esta torta vendrá dada por la materia orgánica en suspensión del agua residual, ya que el peso molecular de los fármacos se encuentra muy por debajo de los tamaños de poro de membrana empleados en estos casos como para que hayan sido los responsables del bloqueo de la membrana.

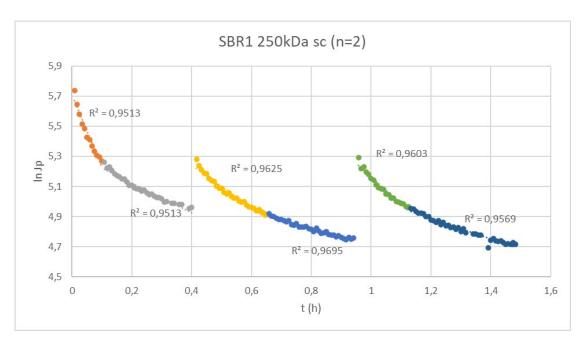
Como mencionan Sun *et al.* (2018) en su artículo, para procesos de ultrafiltración donde se está filtrando agua con materia orgánica disuelta, el tamaño de poros es mucho menor que la mayor parte de los contaminantes disueltos provenientes de la materia orgánica, de forma que el mecanismo de ensuciamiento por formación de torta suele ajustarse con bastante precisión a los datos.

Esta observación es compartida por Winans *et al.* (2015), al menos para una situación de filtración con flujo convencional. Para partículas mayores que los poros, a diferentes concentraciones se observa ensuciamiento por formación de torta, mientras que si hay presencia de partículas más pequeñas se observa obstrucción del poro por otros mecanismos, antes de acabar dando paso a la formación de torta.

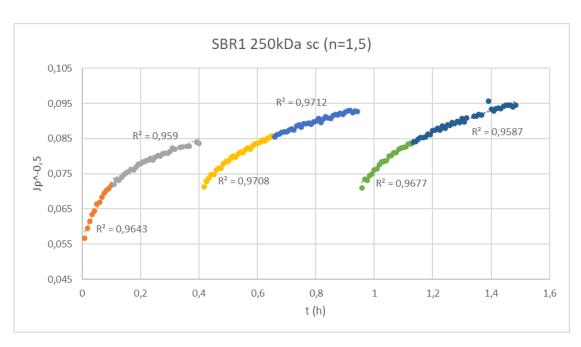
## SBR1 sin carbón activo, membrana de 250 kDa



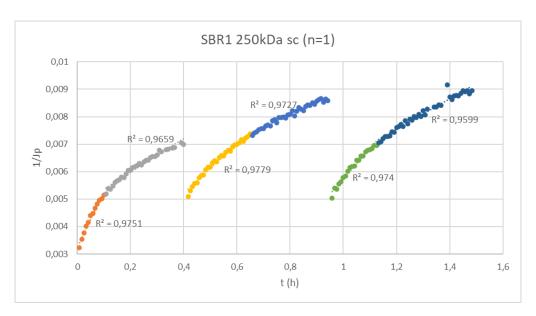
Gráfica 7. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR 1 sin carbón activo y membrana de 250 kDa



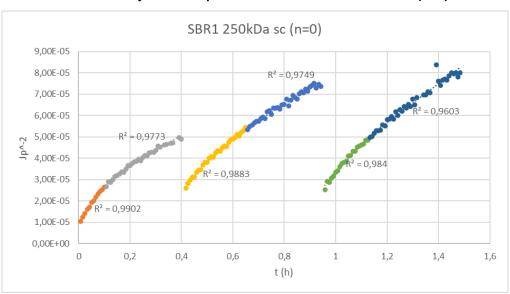
Gráfica 8. Ajuste a bloqueo completo SBR1 sc - 250 kDa (n=2)



Gráfica 9. Ajuste a bloqueo estándar SBR1 sc - 250 kDa (n=1,5)



Gráfica 10. Ajuste a bloqueo intermedio SBR1 sc - 250 kDa (n=1)



Gráfica 11. Ajuste a formación de torta SBR1 sc - 250 kDa (n=0)

Tabla 12. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR1 sc - 250 kDa

|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 | Tramo 3.1 | Tramo 3.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9513    | 0,9513    | 9,9625    | 0,9695    | 0,9603    | 0,9569    |
| Bloqueo estándar   | 0,9643    | 0,959     | 0,9708    | 0,9712    | 0,9677    | 0,9587    |
| Bloqueo intermedio | 0,9751    | 0,9659    | 0,9779    | 0,9727    | 0,9740    | 0,9599    |
| Formación de torta | 0,9902    | 0,9773    | 0,9883    | 0,9749    | 0,9840    | 0,9603    |

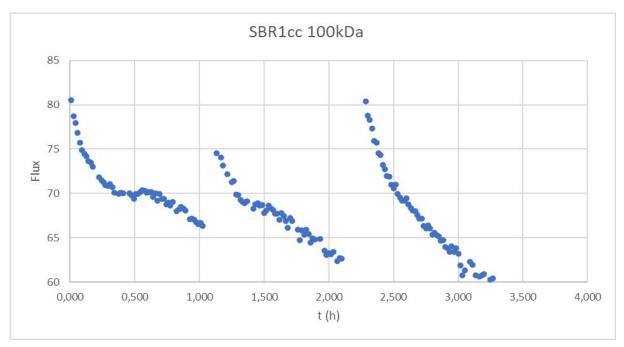
Para la membrana de 250 kDa y el agua del SBR1 sin carbón activo, los datos experimentales se ajustan con bastante precisión al mecanismo de ensuciamiento por formación de torta, según la Tabla 12

Es consecuente con el caso anterior, donde también la formación de torta resultaba ser el mecanismo predominante de ensuciamiento de la membrana.

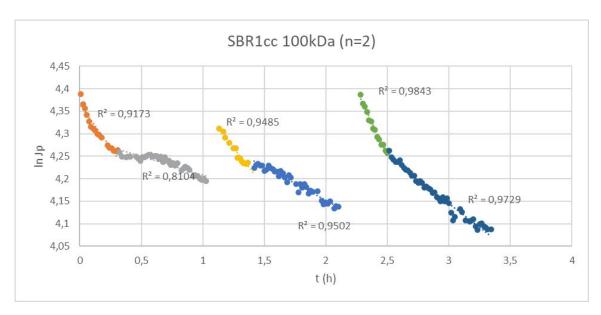
Se observa también en este caso que para la misma membrana y aguas de similares características (cambiando únicamente la presencia o ausencia de carbón activo) se alcanza el flujo estacionario prácticamente al mismo tiempo, pero con valores levemente superiores en el caso del agua con carbón activo añadido.

Una posible explicación es por la adición de carbón activo al licor de mezcla del MBR, que modifican la estructura de la torta, haciéndola más gruesa pero también menos compacta y más permeable (Loulergue *et al.*, 2014).

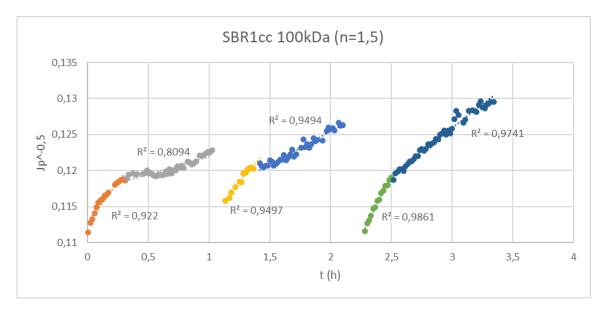
## SBR1 con carbón activo, membrana de 100 kDa



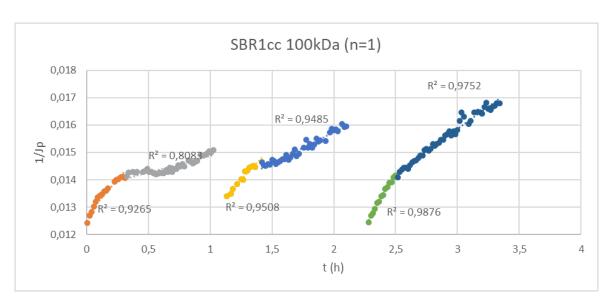
Gráfica 12. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR 1 con carbón activo y membrana de 100 kDa



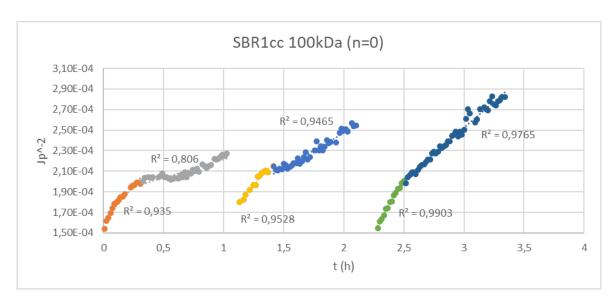
Gráfica 13. Ajuste a bloqueo completo SBR1 cc - 100 kDa (n=2)



Gráfica 14. Ajuste a bloqueo estándar SBR1 cc – 100 kDa (n=1,5)



Gráfica 15. Ajuste a bloqueo intermedio SBR1 cc - 100 kDa (n=1)



Gráfica 16. Ajuste a formación de torta SBR1 cc - 100 kDa (n=0)

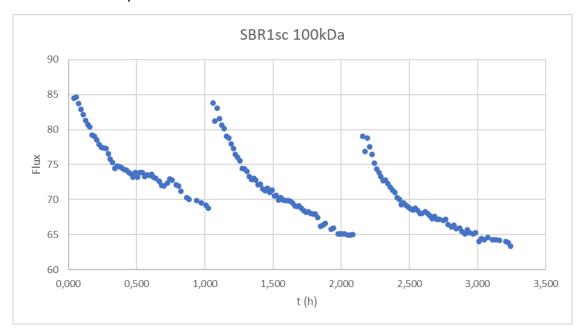
Tabla 13. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR1 cc - 100 kDa

|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 | Tramo 3.1 | Tramo 3.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9173    | 0,8104    | 0,9485    | 0,9502    | 0,9843    | 0,9729    |
| Bloqueo estándar   | 0,9220    | 0,8094    | 0,9497    | 0,9494    | 0,9861    | 0,9741    |
| Bloqueo intermedio | 0,9265    | 0,8083    | 0,9508    | 0,9485    | 0,9876    | 0,9752    |
| Formación de torta | 0,9350    | 0,8060    | 0,9528    | 0,9465    | 0,9903    | 0,9765    |

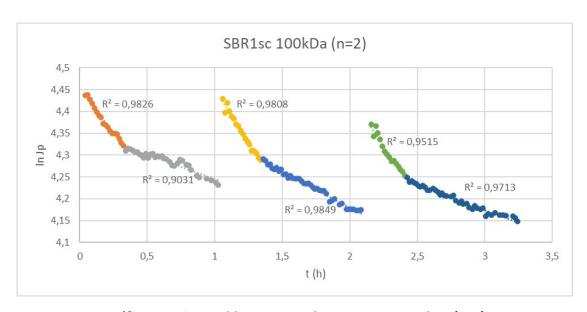
Para la membrana de 100 kDa, según la Tabla 13 en las primeras etapas se observa predominancia tanto del ensuciamiento por formación de torta como por bloqueo completo de poro, siendo la formación de torta el mecanismo que predomina finalmente.

El cambio de mecanismo durante la parte intermedia podría deberse a cambios en la torta sobre la superficie de la membrana (cuyo comportamiento en realidad es como el de una membrana extra) más que a partículas que estén bloqueando completamente poros de la membrana original.

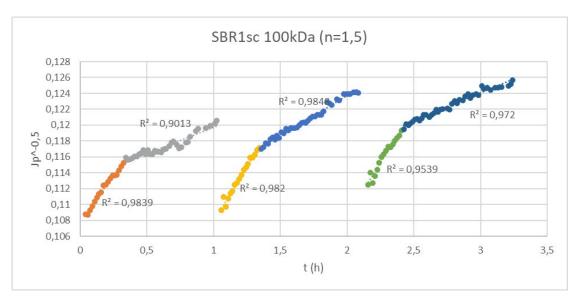
# SBR1 sin carbón activo, membrana de 100 kDa



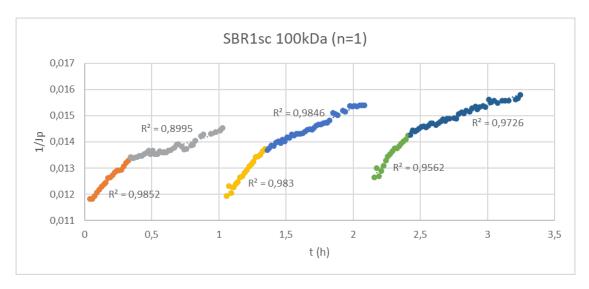
Gráfica 17. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR 1 sin carbón activo y membrana de 100 kDa



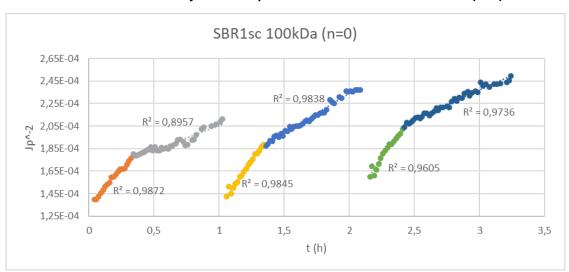
Gráfica 18. Ajuste a bloqueo completo SBR1 sc - 100 kDa (n=2)



Gráfica 19. Ajuste a bloqueo estándar SBR1 sc – 100 kDa (n=1,5)



Gráfica 20. Ajuste a bloqueo intermedio SBR1 sc - 100 kDa (n=1)



Gráfica 21. Ajuste a formación de torta SBR1 sc - 100 kDa (n=0)

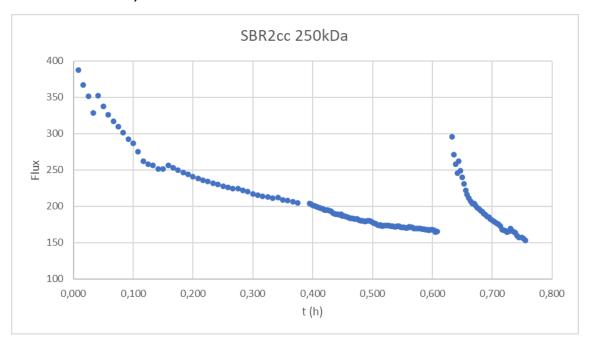
Tabla 14. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR1 sc - 100 kDa

|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 | Tramo 3.1 | Tramo 3.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9826    | 0,9031    | 0,9808    | 0,9849    | 0,9515    | 0,9713    |
| Bloqueo estándar   | 0,9839    | 0,9013    | 0,9820    | 0,9848    | 0,9539    | 0,9720    |
| Bloqueo intermedio | 0,9852    | 0,8995    | 0,9830    | 0,9846    | 0,9562    | 0,9726    |
| Formación de torta | 0,9872    | 0,8957    | 0,9845    | 0,9838    | 0,9605    | 0,9736    |

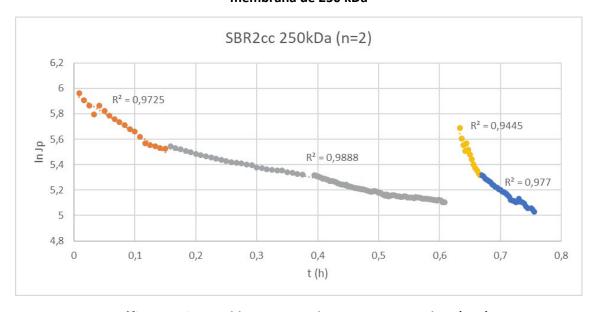
De acuerdo con la Tabla 14l los resultados de ensuciamiento para la membrana de 100 kDa son muy similares tanto en el caso con adición de carbón activo como sin él.

Según avanza el proceso de ultrafiltración, el ensuciamiento por formación de torta acaba siendo el mecanismo predominante, lo cual concuerda con otros estudios experimentales.

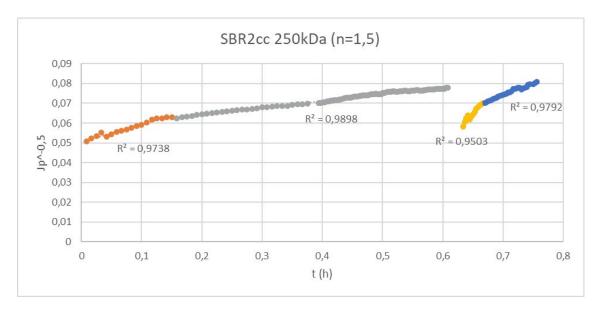
# SBR2 con carbón activo, membrana de 250 kDa



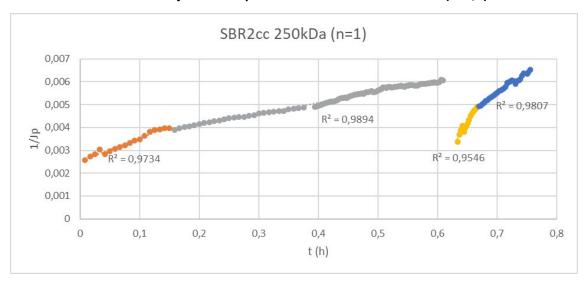
Gráfica 22. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR2 con carbón activo y membrana de 250 kDa



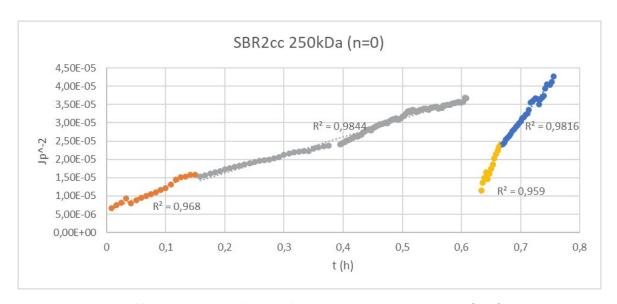
Gráfica 23. Ajuste a bloqueo completo SBR2 cc - 250 kDa (n=2)



Gráfica 24. Ajuste a bloqueo estándar SBR2 cc – 250 kDa (n=1,5)



Gráfica 25. Ajuste a bloqueo intermedio SBR2 cc – 250 kDa (n=1)



Gráfica 26. Ajuste a formación de torta SBR2 cc - 250 kDa (n=0)

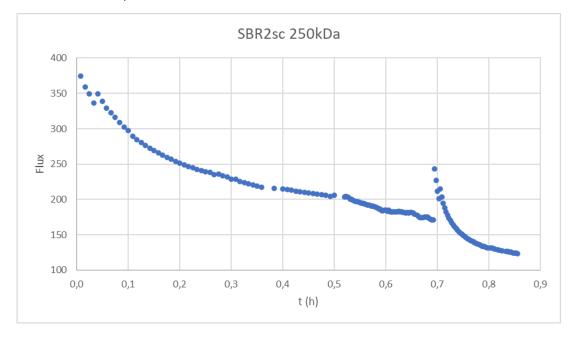
Tabla 15. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR2 cc - 250 kDa

|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9725    | 0,9888    | 0,9445    | 0,9770    |
| Bloqueo estándar   | 0,9738    | 0,9898    | 0,9503    | 0,9792    |
| Bloqueo intermedio | 0,9734    | 0,9894    | 0,9546    | 0,9807    |
| Formación de torta | 0,9680    | 0,9844    | 0,9590    | 0,9816    |

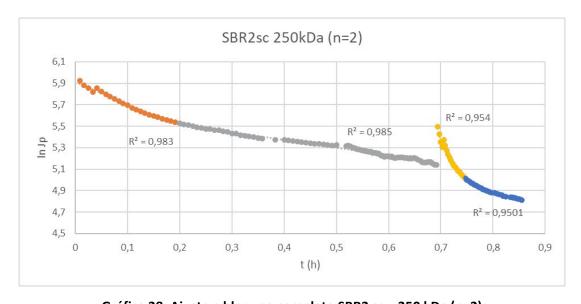
En el agua del SBR 2, se dobla la carga de medicamentos contaminantes, pasando de una concentración inicial de 2 mg/L a 4 mg/L. Dada la diferencia de tamaños entre las moléculas de contaminante y el tamaño medio de poro, la hipótesis es que este aumento de carga contaminante no debería suponer mucha diferencia de cara al ensuciamiento de la membrana.

Como se ve en la Tabla 15 En una primera etapa, el ensuciamiento se ve dominado por el mecanismo intermedio, lo cual implica que partículas menores al tamaño de poro se adsorben a las paredes de estos, pero conforme avanza el proceso el mecanismo predominante es nuevamente la formación de torta. Esto resulta consecuente con los casos previos y con otros estudios experimentales.

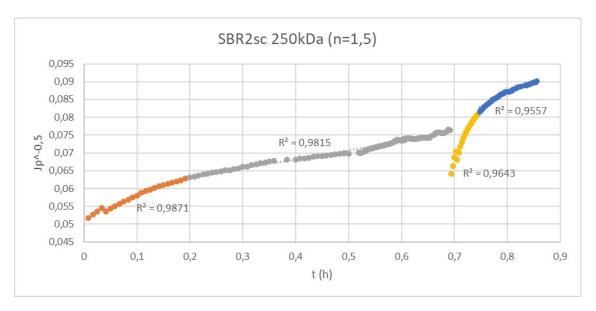
# SBR2 sin carbón activo, membrana de 250 kDa



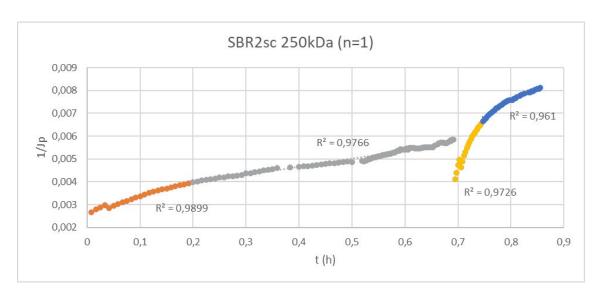
Gráfica 27. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR2 sin carbón activo y membrana de 250 kDa



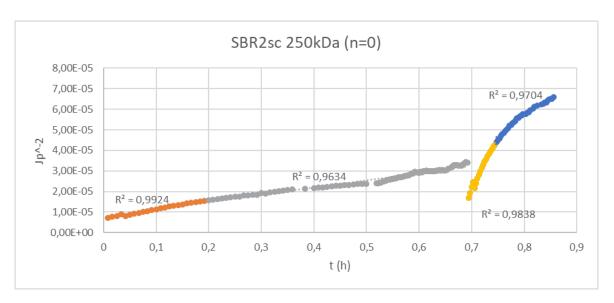
Gráfica 28. Ajuste a bloqueo completo SBR2 sc – 250 kDa (n=2)



Gráfica 29. A juste a bloqueo estándar SBR2 sc – 250 kDa (n=1,5)



Gráfica 30. Ajuste a bloqueo intermedio SBR2 sc - 250 kDa (n=1)



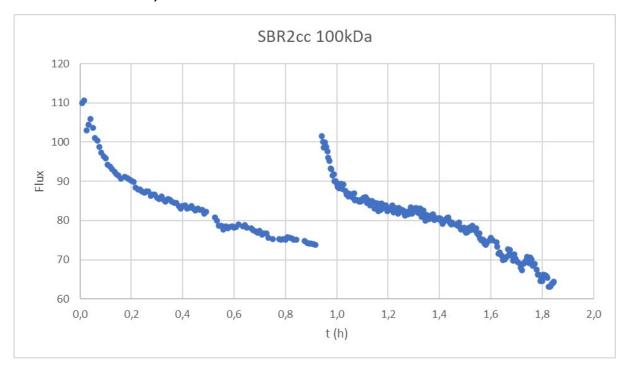
Gráfica 31. Ajuste a formación de torta SBR2 sc - 250 kDa (n=0)

Tabla 16. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR2 sc - 250 kDa

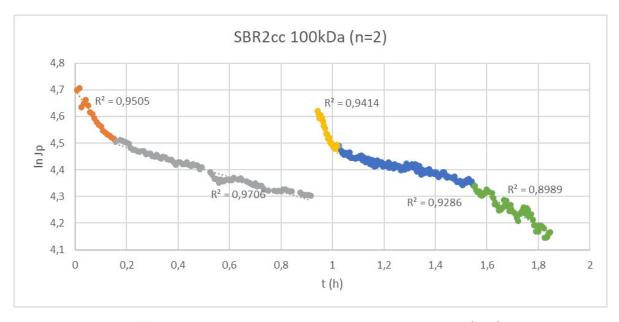
|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9830    | 0,9850    | 0,9540    | 0,9501    |
| Bloqueo estándar   | 0,9871    | 0,9815    | 0,9643    | 0,9557    |
| Bloqueo intermedio | 0,9899    | 0,9766    | 0,9726    | 0,9610    |
| Formación de torta | 0,9924    | 0,9634    | 0,9838    | 0,9704    |

La Tabla 16 muestra que el ensuciamiento para la membrana de 250 kDa con el agua del SBR 2 sin carbón activo es análogo al caso del agua del SBR 1 sin carbón activo: ensuciamiento que se ajusta al mecanismo de formación de torta, y un menor flujo estacionario respecto a la filtración con el agua que sí presenta carbón activo.

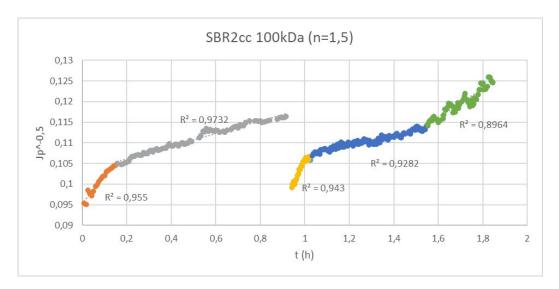
# SBR2 con carbón activo, membrana de 100 kDa



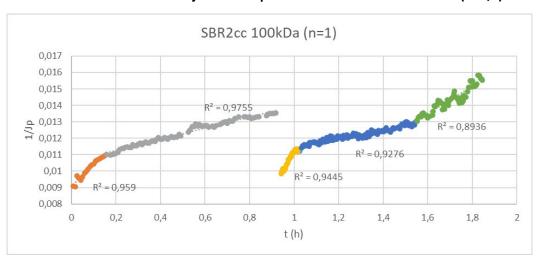
Gráfica 32. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR2 con carbón activo y membrana de 100 kDa



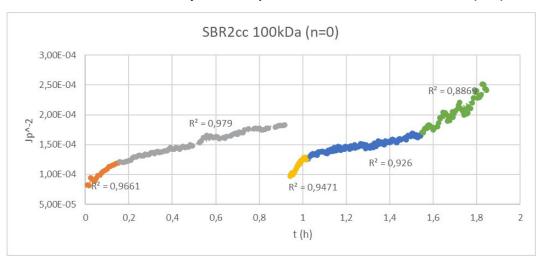
Gráfica 33. Ajuste a bloqueo completo SBR2 cc – 100 kDa (n=2)



Gráfica 34. Ajuste a bloqueo estándar SBR2 cc - 100 kDa (n=1,5)



Gráfica 35. Ajuste a bloqueo intermedio SBR2 cc - 100 kDa (n=1)



Gráfica 36. Ajuste a formación de torta SBR2 cc - 100 kDa (n=0)

Tabla 17. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR2 cc – 100 kDa

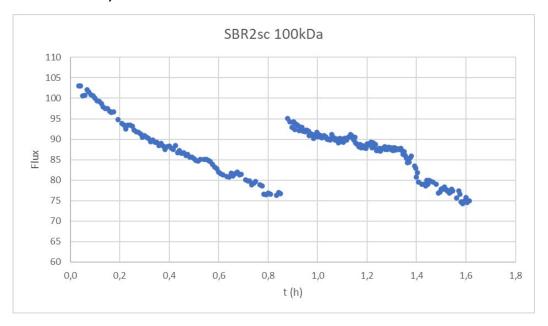
|                    | Tramo 1.1 | Tramo 1.2 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 | Tramo 2.3 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9505    | 0,9706    | 0,9414    | 0,9286    | 0,8989    |
| Bloqueo estándar   | 0,9550    | 0,9732    | 0,9430    | 0,9282    | 0,8964    |
| Bloqueo intermedio | 0,9590    | 0,9755    | 0,9445    | 0,9276    | 0,8936    |
| Formación de torta | 0,9661    | 0,9790    | 0,9471    | 0,9260    | 0,8869    |

En el caso del agua del SBR 2 con carbón añadido usando la membrana de 100 kDa, predominan tanto la formación de torta como el bloqueo completo, según los datos del ajuste de la Tabla 17

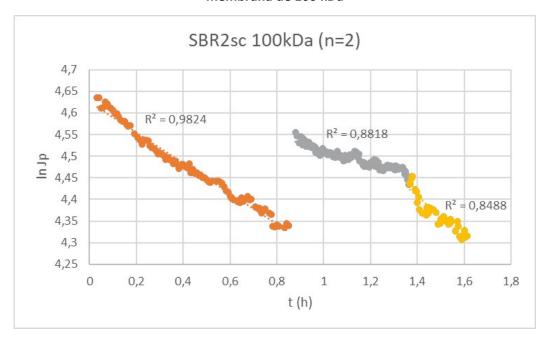
En este caso los datos experimentales originales estaban bastante distorsionados por ruido. Las medidas se tomaban cada 30 segundos, con las gotas saliendo del módulo a intervalos algo irregulares, por lo cual había cierta variación en las medidas de peso recogido en la báscula, que se trasladaban después a la hora de calcular el flux de permeado y con ello estudiar el ensuciamiento.

El ajuste hacia el final no resulta todo lo preciso que debería, lo cual es indicativo de que no sólo esté actuando un mecanismo, sino que en ese caso el ensuciamiento sea por efecto conjunto de dos o más mecanismos.

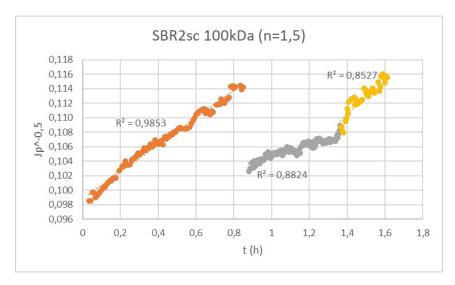
# SBR2 sin carbón activo, membrana de 100 kDa



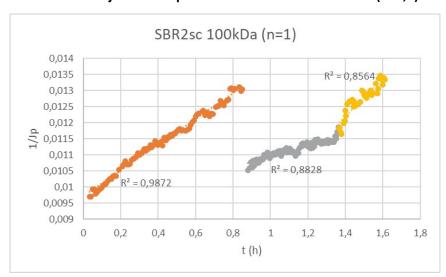
Gráfica 37. Evolución del flux de permeado con el tiempo, agua del SBR2 sin carbón activo y membrana de 100 kDa



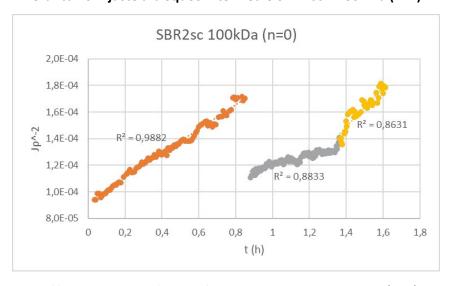
Gráfica 38. Ajuste a bloqueo completo SBR2 sc – 100 kDa (n=2)



Gráfica 39. Ajuste a bloqueo estándar SBR2 sc - 100 kDa (n=1,5)



Gráfica 40. Ajuste a bloqueo intermedio SBR2 sc - 100 kDa (n=1)



Gráfica 41. Ajuste a formación de torta SBR2 sc - 100 kDa (n=0)

Tabla 18. Precisión del ajuste de los distintos mecanismos para SBR2 sc – 100 kDa

|                    | Tramo 1.1 | Tramo 2.1 | Tramo 2.2 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Bloqueo completo   | 0,9824    | 0,8818    | 0,8488    |
| Bloqueo estándar   | 0,9853    | 0,8824    | 0,8527    |
| Bloqueo intermedio | 0,9872    | 0,8828    | 0,8564    |
| Formación de torta | 0,9882    | 0,8833    | 0,8631    |

Al igual que en el caso anterior, los datos del ajuste que muestra la Tabla 18 indican que este no resulta todo lo preciso que debiera ser debido al ruido en las medidas experimentales. El mecanismo de ensuciamiento por formación de torta resulta predominante a lo largo de todo el proceso de filtrado, aunque una vez avanzado el proceso coexiste con otros mecanismos de ensuciamiento en menor medida.

Se ha optado por emplear las ecuaciones de los modelos simples de Hermia ya que, por lo general, permiten describir adecuadamente el proceso de ensuciamiento al dividirlo en diferentes etapas temporales, de acuerdo con la teoría.

El predominio del mecanismo de formación de torta puede deberse por un lado al efecto de la presión transmembranal aplicada, que ayuda a compactar los solutos en la torta (Barbosa *et al.*, 2017).

El propio modo de operación de la celda de ultrafiltración empleada para los experimentos es otro factor que cabe tener en cuenta. Debido al ángulo del flujo, perpendicular a la membrana, la probabilidad de que los contaminantes se acumulen en la superficie es mucho mayor que operando en flujo cruzado, donde el flujo tangencial a la superficie de la membrana dificulta esta acumulación, ejerciendo un efecto de arrastre (Jerez, Mendoza, Bes, 2017).

La adición de carbón activo al proceso biológico conlleva que la biomasa formada presente mejores propiedades de asentamiento, que a su vez se traduce en la formación de una torta más fácil de eliminar mediante limpieza física, disminuyendo el ensuciamiento permanente de la membrana (Serrano *et al.*, 2011).

# **5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES**

A continuación, se muestran los resultados experimentales relativos a la eficacia de limpieza del proceso de MBR.

Tabla 19. Caracterización de los diferentes efluentes

| Reactor             | Membrana<br>(kDa) | Efluente | Conductividad<br>(μS/cm) | рН   | DQO<br>(mg/L) | Turbidez<br>(NTU) |
|---------------------|-------------------|----------|--------------------------|------|---------------|-------------------|
|                     | -                 | Inicial  | 979                      | 7,77 | 66            | 0,019             |
| SBR 1               | 100               | Permeado | 1030                     | 8,23 | 58            | 0,0019            |
| con                 | 100               | Rechazo  | 1016                     | 7,84 | 76            | 0,009             |
| carbón              | 250               | Permeado | 990                      | 7,93 | 66            | 0,029             |
|                     | 250               | Rechazo  | 1017                     | 7,9  | 85            | 0,039             |
|                     | -                 | Inicial  | 994                      | 7,49 | 66            | 0,019             |
|                     | 100               | Permeado | 864                      | 7,82 | 61            | 0,009             |
| SBR 1 sin<br>carbón | 100               | Rechazo  | 1039                     | 7,86 | 73            | 0,029             |
|                     | 250               | Permeado | 966                      | 7,82 | 61            | 0,019             |
|                     |                   | Rechazo  | 1004                     | 7,79 | 68            | 0,019             |
|                     | -                 | Inicial  | 888                      | 8    | 46            | 0,036             |
| SBR 2               | 100               | Permeado | 879                      | 7,61 | 51            | 0,653             |
| con<br>carbón       |                   | Rechazo  | 1172                     | 7,64 | 213           | 24,06             |
| Carbon              | 250               | Permeado | 842                      | 7,63 | 47            | 0,736             |
|                     | 230               | Rechazo  | 919                      | 7,69 | 70            | 2,263             |
|                     | -                 | Inicial  | 863                      | 8,17 | 54            | 0,395             |
|                     | 100               | Permeado | 817                      | 7,96 | 48            | 0,993             |
| SBR 2 sin<br>carbón | 100               | Rechazo  | 956                      | 7,7  | 82            | 4,682             |
| ·                   | 250               | Permeado | 826                      | 7,93 | 49            | 0,165             |
|                     | 250               | Rechazo  | 877                      | 8,03 | 55            | 3,799             |

Tabla 20. Rendimientos de eliminación de DQO en cada reactor

| Reactor                 | Rendimiento de eliminación DQO (%) |
|-------------------------|------------------------------------|
| SBR 1 sin carbón activo | 92 %                               |
| SBR 1 con carbón activo | 92 %                               |
| SBR 2 sin carbón activo | 94,42%                             |
| SBR 2 con carbón activo | 93,45%                             |

En la Tabla 19se muestran los resultados de cuatro parámetros evaluados relacionados con la calidad de las aguas residuales: conductividad, pH, demanda química de oxígeno (DQO) y turbidez.

En referencia a la conductividad y el pH, las diferencias entre el efluente inicial, el permeado y el rechazo son más atribuibles a la aleatoriedad que por efecto del propio proceso. Unas membranas tan abiertas como las que se emplean en ultrafiltración no tienen capacidad de filtrar iones en disolución, que son los que determinan las medidas de conductividad y pH. No obstante, los valores finales están por debajo de los estipulado en las legislaciones locales y cumplirían los límites.

La turbidez viene dada por la presencia de contaminantes coloidales en el agua. Estos, por su tamaño sí que quedarán retenidos por las membranas de ultrafiltración.

Según la OMS, la turbidez del agua para consumo humano no debe superar las 5 NTU, e idealmente debería estar por debajo de 1 NTU. Esta condición también se cumple para todos los efluentes de permeado.

En cuanto a la DQO, los valores iniciales procedentes de SBR ya resultan bajos, al recoger el sobrenadante clarificado. Las diferencias entre el alimento y el efluente de permeado son mínimas, por lo que la mayor parte de la DQO en este caso será materia orgánica disuelta.

Parte de la materia orgánica sí que es retenida por la membrana en el rechazo, está más concentrada en este efluente y de esa forma los valores de DQO resultan mayores.

Tabla 21. Rendimientos de eliminación de fármacos de cada SBR

| Docatou                    | Rendimientos de eliminación de fármacos (%) |         |         |  |  |
|----------------------------|---------------------------------------------|---------|---------|--|--|
| Reactor                    | Reactor CAF                                 |         | IBU     |  |  |
| SBR 1 sin<br>carbón activo | 99,9600                                     | 99,9972 | 99,9772 |  |  |
| SBR 1 con<br>carbón activo | 99,9650                                     | 99,9964 | 99,9650 |  |  |
| SBR 2 sin carbón activo    | 99,9760                                     | 99,9923 | 99,9675 |  |  |
| SBR 2 con carbón activo    | 99,9825                                     | 99,9925 | 99,9688 |  |  |

Tabla 22. Índices de rechazo de cada fármaco según tipo de agua y membrana de UF

| Decetor                 | NA suskinsus | Índice de Rechazo (%) |        |        |  |
|-------------------------|--------------|-----------------------|--------|--------|--|
| Reactor                 | Membrana     | CAF                   | ACE    | IBU    |  |
| SBR 1 sin carbón activo | 100          | 78,750                | 10,714 | 24,726 |  |
|                         | 250          | 72,500                | 85,714 | 7,960  |  |
| SBR 1 con carbón activo | 100          | 61,429                | 44,444 | 97,023 |  |
|                         | 250          | 70                    | 88,889 | 69,914 |  |
| SBR 2 sin carbón        | 100          | 86,625                | 89,837 | 22,492 |  |
| activo                  | 250          | 88,229                | 89,967 | 28     |  |
| SBR 2 con carbón        | 100          | 83,857                | 87,508 | 28,640 |  |
| activo                  | 250          | -6,165*               | 85,847 | 38,412 |  |

La Tabla 21 muestra los rendimientos de eliminación de cada fármaco en los SBR, mientras que Tabla 22 muestra los índices de rechazo del proceso de UF.

Para contaminantes de bajo peso molecular (<300 Da, equivalente a g/mol), la exclusión por tamaño e impedimento estérico se puede considerar irrelevante, debido al alto tamaño de peso molecular de

poro de las membranas (más de 100 kDa) en comparación con el peso molecular de los contaminantes (Rodriguez, Campinas, Acero y Rosa, 2016). En el artículo de García-Ivars *et al.* (2016) se estudió la eliminación de fármacos empleando membranas de 1 kDa, en el rango más restringido de UF, y se comprobó que el principal mecanismo de retención de los contaminantes fue debido a interacciones electrostáticas entre la membrana cargada trabajando a diferentes pHs con los compuestos farmacéuticos, demostrando que la retención por tamaño no era relevante.

En el caso del proceso de MBR con adición de carbón activo, la eliminación de los fármacos contaminantes se produce en gran medida por la adsorción y a la degradación por parte de los microorganismos presentes en el proceso biológico.

En la Tabla 21, al comparar concentraciones iniciales en los reactores biológicos con las concentraciones de los sobrenadantes empleados como alimentación del proceso de ultrafiltración se comprueba que prácticamente ya se han eliminado, o degradado a diferentes compuestos, en al menos un 99%. El hecho de trabajar con un tiempo de retención hidráulico en el SBR de 24 horas contribuye a obtener estos rendimientos de eliminación.

Según Jadhao y Dawande (2013), los sistemas de MBR se emplean generalmente con tiempos de retención hidráulicos que varían desde 4 horas hasta varios días, dependiendo del tipo de contaminante y de su carga.

La eliminación que se pueda producir por parte de la ultrafiltración será de los compuestos que hayan quedado adsorbidos al carbón activo y que sean retenidos por la membrana.

Para procesos de MBR sin emplear adsorbentes como carbón activo, la situación es similar, pero produciéndose la adsorción sobre las partículas coloidales de los fangos activados (Prasertkulsak *et al.*, 2016).

El resultado de índice de rechazo de la cafeína marcado como  $\ast$  se atribuye a un error experimental, ya que el resultado de concentración resultó mayor que el de la concentración en el alimento. Teniendo en cuenta que las concentraciones con las que se trabajaba en los efluentes son de partes por billón ( $\mu$ g/L), este resultado anómalo se atribuye a errores experimentales a la hora de determinar la concentración.

A la vista de los resultados, el tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración empleada no resulta determinante para la retención de compuestos farmacéuticos, dados los rangos de trabajo. Ambos tamaños de membrana producen índices de rechazo similares, pero la membrana de mayor tamaño permite trabajar a mayor flux y mejorar el caudal de permeado.

En cuanto a la adición de carbón activo, el proceso de SBR muestra buenos rendimientos de eliminación tanto con él como sin él. El trabajo de Quílez *et al.* (2019) muestra que, en un agua residual de características similares con carbón activo, para un tiempo de retención hidráulico del MBR inferior a 6 horas ya no se detectaban fármacos en el efluente, a diferencia del mismo proceso sin adición de carbón activo. Resulta más conveniente por tanto el proceso añadiendo carbón activo que sin adición de adsorbente.

# 6. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN

De acuerdo con las Normas APR-GRD del Ministerio de Sanidad, los hospitales pueden clasificarse por su capacidad (disponibilidad de camas) en cuatro grupos diferentes o por conglomerados (*clústeres*) considerando capacidad, oferta de servicios, actividad, complejidad e intensidad docente, distinguiéndose en ese caso 5 grupos (Ministerio de Sanidad, 2017). La clasificación por clústeres es la siguiente:

- **Grupo 1.** Pequeños hospitales comarcales, con menos de 150 camas de media, sin apenas dotación de alta tecnología, pocos médicos y escasa complejidad atendida.
- **Grupo 2.** Hospitales generales básicos, tamaño medio menor de 200 camas, mínima dotación tecnológica, con algo de peso docente y algo más de complejidad atendida.
- **Grupo 3.** Hospitales de área, de tamaño medio en torno a 500 camas. Más de 50 médicos MIR y 269 médicos de promedio. Complejidad media.
- **Grupo 4.** Grupo de grandes hospitales, pero más heterogéneos en dotación, tamaño y actividad. Gran intensidad docente (más de 160 MIR) y elevada complejidad.
- Grupo 5. Hospitales de gran peso estructural y mucha actividad. Oferta completa de servicios.
   Más de 680 médicos y en torno a 300 MIR. Incluye los grandes complejos.

Un hospital europeo promedio puede tener un consumo estimado de entre 400 y 1200 litros de agua por cama y día (Boillot *et al.*, 2008). Son, por tanto, uno de los mayores productores de efluentes de aguas residuales químicamente cargadas y no sujetas a estrictas reglas de tratamiento. De acuerdo con Hartemann (2005), un hospital de 1000 camas con lavandería propia resulta tan contaminante como una ciudad con una población de 10000 habitantes.

El estudio de Kumari, Maurya y Tiwari (2020) cifra las descargas de aguas residuales hospitalarias entre 0,3 y 0,7 m³ por cama y día para hospitales de países europeos.

A modo de ejemplo, en la Tabla 23 de más abajo se enumeran las cifras de vertidos de aguas residuales de diferentes hospitales del País Vasco durante los años 2010 y 2011. Estos datos se han cruzado con sus datos de capacidad para obtener ratios de metros cúbicos de agua residual por cama y día.

En general, se observan los ratios mencionados por Kumari *et al.* Cabe mencionar que los tres últimos centros recogidos en la tabla son de gestión privada, donde habitualmente las estancias de pacientes no son tan comunes y duran menos días de media.

Tabla 23. Cifras de vertidos de hospitales del País Vasco relacionadas con su capacidad (Fuente: Fundación Tekniker, 2011)

|                                   | N.º camas | Vertidos<br>2010 (m³) | $\frac{m^3}{cama \cdot d(a)}$ | Vertidos<br>2011 (m³) | $\frac{m^3}{cama \cdot dia}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Hospital Galdakao                 | 439       | 119918                | 0,748                         | 103445                | 0,646                        |
| Hospital San Eloy                 | 112       | 19540                 | 0,478                         | 20297                 | 0,497                        |
| Hospital Basurto                  | 733       | 184620                | 0,690                         | 165410                | 0,618                        |
| Hospital Cruces                   | 1356      | 238140                | 0,481                         | 218480                | 0,441                        |
| Hospital Santa Marina             | 238       | 28914                 | 0,333                         | 26122                 | 0,301                        |
| Sanitas Residencial País<br>Vasco | 155       | 7350                  | 0,130                         | 6648                  | 0,118                        |
| Clínica San Sebastián             | 156       | 24185                 | 0,425                         | 24308                 | 0,427                        |
| Clínica Virgen Blanca             | 151       | 17234                 | 0,313                         | 17092                 | 0,310                        |

### 6.1. DISEÑO

Para el diseño de la planta, tanto los datos de partida, así como diferentes parámetros se han obtenido a partir de la bibliografía, en especial de los libros "The MBR Book" (Judd, Judd, 2011 y "Hospital Wastewaters: Characteristics, Management, Treatment and Environmental Risks" (Verlicchi, 2018)

Tabla 24. Parámetros para el diseño del proceso

| Pacientes (pac)                    | 150 |
|------------------------------------|-----|
| q <sub>E</sub> (m³/pac·d)          | 0,7 |
| DBO₅ (g/pac·d)                     | 160 |
| N-NH <sub>4</sub> (mg/L)           | 40  |
| C <sub>M</sub> (kg DBO₅/kg SSLM·d) | 0,1 |
| DQO (g/pac·d)                      | 300 |
| SSLM (g/L)                         | 8   |
|                                    |     |

### 6.1.1 Cálculos para tanque biorreactor

De los datos de partida:

$$Q_E = 0.7 \frac{m^3}{pac \cdot d} \cdot 150 \ pac = 105 \frac{m^3}{d}$$

$$[DBO_5] = 160 \frac{g \ DBO_5}{pac \cdot d} \cdot 150 \ pac \cdot \frac{0,001 \ kg}{1 \ g} \cdot \frac{1}{105 \ m^3/d} = 0,229 \frac{kg \ DBO_5}{m^3}$$

Se calcula el volumen del biorreactor despejando este parámetro de la ecuación para el cálculo de la carga másica:

$$C_M = \frac{[DBO_5] \cdot Q_E}{SSLM \cdot V_{biorreactor}}$$
 (Ec.20)

$$V_{biorreactor} = \frac{[DBO_5] \cdot Q_E}{SSLM \cdot C_M}$$
 (Ec.21)

- [DBO<sub>5</sub>]: concentración de DBO<sub>5</sub> entrante al biorreactor (kg/m<sup>3</sup>).
- Q<sub>E</sub>: caudal entrante al biorreactor (m<sup>3</sup>/d).
- SSLM: sólidos en suspensión en licor de mezcla (kgSSLM/m³).
- C<sub>M</sub>: carga másica, relación entre materia orgánica entrante al reactor biológico en una unidad temporal y la masa de microorganismos que hay en el reactor (kgDBO₅/kgSSLM·d).

$$V_{biorreactor} = \frac{0.229 \frac{kg \ DBO_{5}}{m^{3}} \cdot 105 \frac{m^{3}}{d}}{8 \frac{kg \ SSLM}{m^{3}} \cdot 0.1 \frac{kg \ DBO_{5}}{kg \ SSLM \cdot d}} = 30 \ m^{3}$$

A partir del volumen del biorreactor se obtiene el tiempo de retención hidráulico, el tiempo que permanece el agua residual en el biorreactor:

$$HRT = \frac{V_{biorreactor}}{Q_E}$$
 (Ec. 22)

$$HRT = \frac{30 \ m^3}{105 \frac{m^3}{d}} = 0,2857 \ d = 6,86 \ h$$

La producción de fangos por kg de DBO<sub>5</sub> eliminada en el proceso biológico se calcula mediante la ecuación de Huisken:

$$P_e = 1.2 \cdot C_M^{0.23} \tag{Ec.23}$$

$$P_e = 1.2 \cdot \left(0.1 \frac{kg \ DBO_5}{kg \ SSLM \cdot d}\right)^{0.23} = 0.7066 \frac{kg \ SS}{kg \ DBO_5}$$

A partir de la producción específica se puede obtener el tiempo de retención del fango o edad del fango:

$$\theta = \frac{1}{P_e \cdot C_M} \tag{Ec.24}$$

$$\theta = \frac{1}{0,7066 \frac{kg \, SS}{kg \, DBO_5} \cdot 0,1 \frac{kg \, DBO_5}{kg \, SS \cdot d}} = 14,15 \, d$$

En el estándar ATV-DVWK-A 131E se relaciona el tiempo de retención del fango con el consumo específico de  $O_2$  necesario para la eliminación de materia orgánica. Los datos se indican para una temperatura de trabajo de 20 °C, que es la asumida. Para el tiempo de retención obtenido previamente:

Tabla 25. Consumo específico de O₂ (kg O₂/kg DBO₅) según edad del fango y temperatura de trabajo (Fuente: ATV-DVWK-A 131E)

| T (9C)   | Edad del fango (d) |      |      |      |      |      |
|----------|--------------------|------|------|------|------|------|
| T (°C) — | 4                  | 8    | 10   | 15   | 20   | 25   |
| 10       | 0,85               | 0,99 | 1,04 | 1,13 | 1,18 | 1,22 |
| 12       | 0,87               | 1,02 | 1,07 | 1,15 | 1,21 | 1,24 |
| 15       | 0,92               | 1,07 | 1,12 | 1,19 | 1,24 | 1,27 |
| 18       | 0,96               | 1,11 | 1,16 | 1,23 | 1,27 | 1,30 |
| 20       | 0,99               | 1,14 | 1,18 | 1,25 | 1,29 | 1,32 |

Interpolando entre 10 y 15 días, para un SRT de 14,15 días se obtiene un consumo específico de O<sub>2</sub> de:

Consumo específico 
$$O_2 = 1,2381 \frac{kg O_2}{kg DBO_5}$$

El estándar también recomienda multiplicar dicho consumo específico por un factor de seguridad ("peak factor" o factor punta), en función de la edad del fango. En este caso:

*Factor punta* (
$$\theta = 14,15 d$$
) = 1,2

Consumo específico 
$$O_2=1,2381\frac{kg~O_2}{kg~DBO_5}\cdot 1,2=1,4857\frac{kg~O_2}{kg~DBO_5}$$

Las necesidades de aireación del biorreactor se evalúan a través de la capacidad de transferencia de los difusores, en kg O<sup>2</sup>/d en condiciones estándar, a través de la siguiente ecuación:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{\beta \cdot C_S - C_W}{C_{S20}}\right) \cdot \phi^{T - 20} \cdot \alpha \tag{Ec. 25}$$

- N₀: kgO₂/d transferidos en agua limpia, a 20 °C y oxígeno disuelto cero.
- N: kgO<sub>2</sub>/d transferidos en condiciones normales.
- β: factor de corrección de tensión superficial y salinidad.
- α: factor de corrección de transferencia de O<sub>2</sub> para agua residual.
- φ: factor de corrección de temperatura.
- C<sub>S</sub>: concentración de saturación de O<sub>2</sub> a temperatura de trabajo.
- C<sub>w</sub>: concentración de O<sub>2</sub> en agua residual en condiciones de trabajo.
- C<sub>S20</sub>: concentración de saturación de O<sub>2</sub> en agua de red a 20 °C.
- T: temperatura de trabajo

Los valores de concentraciones y coeficientes se obtienen de la bibliografía previamente mencionada:

| α | 0,45  | C <sub>s</sub> (mg/L)   | 9,17 |
|---|-------|-------------------------|------|
| β | 0,95  | C <sub>W</sub> (mg/L)   | 2    |
| ф | 1,024 | C <sub>S20</sub> (mg/L) | 9,17 |

$$N = N_0 \cdot \left( \frac{0.95 \cdot 9.17 \frac{mg}{L} - 2 \frac{mg}{L}}{9.17 \frac{mg}{L}} \right) \cdot 1.024^{20-20} \cdot 0.45 = N_0 \cdot 0.32935$$

Despejando:

$$N_0 = \frac{N}{0.32935}$$

Para el cálculo de  $N_0$  es necesario el cálculo de N, el oxígeno transferido en condiciones normales que es necesario para oxidar la materia orgánica. También cabe tener en cuenta que, en condiciones de aireación y con nitrógeno amoniacal presente, también se producirá la reacción de nitrificación, que podría competir con la oxidación de materia orgánica si no hubiese oxígeno disuelto suficiente. Cabe tener esto en cuenta para los cálculos.

Se consumirán dos moles de  $O_2$  por mol de N presente, lo cual se traduce en una relación de 4,6 kg $O_2$ /kgN.

$$N_{ox} = 1,4875 \frac{kg O_2}{kg DBO_5} \cdot 0,229 \frac{kg DBO_5}{m^3} \cdot 105 \frac{m^3}{d} = 33,96 \frac{kg O_2}{d}$$

$$N_{nit} = f \cdot p \cdot 4.6 \frac{kg O_2}{kg N} \cdot N_{amoniacal} \cdot Q_E$$
 (Ec.26)

$$N_{nit} = 1.2 \cdot 4.57 \frac{kg O_2}{kg N} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \frac{kg N}{m^3} \cdot 105 \frac{m^3}{d} = 23.18 \frac{kg O_2}{d}$$

$$N = N_{ox} + N_{nit} = 33,96 \frac{kg O_2}{d} + 23,18 \frac{kg O_2}{d} = 57,14 \frac{kg O_2}{d}$$

Sustituyendo:

$$N_0 = \frac{57,14 \frac{kg O_2}{d}}{0.32935} = 173,50 \frac{kg O_2}{d}$$

Conociendo la cantidad de oxígeno que es necesario aportar, se puede calcular la cantidad de aire que deben aportar los difusores y así también estimar el número de estos.

Considerando que la fracción másica del oxígeno en el aire atmosférico es 0,21, y que la densidad del aire en condiciones normales es 1,29 kg/m³:

Caudal de aire = 
$$\frac{173,50 \frac{kg O_2}{d}}{0,21 \frac{kg O_2}{kg \ aire} \cdot 1,29 \frac{kg \ aire}{m^3 \ aire}} = 640,47 \frac{m^3 \ aire}{d}$$

Para los difusores se ha optado por escoger el modelo ABS PRF 300 de Sulzer, que otorgan un caudal de aire en el rango entre 0,5 y 10 m<sup>3</sup>/h. Optando por trabajar a un caudal de 8 m<sup>3</sup>/h, la SOTE ("Standard Oxygen Transfer Efficiency", eficiencia estándar de transferencia de oxígeno) es del 28%, por lo cual:

Caudal aire = 
$$\frac{640,47 \frac{m^3 aire}{d}}{0,28}$$
 = 2287,39  $\frac{m^3 aire}{d}$ 

Habiendo fijado el caudal de trabajo de los difusores, se calcula el número de estos:

$$N^{\underline{o}}$$
 difusores = 2287,39  $\frac{m^3 aire}{d} \cdot \frac{1}{24} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{h} = 11,91$  difusores ~12 difusores

#### 6.1.2. Cálculo de renovación de carbón activo

El carbón activo se añade al biorreactor junto con el fango activo, con el objetivo de adsorber y retener los diferentes CE. Al retirar fango en la purga también sale parte del carbón activo añadido, por lo que hay que estimar la cantidad de adsorbente que se pierde para conocer la cantidad a renovar.

Primero se calcula la producción diaria de fangos, ΔX:

$$\Delta X = P_e \cdot Q_E \cdot [DBO_5] \tag{Ec.27}$$

$$\Delta X = 0.7066 \frac{kg \, SS}{ka \, DBO_5} \cdot 105 \frac{m^3}{d} \cdot 0.229 \frac{kg \, DBO_5}{m^3} = 16.96 \frac{kg \, SS \, con \, carb\'{o}n \, activo}{d}$$

A partir de la producción de fangos y de la concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla se calcula el caudal de purga Q<sub>P</sub>:

$$Q_P = \frac{\Delta X}{SSLM}$$
 (Ec. 28)

$$Q_P = \frac{16,96 \frac{kgSS}{d}}{8 \frac{kg SSLM}{m^3}} = 2,12 \frac{m^3}{d}$$

Considerando una concentración de carbón activo en el biorreactor de 1,5 g/L, la cantidad que se pierde con la purga de fangos y que hay que reponer a diario será de:

$$m_{CA} = 2,12 \frac{m^3}{d} \cdot 1,5 \frac{kg \ CA}{m^3} = 3,18 \frac{kg \ CA}{d}$$

### 6.1.3. Cálculos membranas

Asumiendo una conversión del 50% para el proceso de filtrado, se fija como caudal de impulsión por parte de la bomba que alimenta a los módulos de membranas un caudal de impulsión de 210 m³/d o 8,75 m³/h, de forma que:

$$Q_p = \eta \cdot Q_m = 0.50 \cdot 210 \frac{m^3}{h} = 105 \frac{m^3}{d} \cdot \frac{1 d}{24 h} = 4.375 \frac{m^3}{h}$$

La superficie necesaria de membrana, S, se calcula:

$$S = \frac{Q_P}{J} \tag{Ec.29}$$

Los módulos de membranas escogidos son los Norit X-Flow BV 38GRH F5385, con tamaños de poro similares a la membrana de 250 kDa que se empleó en los experimentos de laboratorio. Se trata de módulos orientados de manera horizontal de membranas multitubo, dispuestos en soportes verticales de manera que se configura un camino serpenteante.

En la bibliografía se indica que el flux de permeado de estas membranas está en el rango de 80-200 LMH, por lo que se escoge 100 LMH como estimación conservadora y porque es un valor similar a lo obtenido experimentalmente:

$$S = \frac{4,375 \frac{m^3}{h}}{100 \frac{L}{m^2 \cdot h} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3} m^3}{1 L}} = 43,75 m^2$$

El número de módulos de membrana necesarios para tener esa superficie de membrana se calcula a partir del área específica de cada módulo:

$$N^{\underline{o}}$$
 módulos = 43,75  $m^2 \cdot \frac{1 \text{ módulo}}{27 m^2}$  = 1,62 ~ 2 módulos

Para calcular el caudal de retrolavado ("backflush"):

$$J_R = 1.5 \cdot J_P$$
 (Ec. 30)

$$Q_R = S \cdot J_R \tag{Ec.31}$$

- J<sub>R</sub>: flujo de retrolavado (I/m<sup>2</sup>·h)
- Q<sub>R</sub>: caudal de retrolavado (m<sup>3</sup>/h)

$$J_R = 1.5 \cdot 100 \frac{l}{m^2 \cdot h} = 150 \frac{l}{m^2 \cdot h}$$

$$Q_R = (2 \cdot 27 \, m^2) \cdot 150 \frac{l}{m^2 \cdot h} \cdot \frac{1 \, m^3}{1000 \, l} = 8.1 \frac{m^3}{h}$$

### 6.2. DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN ADOPTADA

Para el diseño de la instalación se ha supuesto un hospital provincial de unas 150 camas y una producción media de agua residual en torno a 0,7 m³/paciente·día (considerando servicios tales como lavado de ropa de cama y otros), de forma que la producción diaria de aguas residuales es de unos 105 m³/día.

El pretratamiento / tratamiento primario se compone de una balsa de homogeneización o tanque recolector de 200 m³ de hormigón donde confluyen las diferentes aguas residuales del hospital. Previamente a la entrada del tanque se sitúa una arqueta de desbaste manual ADM-200 de Filtec para retirar gruesos.

La función de este tanque es servir de tampón tanto frente a picos de caudal que puedan producirse como a su vez homogeneizar el agua residual de cara a su tratamiento en el posterior proceso biológico, de modo que el proceso biológico pueda trabajar con un caudal estable y no se vea sometido a picos que puedan alterar su funcionamiento.

Se dispone un agitador sumergible en el tanque modelo MXD 300/200/150 (Bombas Hasa) para evitar la sedimentación de lodos en el fondo del tanque recolector.

Una bomba TRITURANT 15 M (Bombas Hasa) impulsa las aguas residuales desde el tanque recolector hasta el tratamiento biológico, pasando antes por una reja de finos RevTech NW 40, con una luz de paso ≥1mm. Estos sólidos y los de la arqueta de desbaste se deben retirar periódicamente como residuo.

El volumen de biorreactor calculado necesario para el proceso es de 30 m³, por lo que se ha escogido un tanque de 40 m³ de poliéster reforzado con fibra de vidrio de la marca Poliéster Sur, siendo un material rígido y resistente ante el desgaste y la corrosión.

Repartidos por el biorreactor se encuentran 12 difusores ABS PRK 300 de Sulzer, cuyo caudal máximo de aireación es 10 m³/h, montados sobre parrilla de PVC. Con una SOTE de 0,28 para un caudal de 8 N m³/h según las curvas proporcionadas por el fabricante, el aporte de aire que se ha de hacer al sistema de aireación es de 2288 N m³/d.

La aireación la proporcionan dos soplantes SB 0140 D0 de la marca SAMOS, que pueden otorgar un caudal máximo de 140 m³/h. Las soplantes trabajan de manera alternativa en ciclos de 8 horas, para evitar problemas derivados por sobrecargarlas.

La cantidad de carbón activo que se añadirá inicialmente al biorreactor es:

$$m_{CA0} = 105 \frac{m^3}{d} \cdot 1,5 \frac{kg\ carb\'{o}n\ activo}{m^3} = 157,5\ kg\ de\ carb\'{o}n\ activo}$$

De los cuales diariamente se pierden 3,18 kg que se deben reponer, tarea que pueden realizar los operarios encargados del mantenimiento de la instalación.

La purga de fangos se realiza mediante una bomba lobular rotativa SLR-010 (INOXPA), eliminando unos 2,3 m³ diarios de fangos del reactor, en los cuales habrá parte del carbón activo añadido.

La impulsión desde el biorreactor hasta los módulos de membranas se realiza mediante una bomba centrífuga de rodete abierto SW-200 (ZUWA-Zumpe GmbH) situada en el exterior del tanque. La bomba se encuentra conectada al tren de membranas, compuesto por módulos BV 38GRH F5385 (Norit X-Flow). Se trata de módulos de membranas multitubo de ultrafiltración tangencial, dispuestas en horizontal y en serie de modo que el agua realiza una trayectoria ascendente.

Cada módulo de membranas cuenta con 27 m² de superficie, y la superficie de área de membrana estimada es de unos 43,75 m², con lo cual se escogen 2 módulos.

La frecuencia de contralavado escogida es de 60 segundos cada 15 minutos, para de esa forma retirar parte del ensuciamiento que se haya podido ir produciendo en las membranas. El caudal de contralavado se ha determinado que sea de 8,1 m³/h, o 135 l/min. Para ello, en el circuito de limpieza se hace uso de la bomba PROLAC HCP 40-110 (INOXPA). El circuito de limpieza sirve tanto para la limpieza mecánica como para la limpieza química, manipulando las diferentes válvulas.

La limpieza química se realiza al menos una vez al mes, o al observar bajadas importantes del flux de permeado, indicativo de la acumulación de materia orgánica dentro de los poros de la membrana. Para la limpieza química, se aíslan los módulos de membranas del resto del circuito y se abren las diferentes válvulas de forma que se tenga un circuito cerrado (depósito -> membranas -> depósito de nuevo).

Para la limpieza química se emplea una solución de NaClO al 0,6%. Teniendo en cuenta que las disoluciones comerciales se venden al 10-12 %, ésta se diluirá sobre 20 veces. La disolución se prepara cada vez que se necesario realizar la limpieza química, tras lo cual se desechará. Esta disolución se prepara en un depósito conectado al circuito de limpieza, separado del resto del circuito por una válvula manual que se abrirá en el momento de realizar la limpieza.

#### 6.3. DIAGRAMA DE FLUJO

Tabla 26. Descripción de elementos del diagrama de flujo

| F1                            | Arqueta de desbaste | В4                | Bomba circuito limpieza | S1A/B | Soplantes             |
|-------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-------|-----------------------|
| F2                            | Reja de finos       | D1                | Tanque recolector       | DF1   | Difusores             |
| <b>A1</b>                     | Agitador sumergido  | D2                | Depósito biorreactor    | VS1-3 | Válvulas de seguridad |
| B1                            | Bomba de pozo       | D3                | Recogida de fangos      | P1-3  | Manómetros            |
| B2                            | Bomba purga fangos  | D4                | Recogida de permeado    | C1-2  | Caudalímetros         |
| В3                            | Impulsión membranas | D5                | Depósito NaClO          | M1    | Módulos de UF         |
| V1, V2,<br>V3, V6,<br>V9, V10 | Válvulas manuales   | V4, V5,<br>V7, V8 | Electroválvulas         |       |                       |

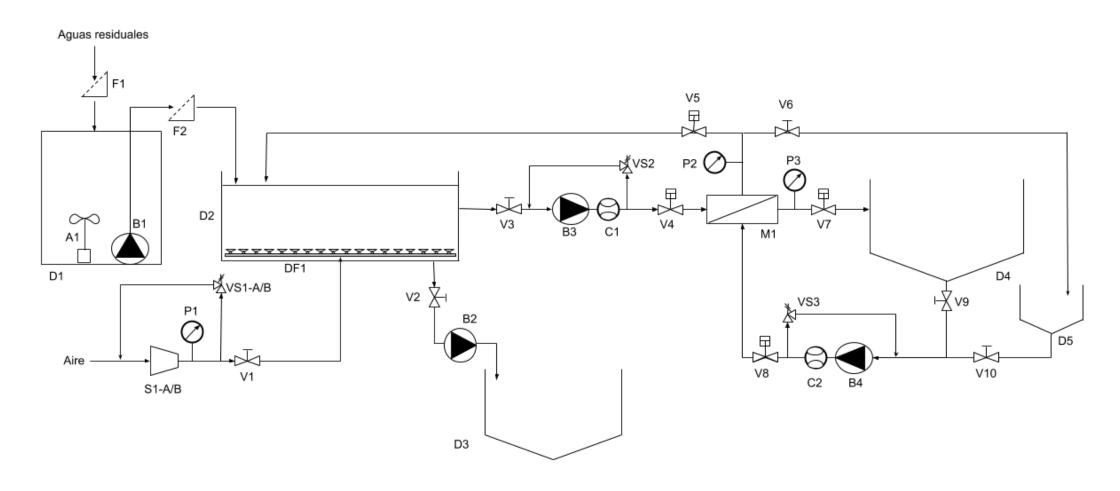


Figura 18. Diagrama de flujo de la instalación propuesta

# 7. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Final de Máster se ha evaluado la capacidad de un proceso combinado de biorreactor de membranas con adsorción por carbón activo para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes en un agua residual con presencia de compuestos farmacéuticos, con la finalidad de diseñar una instalación que permita tratar el efluente de un centro hospitalario.

A partir del trabajo realizado a lo largo de la memoria, algunas de las conclusiones que se pueden extraer son:

- El rango de membranas más adecuado para el empleo en un MBR se sitúa entre la microfiltración y la ultrafiltración más abierta. Con los sólidos en suspensión presentes en un proceso de MBR, las membranas de ultrafiltración más cerradas se ensucian rápidamente y obtienen valores de flux de permeado muy pobres aún a presiones transmembranales altas. Las membranas de ultrafiltración fina, nanofiltración u ósmosis inversa resultan más aptas en tratamientos de afinado posteriores a un tratamiento de MBR.
- El tamaño de poro de membrana, en los rangos estudiados, no influyó significativamente en la retención de fármacos. Los tamaños de membrana empleados son muy altos para que se produzcan impedimentos estéricos o interacciones electrostáticas entre los fármacos y la membrana. El tamaño de poro de membrana influye en todo caso, en su capacidad de ensuciamiento y en la producción de flux de permeado. La contribución de la membrana, en este caso, fue sobre todo la clarificación del sobrenadante del proceso biológico.
- El mecanismo de ensuciamiento predominante para un agua de estas características resultó ser la formación de torta sobre la membrana.
- El carbón activo añadido al proceso biológico refuerza la eliminación de compuestos farmacéuticos, al combinar la degradación por parte de microorganismos con la adsorción al carbón activo.

Mediante la realización de este proyecto, se ha profundizado tanto en las competencias transversales como las capacidades generales y específicas adquiridas a lo largo de la etapa académica, como son la búsqueda bibliográfica, redacción de textos científicos, el trabajo en laboratorio, síntesis de datos, justificación de hipótesis, análisis y resolución de problemas o presentación de resultados.

# 8. BIBLIOGRAFIA

- Baranyi, J., Ross, T., McMeekin, T.A., Roberts, T.A. (1996). *Effects of parameterization on the performance of empirical models used in predictive microbiology*. Food Microbiology, vol. 13, p. 83-91.
- Barbosa, V., Seguenka, B., Zanon, C. D., Milani, A. (2017). *Cake formation and the decreased performance of whey ultrafiltration*. Science, Food Technology and Food Engineering, Vol. 39 https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v39i5.27585
- Boillot, C., Bazin, C., Tissot-Guerraz, F., Droguet, J., Perraud, M., Cetre, J. C., Trepo, D., Perrodin, Y. (2008). *Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities*. Science of the Total Environment 403, 113-129.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239, 229-246.
- Bonilla Rodríguez, A., García Santamaría, C., Esquinas Martínez, V. (2016). EDAR Urbana avanzada con tratamiento terciario para la eliminación de nuevos contaminantes. (Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería y Gestión del Agua). Escuela de Organización Industrial.
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., Buser, H.-R. (2003). *Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters*. Environmental Science Technology 37, 691-700.
- CEVIME (Centro Vasco de Información de Medicamentos). (2016). Farmacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos. *Información Farmacoterapéutica de La Comarca, 24*(10), 60–61. Extraído de: <a href="http://files.sld.cu/medicamentos/files/2017/01/INFAC\_Vol\_24\_n\_10\_farmacontaminacion.pm">http://files.sld.cu/medicamentos/files/2017/01/INFAC\_Vol\_24\_n\_10\_farmacontaminacion.pm</a> df
- Cleuvers, M (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. Ecotoxicology and Environmental Safety 59, 309-315.
- Cleuvers, M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicology Letters 142, 185-194.
- COM (2018) 337 final. Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua. Obtenida de: <a href="https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2018/ES/COM-2018-337-F1-ES-MAIN-PART-1.PDF">https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2018/ES/COM-2018-337-F1-ES-MAIN-PART-1.PDF</a>

- COM (2019) 128 final. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo y al Comité Económico y Social Europeo. Enfoque estratégico de la Unión Europea en materia de productos farmacéuticos en el medio ambiente. Obtenida de: <a href="https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2019/ES/COM-2019-128-F1-ES-MAIN-PART-1.PDF">https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2019/ES/COM-2019-128-F1-ES-MAIN-PART-1.PDF</a>
- Corbatón Báguena, M. J., Álvarez Blanco, S, Vincent Vela, M. C., & Universitat Politècnica de València. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales Departament d'Enginyeria Mecànica i de Materials. (2015). Limpieza de membranas de ultrafiltración aplicadas en la industria alimentaria por medio de técnicas no convencionales y caracterización del ensuciamiento de las membranas.
- Corbatón Báguena, MJ.; Vincent Vela, MC.; Gozálvez-Zafrilla, JM.; Alvarez Blanco, S.; Lora-García, J.; Catalán Martínez, D. (2016). *Comparison between artificial neural networks and Hermia's models to assess ultrafiltration performance*. Separation and PurificationTechnology. 170:434-444. doi:10.1016/j.seppur.2016.07.007
- Cortacans Torre, J. A., Hernández Lehmann, A., Del Castillo González, I., Montes Carmona, E., Hernández Muñoz, A. (2006). *Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación*. Ponencia del III Congreso Internacional de Ingeniería Civil, Territorio y Medio Ambiente, Zaragoza.
- Cote, P., Buisson, H., Pound, C., Arakaki, G. (1997). *Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater.* Desalination 113: 189-196.
- De la Cruz González, N. (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados. (Tesis doctoral, Universitat de Barcelona). Extraído de <a href="https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/308120/NDLCG\_TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y">https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/308120/NDLCG\_TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y</a>
- Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión. Diario Oficial de la Unión Europea, 5 de Junio de 2018. Obtenida de <a href="https://www.boe.es/doue/2018/141/L00009-00012.pdf">https://www.boe.es/doue/2018/141/L00009-00012.pdf</a>
- Desrosiers, M., Sauvé, S. (2014). *A review of what is an emerging contaminant*. Chemistry Central Journal, *8*(15), 1–7. https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15
- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Diario Oficial de la Unión Europea, 24 de Agosto de 2013. Obtenida de <a href="https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf">https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf</a> el 28/10/2019
- El País (13 de Marzo, 2019). *Cuatro analgésicos entre los 10 medicamentos más vendidos de 2018.*Obtenido de <a href="https://elpais.com/sociedad/2019/03/13/actualidad/1552496054\_900636.html">https://elpais.com/sociedad/2019/03/13/actualidad/1552496054\_900636.html</a> (consultado 16 de Abril 2020)
- Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R. D., Surampalli, Y., Barata, C., Riva, M. C. (2004). *Endocrine-disrupting compounds in wastewater, sludge-treatment processes, and receiving waters: Overview.*Practice Periodical of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management © ASCE, January 2004.

- Fredholm, B. B., Bättig, K., Holmén, J., Nehlig, A., Zvartau, E. E. (1999). *Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use.* Pharmacological Reviews 51.
- Fundación Tekniker (2011). Fármacos en efluentes hospitalarios. Memoria técnica justificativa.

  Obtenido de:

  <a href="https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/documentacion/2011\_tekniker\_farmacos/es\_def/adjuntos/Tekniker\_Publicaci%C3%B3n%20en%20p%C3%A1gina%20URA%20del%20proyecto%202011.pdf">https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/documentacion/2011\_tekniker\_farmacos/es\_def/adjuntos/Tekniker\_Publicaci%C3%B3n%20en%20p%C3%A1gina%20URA%20del%20proyecto%202011.pdf</a> (consultado 04 de Agosto 2020)
- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P. y Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: Efectos y tratamientos de remoción. *Revista QuímicaViva, Número 2, año 10.*
- García-Ivars, J.; Iborra Clar, MI.; Massella, M.; Carbonell Alcaina, C.; Alcaina-Miranda, MI.(2017). Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes. Desalination and Water Treatment. 69:252-260. doi:10.5004/dwt.2017.0449
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., Gutiérrez, O. D. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Producción + Limpia Vol. 7, 2, 52-73.
- Golbabaei Kootenaei, F., Aminirad, H. (2014). *Membrane biological reactors (MBR) and their applications for water reuse*. International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research, 2 (7), 2208-2216.
- González Canal, I., Muga Relloso, I., Rodríguez Medina, J., Blanco Miguel, M. (2018). Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios: Caracterización, rendimientos de eliminación en EDAR y estimación de la incidencia del vertido hospitalario en la EDAR de Galindo. Tecnoaqua nº 29, 42-54.
- Grenier, A., Meireles, M., Aimar, P., Carvin, P. (2008). *Analysing flux decline in dead-end filtration*. Chemical Engineering Research and Design 86, 1281-1293.
- Hartemann, P., Hautemaniere, A., Joyeux, M. (2005). *La problématique des effluents hospitaliers*. Hygiène 13, 369–374.
- Heidari, S., Amirinejad, M., Jahangirian, H. (2018). *Investigation of fouling mechanisms using surface morphology and physicochemical membrane features*. Chem. Eng. Technol. 2019, 42, No. 6, 1310–1320
- Hernández, F., Morell Evangelista, I., Ibáñez Martínez, M., Renau Pruñonosa, A. (2017). Estado del arte sobre la presencia de productos farmacéuticos y sus metabolitos en los efluentes de las aguas residuales urbanas. (-, Universitat Jaume I).
- Hidalgo Medina, D. (2006). Proyecto de biorreactor de membranas para el tratamiento de un agua residual urbana para una población de 25.000 habitantes equivalentes (J. A. Mendoza Roca, P. Martínez, P. Romero Pavía, & UPV ETSI Industriales). Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

- Jadhao, R. K., Dawande, S. D. (2013). *Effect of hydraulic retention time and sludge retention time on membrane bioreactor: performance in summer season.* International Journal of Chemical and Physical Sciences Vol. 2, No. 2, Mar-Apr 2013.
- Jerez García, C. M., Mendoza Roca, J. A., Bes Piá, M. A. (2017). Diseño de un biorreactor de membranas con carbón activo para reducir el ensuciamiento de las membranas causado por las sustancias poliméricas extracelulares. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universitat Politècnica de València.
- Judd, S., Judd, C. (2011). *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Burlington, Mass: Butterworth-Heinemann.
- Krzeminski, P., Leverette, L., Malamis, S., Katsou, E. (2017). *Membrane bioreactors A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects.* Journal of Membrane Science 527, 207-227.
- Kumari, A., Maurya, N. S., Tiwari, B. (2020). *Hospital wastewater treatment scenario around the globe.* Current Developments in Biotechnology and Bioengineering 549-570.
- Li, C., Cabassud, C., Guigui, C. (2014). *Evaluation of membrane bioreactor on removal of pharmaceutical micropollutants: a review.* Desalination and Water Treatment.
- Loulergue, P., Weckert, M., Reboul, B., Cabassud, C., Uhl, W., Guigui, C. (2014). *Mechanisms of action of particles used for fouling mitigation in membrane bioreactors*. Water Research 66, 40-52.
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H.-S., Chae, S.-R. (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review. Water Research 114, 151 180.
- Montes, J. (2016). Diseño de una instalación para recuperación de antibiótico de una corriente de proceso mediante ultrafiltración. (Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería Química). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universitat Politècnica de València.
- Ort, C., Lawrence, M. G., Reungoat, J., Mueller, J. F. (2010). Sampling for PPCPs in wastewater systems: Comparison of different sampling modes and optimization strategies. Environmental Science & Technology Vol. 44, 6289-6296.
- Pérez Fernández, D. A. (2017). Optimización de parámetros de operación en proceso de ultrafiltración para la eliminación de materia orgánica en la regeneración de aguas de proceso de una industria papelera.
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied áreas and recommendations for future monitoring. Water Research 72 (2015), 3-27.

- Prasertkulsak, S., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Itonaga, T., Yamamoto, K. (2016). *Removals of pharmaceutical compounds from hospital wastewater in membrane bioreactor operated under short hydraulic retention time*. Chemosphere 150, 624-631.
- Quesada Peñate, I., Jáuregui Haza, U. J., Wilhelm, A. M. y Delmas, H. (2009). *Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática*. Revista CENIC. Ciencias Biológicas, vol.40, núm. 3, pp. 173-179.
- Quílez López, L., Iborra Clar, M. I., Ferrer Polonio, E. (2019). Estudio de eliminación de contaminantes emergentes mediante un sistema de Biorreactores de Membranas, implementado con carbón activo. Diseño de una instalación para 5000 he. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universitat Politècnica de València.
- Rodriguez, E., Campinas, M., Acero, J. L., Rosa, M. J. (2016). *Investigating PPCP removal from wastewater by powdered activated carbon/ultrafiltration*. Water Air Soil Pollut 227: 117.
- Said, M., Ahmad, A., Mohammad, A. W., Mohd Nor, M. T., Sheikh Abdullah, S. R. (2014). *Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1911.
- Serrano, D., Lema, J.M., Omil, F., 2010. Influence of the employment of adsorption and coprecipitation agents for the removal of PPCPs in conventional activated sludge (CAS) system. Water Science and Technology 62 (3), 728 735.
- Serrano, D., Suárez, S., Lema, J. M., Omil, F. (2011). Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane biorreactor. Water Research 45, 5323 5333.
- Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S. A., Ternes, T.A. (2005). *Distribution of estrogens, 178-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants.* Science of the Total Environment, Volume 336, Issues 1-3, 155-170.
- Soler Cabezas, JL.; Tora Grau, M.; Vincent Vela, MC.; Mendoza Roca, JA.; Martínez Francisco, FJ. (2014). *Ultrafiltration of municipal wastewater: study on fouling models and fouling mechanisms*. Desalination and Water Treatment. 1-11. doi:10.1080/19443994.2014.969320.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane., E., Hart. A. (2012). *Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater.* Science of the Total Environment, 416, 1-21.
- Sun, Y., Zhu, K., Khan, B., Du, X., Hou, L., Zhao, S., Li, P., Liu, S., Song, P., Zhang, H., Jiang, S., Wang, Z., Zha, S. (2018). Experimental study of fouling behavior of main substances (BSA, HA, SA) of disolved organic matter (DOM) in dead-end membrane filtration. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **301** 012031
- UNESCO. (2019). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. No dejar a nadie atrás | Cifras y datos. Organización de Las Naciones Unidas Para La Educación, La Ciencia y La Cultura, 48–49. https://doi.org/10.18356/e1ca5ed9-es

- University of Cyprus (19 Septiembre, 2019). Fate of pharmaceuticals. Recuperado de <a href="http://www.eng.ucy.ac.cy/PHAREM/fig01.gif">http://www.eng.ucy.ac.cy/PHAREM/fig01.gif</a>.
- Varo Galvañ, P. J., Lopez Ortiz, C. M., Cases Lopez, V. P., Ramirez Caballero, M. L. (2016). *Presencia de contaminantes emergentes en aguas naturales*. (Datos de proyecto, Universidad de Alicante). Extraído de: <a href="http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA\_Presencia+contaminantes+emergentes+en+aguas+naturales.pdf/bd71c431-e80b-4810-9870-03fad0420fa4">http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA\_Presencia+contaminantes+emergentes+en+aguas+naturales.pdf/bd71c431-e80b-4810-9870-03fad0420fa4</a>
- Verlicchi, Paola. (2018). *Hospital Wastewaters: Characteristics, Management, Treatment and Environmental Risks*. Cham: Springer International Publishing, 1st ed. 2018.
- Vincent Vela, M.C, Álvarez Blanco, S., Lora García, J., Bergantiños Rodríguez, E. (2009). *Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG*. Chemical Engineering Journal, vol. 149, p. 232-241.
- Wang, F., Tarabara, V. V. (2008). *Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids.* Journal of Colloid and Interface Science 328, 464-469.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert., E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. Environmental Science & Technology Vol. 39, NO. 17, 6649-6663.
- Winans, J. D., Smith, K. J. P., Gaborski, T. R., Roussie, J. A., McGrath, J. L. (2015). *Membrane capacity and fouling mechanisms for ultrathin nanomembranes in dead-end filtration.* Journal of Membrane Science 499, 282-289.
- X. Li, F.I. Hai, L.D. Nghiem (2011). Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. Bioresources Technology 102, 5319–5324.
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., 2006. *State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America*, Journal of Membrane Science. 270, 201–211.
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.H., Kwon, E. E., Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Science of the Total Environment 596-597, 303-320.
- Ying, G., Kookana, R., Waite, T. D. (2004). *Endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in reclaimed water in Australia*. Australian Water Conservation and Reuse Research Program, January 2004.
- Yoon, S. H. (2015). Membrane bioreactor processes: Principles and applications. CRC Press

# **PRESUPUESTO**

# **ÍNDICE DEL PRESUPUESTO**

| Mano de obra                               | 88   |
|--------------------------------------------|------|
| Equipo                                     | 88   |
| Membranas                                  | . 88 |
| Uniones y tuberías                         | . 89 |
| Instrumentación, control y equipo auxiliar | . 89 |
| Tanques y depósitos                        | . 89 |
| Resumen                                    | 90   |

### **MANO DE OBRA**

Tabla 1. Desglose de la partida de mano de obra

| Denominación               | Unidad | Cantidad | Precio unitario  | Precio total |
|----------------------------|--------|----------|------------------|--------------|
| Oficial de 1ª (fontanería) | Horas  | 60       | 39,27€           | 2356,20€     |
| Ingeniero                  | Horas  | 120      | 20,00€           | 2400,00€     |
| Peón construcción          | Horas  | 200      | 13,75€           | 2750,00€     |
| Electricista               | Horas  | 50       | 23,50€           | 1175,00€     |
|                            |        | то       | TAL MANO DE OBRA | 8681,20€     |

# **EQUIPO**

Tabla 2. Desglose de la partida de equipo

| Equipo                           | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|----------------------------------|----------|-----------------|--------------|
| Bomba TRITURANT 15M (HASA)       | 1        | 1688,00€        | 1688,00€     |
| Agitador MXD 300/200/150 (HASA)  | 1        | 3735,00€        | 3735,00€     |
| Difusores ABS PRK 300 (Sulzer)   | 12       | 121,50€         | 1458,00€     |
| Parrilla soporte difusores       | 1        | 874,30€         | 874,30€      |
| Soplante SB 0140 D0 (SAMOS)      | 2        | 1155,00€        | 2310,00€     |
| Bomba SLR 0-10 (INOXPA)          | 1        | 1164,85€        | 1164,85€     |
| Bomba SW 200 (ZUWA-Zumpe GmbH)   | 1        | 2267,51€        | 2267,51€     |
| Bomba PROLAC HCP 40-110 (INOXPA) | 1        | 1890,10€        | 1890,10€     |
|                                  |          | TOTAL EQUIPO    | 15387,76€    |

### **MEMBRANAS**

Tabla 3. Desglose de la partida membranas

| Equipo                      | Cantidad    | Precio unitario | Precio total |
|-----------------------------|-------------|-----------------|--------------|
| Norit X-Flow BV 38GRH F5385 | 2 25885,00€ |                 | 51770,00€    |
|                             |             | TOTAL MEMBRANAS | 51770,00€    |

### **UNIONES Y TUBERÍAS**

Tabla 4. Desglose de la partida de tuberías y elementos accesorios

| Equipo                                 | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|----------------------------------------|----------|-----------------|--------------|
| Tuberías y elementos accesorios        | 1        | 4100,00€        | 4100,00      |
| TOTAL TUBERÍAS Y EELEMENTOS ACCESORIOS |          |                 | 4100,00€     |

# INSTRUMENTACIÓN, CONTROL Y EQUIPO AUXILIAR

Tabla 5. Desglose de la partida de instrumentación, control y equipo auxiliar

| Equipo                                           | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|--------------------------------------------------|----------|-----------------|--------------|
| Válvulas manuales                                | 6        | 55,00€          | 330,00€      |
| Válvulas seguridad                               | 4        | 342,00€         | 1368,00€     |
| Electroválvulas                                  | 4        | 515,00€         | 2060,00€     |
| Caudalímetro                                     | 2        | 490,00€         | 980,00€      |
| Sensor nivel                                     | 1        | 300,00€         | 300,00€      |
| Sensor oxígeno                                   |          | 140,00€         | 140,00€      |
| Manómetro                                        | 3        | 139,15€         | 417,45€      |
| Controlador de bombas con variador de velocidad  | 1        | 1802,00€        | 1802,00€     |
| PLC                                              | 1        | 2980,00€        | 2980,00€     |
| TOTAL INSTRUMENTACIÓN, CONTROL Y EQUIPO AUXILIAR |          |                 | 10377,45€    |

# **TANQUES Y DEPÓSITOS**

Tabla 6. Desglose de la partida de tanques y depósitos

| Ítem                   | Cantidad                  | Precio unitario | Precio total |
|------------------------|---------------------------|-----------------|--------------|
| Depósito de hormigón   | 1                         | 30000,00€       | 30000,00€    |
| Depósito PRFV          | 1                         | 1350,00€        | 1350,00€     |
| Depósito para permeado | 1                         | 915,00€         | 915,00€      |
| Depósito para NaClO    | 1                         | 110,00€         | 110,00€      |
| Depósito purga lodos   | 1                         | 4500,00         | 4500,00      |
|                        | TOTAL TANQUES Y DEPÓSITOS |                 | 36875,00€    |

# **RESUMEN**

| Mano de obra                                | 8681,20€   |
|---------------------------------------------|------------|
| Equipos                                     | 15387,76€  |
| Membranas                                   | 51770,00€  |
| Uniones y tuberías                          | 4100,00    |
| Instrumentación, control y equipo auxiliar  | 10377,45€  |
| Tanques y depósitos                         | 36875,00€  |
| PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL           | 127191,41€ |
|                                             |            |
| Gastos generales (13%)                      | 16534,88€  |
| Beneficio industrial (6%)                   | 7631,48€   |
| PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA | 151357,77€ |
|                                             |            |
| IVA (21%)                                   | 31785,13€  |
| PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN TOTAL        | 183142,90€ |