

04-001

### **Membrane bioreactor followed by ozonation for the removal / degradation of microcontaminants present in urban wastewater.**

E.D. Vázquez-Rodríguez; M.J. Moya-Llamas; M.A. Bernal-Romero Del Hombre Bueno; Lyvia Mendes-Predolin; Arturo Trapote-Jaume; Daniel Prats-Rico

University of Alicante;

This study aims to reduce the release of organic compounds (MCs) in the aquatic environment, eliminating these MCs from the wastewater by applying an advanced treatment that allows their direct or indirect reuse. This work consists of a biological treatment (MBR) with an advanced treatment of the effluent with ozone (O<sub>3</sub>) with high and low doses; In a pilot scale laboratory plant, where synthetic wastewater of similar urban characteristics has been treated. The synthetic waste water is doped with 14 microcontaminants. The MBR works HRT = 21 hours, at room temperature, dissolved oxygen from 1 to 5 mg/L, SRT = 30 days and average flow of 5.5 L /m<sup>2</sup>\*h. The oxidation efficiency of organic matter, nitrogen and total phosphorus was on average 96%, 26% and 34%, respectively. Biological treatment achieves efficiencies above 98% for most compounds, except carbamazepine, 17-a-ethinylestradiol and diclofenac, which are more refractory. However these compounds are reduced by the application of O<sub>3</sub> in yields of greater than 98%. These results demonstrate that many microcontaminants present in wastewater can be efficiently oxidized with complementary technologies.

**Keywords:** MBR;Chemical Oxygen Demand;Micropollutants;Ozone Dose;Ozonation

### **Biorreactor de membrana seguido de ozonización para la eliminación/degradación de microcontaminantes presentes en aguas residuales urbanas.**

Con el presente estudio se busca reducir la liberación de compuestos orgánicos en el medio acuático mediante su eliminación de las aguas residuales aplicando un tratamiento avanzado que favorezca su reutilización directa o indirecta. Este trabajo consiste en un tratamiento biológico (MBR) con un tratamiento avanzado del efluente con ozono (O<sub>3</sub>) con dosis alta y baja; en una planta piloto escala de laboratorio, donde se ha tratado agua residual sintética de características equivalentes a la urbana; dopada con 14 microcontaminantes. La planta trabaja HRT= 21 horas, a temperatura ambiente, oxígeno disuelto de 1 a 5 mg/L, SRT =30 días y flujo promedio de 5.5 L/m<sup>2</sup>\*h. La eficiencia en la oxidación de la materia orgánica, nitrógeno y fósforo total estuvo en un promedio de 96%, 26% y 34%, respectivamente. En cuanto a los microcontaminantes estudiados, se observó que la eficiencia de reducción mediante tratamiento biológico alcanza valores por encima del 98% para la mayoría de los compuestos, excepto la carbamazepina, 17-a-etinilestradiol y el diclofenaco, que son mas refractarios. Sin embargo estos compuestos se reducen mediante la aplicación de O<sub>3</sub> alcanzando valores superiores al 98 %. Estos resultados demuestran que muchos microcontaminantes presentes en aguas residuales pueden oxidarse con tecnologías complementarias.

**Palabras clave:** MBR;Demanda Química de Oxígeno;microcontaminantes;Dosis de Ozono;Ozonización

Correspondencia: Edgardo David Vázquez Rodríguez (edgardo-1990@hotmail.com)

Agradecimientos: Esta investigación ha sido desarrollada en el Instituto del Agua y las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante en el marco del Proyecto CTM 2013-46669: Eliminación y/o degradación de contaminantes emergentes en aguas mediante tratamientos comb



Este obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## 1 Introducción

El agua es un elemento esencial, sin el cual no podría existir la vida tal y como la conocemos, siendo el recurso con más alto nivel de consumo para los seres humanos. Por lo tanto, su calidad, es una cuestión vital. Las aguas superficiales y subterráneas se ven amenazadas por recibir efluentes de las estaciones depuradoras de manera directa e indirecta. En la depuración de las aguas residuales urbanas es preocupante la baja eficiencia en la eliminación de compuestos orgánicos en concentraciones bajas (micro-contaminantes- MCs), lo que supone un riesgo al medio receptor en el caso de descargas y reduce las posibilidades de reutilización de ese efluente. La aparición de estos microcontaminantes en el medio acuático se ha convertido en un problema mundial de creciente preocupación (Luo et al. 2014). Es por ello que actualmente se buscan mayores rendimientos en la eliminación de estos microcontaminantes mediante la combinación de procesos físicos, biológicos y químicos.

Los microcontaminantes son sustancias previamente desconocidas o no reconocidas como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma (Yang et al. 2014). Estas sustancias son poco investigadas, generalmente de origen industrial, doméstico y mayoritariamente sin regulación. Estos compuestos se introducen a diario en el medio ambiente en muy bajas concentraciones principalmente a través de los efluentes de las EDARs. Sin embargo, por su presencia ubicua en el medioambiente, su bioacumulación y genotoxicidad son capaces de causar efectos en la salud y el medio acuático; generando así una creciente preocupación en la comunidad científica y en la planificación ambiental de varios países.

En el año 2000, la UE definió estrategias para identificar las sustancias prioritarias en relación con los ecosistemas acuáticos, seguida de la definición de normas de calidad ambiental (NCA) en 2008. Con la puesta en marcha de la Directiva 2013/39 / UE se actualiza el resultado de la política marco sobre el agua, así como la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de agua para hacer frente a esta problemática (Ribeiro et al. 2015).

Los biorreactores de membranas (MBR) se han convertido en una tecnología de última generación que puede emplearse como una alternativa legítima a los procesos de tratamientos de aguas residuales convencionales (Aslam et al. 2017). Esta tecnología se está utilizando cada vez más en el tratamiento de las aguas residuales donde se requiere una alta calidad del agua tratada, en particular para su reutilización, y donde el espacio es limitado (Aslam et al. 2017, Judd 2016). Los MBR pueden ser capaces de eliminar eficazmente un amplio espectro de microcontaminantes que incluyen compuestos que son resistentes al proceso de lodos activados (Luo et al. 2014), además de contar con una alta capacidad y eficiencia de biodegradación, así como baja producción de lodos, bajo costo y simplicidad de construcción (Karaolia et al. 2017).

El biorreactor de membranas combinado con procesos complementarios, se ha introducido como un proceso eficaz para la eliminación de contaminantes (Shahbeig et al. 2017), debido a que algunos son más refractarios y no se eliminan por completo con la tecnología MBR (Tambosi et al. 2010, Cartagena et al. 2013). Por lo tanto, es necesario un tratamiento adicional.

Actualmente los procesos de oxidación avanzada (POA) se muestran como una herramienta adecuada en la transformación y la degradación de varios MCs presentes en el agua y se han investigado de forma continua para desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de agua para hacer frente a tales contaminantes (Rozas et al. 2017). Las reacciones de oxidación principalmente se han utilizado para complementar en lugar de sustituir los sistemas convencionales y para mejorar el tratamiento de MCs. La principal ventaja de procesos de oxidación avanzados (POA) es la producción de agentes oxidantes potentes, tales como los

radicales hidroxilo (punto de radicales OH,  $E^\circ = 2,8$  V), que puede degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos de forma rápida y no selectiva (Ghatak 2014). En los últimos años, POA basados en  $O_3$  han sido ampliamente utilizados para la eliminación de contaminantes de efluentes industriales y aguas residuales (Hou et al. 2013).

El ozono es bien conocido por su capacidad para eliminar el sabor, olor, color y algunos contaminantes orgánicos, además de por sus propiedades de desinfección. La ozonización puede ser un proceso eficiente en la eliminación de una amplia gama de microcontaminantes (Ahmed et al. 2017, Ibáñez et al. 2013) presentes en los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.

Durante la ozonización, los procesos de oxidación pueden tener lugar a través de vías directas e indirectas. Mientras que en la vía directa de la oxidación se produce por medio de ozono molecular, durante la vía indirecta se produce a través de radical hidroxilo generado por la descomposición de ozono. La vía radical hidroxilo es no selectiva y los radicales reaccionan hacia la mayoría de los compuestos orgánicos. El proceso de ataque del ozono molecular es selectivo frente a grupos funcionales de alta densidad de electrones incluyendo dobles enlaces, sistemas aromáticos y aminas no protonadas (Von Gunten 2003, Marce et al. 2016).

Resultados obtenidos por (Nielsen et al. 2013, Kovalova et al. 2013) reportan buenos rendimientos en la eliminación de compuestos farmacéuticos de aguas residuales de hospitales que puede lograrse mediante un biorreactor de membrana (MBR), seguido por la ozonización. No obstante es fundamental el ajuste de la dosis óptima para una mejor evaluación de los aspectos operativos y económicos de esta tecnología. Sin embargo con la aplicación de tratamientos terciarios los verdaderos beneficios son los medioambientales (Molinos-Senante et al. 2013).

Dada la importancia de los procesos combinados en la eliminación de microcontaminantes, se propone el estudio de las reducciones de algunos de los microcontaminantes de la lista de observación establecida por la UE mediante una planta piloto de biorreactor de membrana seguido de un proceso de ozonización utilizando diferentes dosis para el tratamiento de aguas residuales urbanas.

## **2 Objetivos.**

El principal objetivo del presente proyecto es evaluar la capacidad de reducción nutrientes y los microcontaminantes de una tecnología que combina una filtración por membranas mediante una planta MBR a escala piloto seguida de un proceso de oxidación avanzada como es la ozonización. Complementariamente se aborda la influencia de la concentración de ozono en la eficiencia del proceso combinado mediante la aplicación de dos dosis diferenciadas (16 mg  $O_3/L$  y 45 mg  $O_3/L$ ).

## **3 Materiales y Métodos.**

### **3.1 Sistema biorreactor de membrana (MBR).**

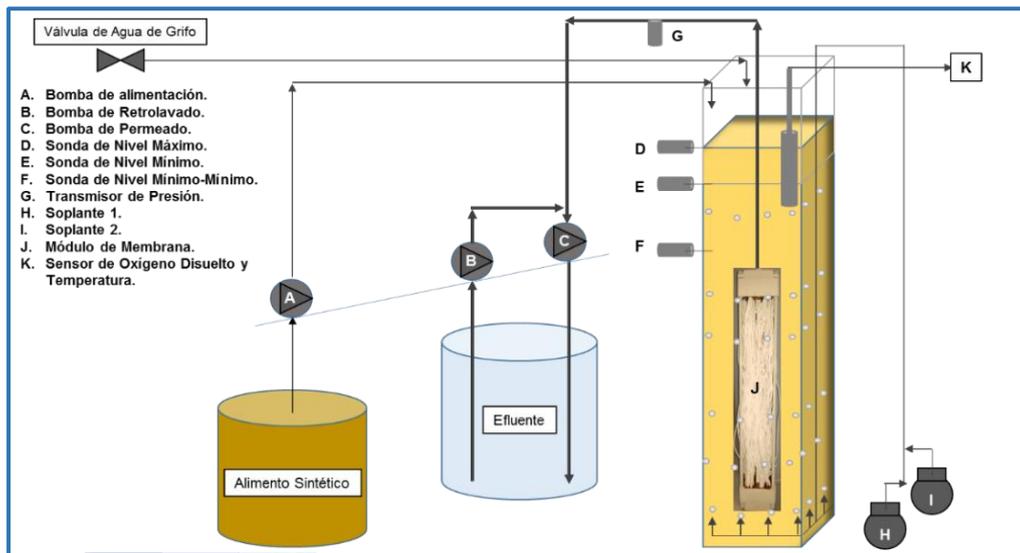
El sistema MBR a escala de laboratorio (Figura 1) consiste en un reactor de 90L (88 útiles) con un módulo de membranas sumergido, de microfiltración fibra hueca, Porous Fibers Micronet R, de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0,4  $\mu m$  y una superficie filtrante de 1  $m^2$ , un depósito de alimentación y uno de permeado. Para la alimentación y la extracción del permeado a través de las membranas se realiza con bombas peristálticas (Dosiper C1R) y (Watson – Marlow modelo 323 U/D), respectivamente.

Las principales variables de operación son monitorizadas en línea y gráficamente en un ordenador acoplado al sistema. El sistema informático actúa sobre los sensores de nivel de

líquido (Endress+Hauser, modelo Liquiphant T FTL260), el transmisor de presión (Cerabar T PMC131), las bombas, las soplantes de aireación (Aqua Medic modelo Mistral 4000) y la sonda (Endress+Hauser, modelo Oxymax COS61) de oxígeno disuelto (OD) y temperatura para mantener las diferentes operaciones de la planta automatizadas.

La filtración va desde el exterior hasta el interior de las membranas (sentido out-in), en un periodo de 10 minutos. Parte de este permeado se almacena en un depósito para ser utilizado en los retrolavados que se le realizan a las membranas durante 30 segundos.

Figura 1: Esquema de la Planta Piloto.



Las soplantes de aireación se mantienen operando permanentemente, manteniendo, mediante el burbujeo, el rascado tangencial de las membranas. Paralelamente, mediante la oxigenación, se le suministra a la biomasa la concentración del oxígeno disuelto (OD) que necesita para su crecimiento y se mantiene el licor mezcla en suspensión.

La planta se opera a tiempo de retención celular (SRT= 30 días), a temperatura ambiente, concentraciones de oxígeno de  $5 \pm 1$  mg/L, flujo promedio de  $5.44$  L/m<sup>2</sup>h, carga másica promedio de  $0.23$  KgDQO/KgSSV·día, pH entre 6.8 y 7.5 y tiempo de retención hidráulico (TRH = 20 h).

### 3.2 Calidad del Agua a Tratar.

El agua de alimentación se simula mediante agua sintética, preparada en forma de concentrado a partir de la composición del alimento sintético recomendada por la (EVS-EN ISO 8192 1999) y su relación con la concentración de nutrientes a la entrada del sistema en cantidades de productos que se detallan en la Tabla 1.

En este estudio fueron adicionados en el agua sintética (alimento) los microcontaminantes que se nombran en la Tabla 2, pertenecientes a las familias de fármacos, hormonas, producto de higiene personal, surfactantes, plastificantes y parabenos.

**Tabla 1: Composición del Alimento Sintético**

Compuesto	DQO referencia / mg·l <sup>-1</sup>	
	3038	13500
Peptona / g	1.6	177.75
Extracto de carne / g	1.1	122.20
Urea / g	0.3	33.33
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O / g	0.02	2.22
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / g	0.28	31.11
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O / g	0.04	4.44
NaCl / g	0.07	7.78
NaHCO <sub>3</sub> / g	3.038	13.50

Para determinar la concentración inicial de estos microcontaminantes se realizaron ensayos de toxicidad con el método utilizado por (Prieto-Rodríguez et al. 2013) al lodo inóculo procedente de la Estación Depuradora de Rincón de León (Alicante). De los resultados obtenidos se concluyó que una media de 10 µg/L no resultó inhibitoria en la actividad microbiana, siendo además similar a la encontrada en las aguas residuales urbanas en la cabecera de las EDARs. A esto se suma el hecho de que las trazas de estos microcontaminantes encontrados en distintos medios receptores presentan concentraciones en el orden de ng/L (Robles-Molina et al. 2014). Por todo ello se seleccionó una concentración inicial media de 10 µg/L de cada compuesto.

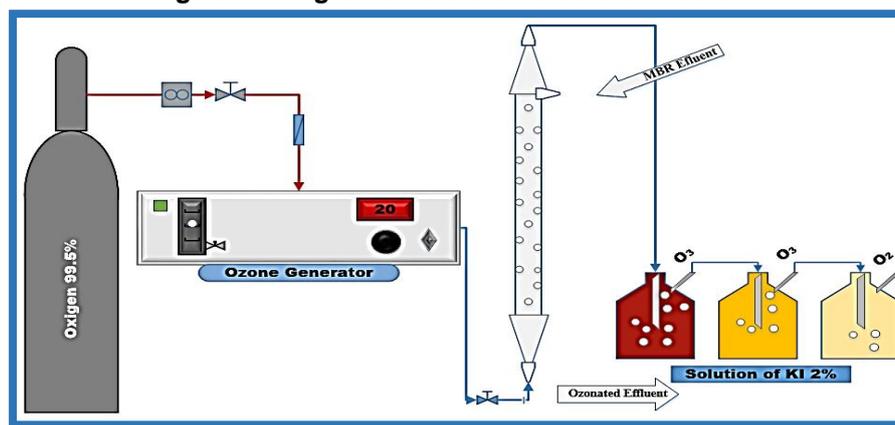
**Tabla 2: Microcontaminantes Dopados.**

FAMILIA	Compuestos	Nº REG. CAS	Fórmula Molecular
PHARMACIES	Diclofenac	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> C <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>
	Carbamazepine	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
	Ibuprofen	15687-27-1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
HORMONES	17-b-estradiol	50-28-2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
	17-a-ethynylestradiol	57-63-6	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
	Estrone	53-16-7	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
PERSONAL HYGIENE PRODUCT	Triclosan	3380-34-5	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>
SURFACTANTS	4-Octylphenol	1806-26-4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
	4-tert-Octylphenol	140-66-9	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
PLASTIFYING	Bisphenol A	80-05-7	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
	Metil Praben	99-76-3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
PARABENS	Etil Paraben	120-47-8	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
	Propil Paraben	94-13-3	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
	Butil Paraben	94-26-8	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>

### 3.3 Instalación para ozonización.

En la Figura 2 se observa esquematizado el montaje para el tratamiento de las muestras con ozono. El oxígeno es aportado desde una botella de oxígeno industrial con 99.5 % de pureza que se conecta directamente al ozonizador, y entre estos una columna de sílice cuya función es eliminar la humedad de la corriente de O<sub>2</sub> que afecta negativamente la producción de ozono.

Figura 2: Diagrama del sistema de ozonización



El ozonizador (Modelo Anseros, COM-AD-01) de 230 V con una generación efectiva de 4 g o<sub>3</sub>/h @ 100NI/h. La generación de ozono tiene lugar en tubos de descarga de gas de alto voltaje. Pulsos cortos de alto voltaje causan las descargas de gas (convirtiendo O<sub>2</sub> en O<sub>3</sub>). La generación de ozono depende de la frecuencia de los pulsos (frecuencia de pulso). Según la posición del conmutador de control del panel frontal, este parámetro estará sujeto a conseguir la deseada tasa de ozono que se monitoriza en la pantalla. El enfriamiento lo llevan a cabo ventiladores para un caudal de aire controlado. Se utilizan tubos de ozono especiales que separan los electrodos del gas mediante un cristal, el ozono no entra en contacto con ningún metal.

El ozonizador se conecta a un reactor de columna cerrado de vidrio de 50 cm de largo y 0.45 cm de diámetro que funciona de manera semicontinua respecto al gas y discontinua respecto al líquido. El ozono gas se transfiere a la muestra por la parte inferior del reactor a través de una superficie porosa (O<sub>3</sub> introducido). La transferencia del ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación de la muestra, favoreciendo el contacto agua-ozono.

No todo el ozono producido se llega a consumir en la reacción ya que parte queda en forma gaseosa en la zona superior del reactor. Este ozono debe ser destruido (O<sub>3</sub> no consumido) por lo que se colocan 3 borboteadores en serie al reactor que contienen una disolución de yoduro potásico (KI) al 2%. El ozono reacciona con el yoduro potásico reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. La cantidad de O<sub>3</sub> se calcula por el método índigo y además se mide el ozono residual.

Por lo tanto, el O<sub>3</sub> consumido por la muestra se calcula según la ecuación 1:

$$O_3 \text{ Consumido} = O_3 \text{ Introducido} - (O_3 \text{ No consumido} - O_3 \text{ Residual}) \quad (1)$$

### 3.4 Métodos Analíticos

Los sólidos en suspensión totales TSS del Licor Mezcla se analizaron de acuerdo con los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales (APHA (American Public Health Association) 1999). El pH y turbidez se determinaron con un pH-metro (modelo básico 20+ Crisona) y un turbidímetro (TBI Velp Scientifica), respectivamente.

La DQO se cuantifica por determinación fotométrica de la concentración del cromo (III) tras oxidación de dos horas con  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/Ag_2SO_4$  a  $148^\circ C$  utilizando Test de viales de digestión MACHEREY-NAGEL y espectrofotómetro Nanocolor 500D.

El nitrógeno total se cuantifica por el método de descomposición oxidativa en el bloque calefactor y determinación fotométrica con 2.6-dimetilfenol en una mezcla ácido sulfúrico/ácido fosfórico utilizando Test de viales de digestión MACHEREY-NAGEL y espectrofotómetro Nanocolor 500D.

El fósforo total (TP) se cuantifica por determinación fotométrica como azul de molibdeno tras hidrólisis ácida y oxidación a  $100-120^\circ C$  utilizando Test de viales de digestión MACHEREY-NAGEL y espectrofotómetro Nanocolor 500D.

El ozono residual disuelto en la muestra se determina por medio fotométrico con N,N-dietil-1,4-fenilendiamina (DPD)/yoduro de potasio utilizando Test de viales de digestión MACHEREY-NAGEL y espectrofotómetro Nanocolor 500D.

Las concentraciones de ozono gas de salida se determinaron y por el método índigo (APHA, AWWA, WPCF, WEF 2012).

### **3.5 Determinación de Microcontaminantes.**

Para la cuantificación y análisis de los microcontaminantes se tomaron muestras en botellas esterilizadas, se acondiciona filtrándola con filtros de 1.2 mm de fibra de vidrio, y se lleva a cabo la extracción en fase sólida con el equipo Auto Trace 280 de Vertex, empleando cartuchos Oasis HLB 6cc/ 60mg y disolventes calidad HPLC (acetato de etilo, metanol y agua de Sigma Aldrich) según (Gomez et al. 2007). El extracto recogido en cada tubo se seca con flujo de  $N_2$  y, una vez reducido el volumen, se trasvasa la muestra a un "insert" de 100  $\mu L$  donde se continúa el proceso hasta secado total, luego se reconstituye añadiendo el reactivo de derivatización: 50  $\mu L$  de BSTFA: TMCS (99:1) y 50  $\mu L$  de piridina. Se tapa el vial y se deja a  $60^\circ C$  durante 30 min, para que tenga lugar la reacción de silación. Las muestras se analizan mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. El equipo utilizado fue cromatógrafo modelo Agilent 7890 y espectrómetro de masas tipo cuadrupolo modelo Agilent 5975.

## **4 Resultados.**

### **4.1 Reducción de los Microcontaminantes.**

#### ***Reducción mediante tratamiento biológico MBR***

La concentración de cada compuesto en el influente del biorreactor de membrana se mantuvo en  $10 \mu g \cdot L^{-1}$  (representativa de aguas residuales urbanas reales). En la Tabla 3 se recogen las concentraciones medias en el efluente y los porcentajes de eliminación para los compuestos (metilparabeno, etilparabeno, ibuprofeno, 4-t-OP, propilparabeno, butilparabeno, 4-OP, triclosán, bisfenol A, carbamazepina, diclofenaco, estrona, 17-b-estradiol, 17-a-etinilestradiol) estudiados a tiempo de retención celular de 30 días.

Se observaron distintas eficiencias de eliminación en el MBR según la naturaleza de los compuestos estudiados. En la Tabla 3 se observa que hay compuestos que fueron escasamente eliminados, como la carbamazepina y el diclofenaco; moderadamente eliminado como 17-a-etinilestradiol y otros, altamente eliminados como metilparabeno, etilparabeno, ibuprofeno, 4-t-OP, propilparabeno, butilparabeno, 4-OP, triclosán, bisfenol A, estrona y 17-b-estradiol.

**Tabla 3: Concentración media de los microcontaminantes en el efluente MBR.**

Compuesto	Concentración ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	S.D. ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Porcentaje de eliminación (%)
Metilparabeno	<b>0.188</b>	<b>0.181</b>	<b>98.12</b>
Etilparabeno	<b>0.092</b>	<b>0.046</b>	<b>99.08</b>
Ibuprofeno	<b>0.076</b>	<b>0.063</b>	<b>99.24</b>
4-t-OP	<b>0.143</b>	<b>0.061</b>	<b>98.57</b>
Propilparabeno	<b>0.123</b>	<b>0.103</b>	<b>98.77</b>
Butilparabeno	<b>0.076</b>	<b>0.045</b>	<b>99.24</b>
4-OP	<b>0.114</b>	<b>0.032</b>	<b>98.86</b>
Triclosán	<b>0.032</b>	<b>0.010</b>	<b>99.69</b>
Bisfenol A	<b>0.050</b>	<b>0.000</b>	<b>99.50</b>
Carbamazepina	<b>4.733</b>	<b>1.294</b>	<b>52.67</b>
Diclofenaco	<b>3.886</b>	<b>1.449</b>	<b>61.14</b>
Estrona	<b>0.059</b>	<b>0.045</b>	<b>99.41</b>
17-b-estradiol	<b>0.056</b>	<b>0.048</b>	<b>99.44</b>
17-a-etinilestradiol	<b>0.549</b>	<b>0.289</b>	<b>94.51</b>

En la tecnología MBR es una combinación de procesos de adsorción, la biodegradación y separación por membrana que permiten la producción de un efluente de alta calidad (Taheran et al. 2016). Para los compuestos altamente eliminados es posible que la biodegradación y adsorción sean los principales mecanismos de eliminación. En el caso de los compuestos escasamente eliminados como el diclofenaco que es un oligoelemento orgánico ionizable que la eficiencia de su remoción depende del pH (preferiblemente  $\text{pH} = 5$ ) (Tadkaew et al. 2010), ya que permanece en su forma hidrófoba y permite su adsorción en el lodo. Esto justifica la baja eliminación en nuestro trabajo; ya que el MBR fue operado en pH entre 6.8 y 7.5, además La mala eliminación observada en este compuesto podría ser probablemente atribuido a la presencia de cloro en su estructura (Kimura et al. 2005).

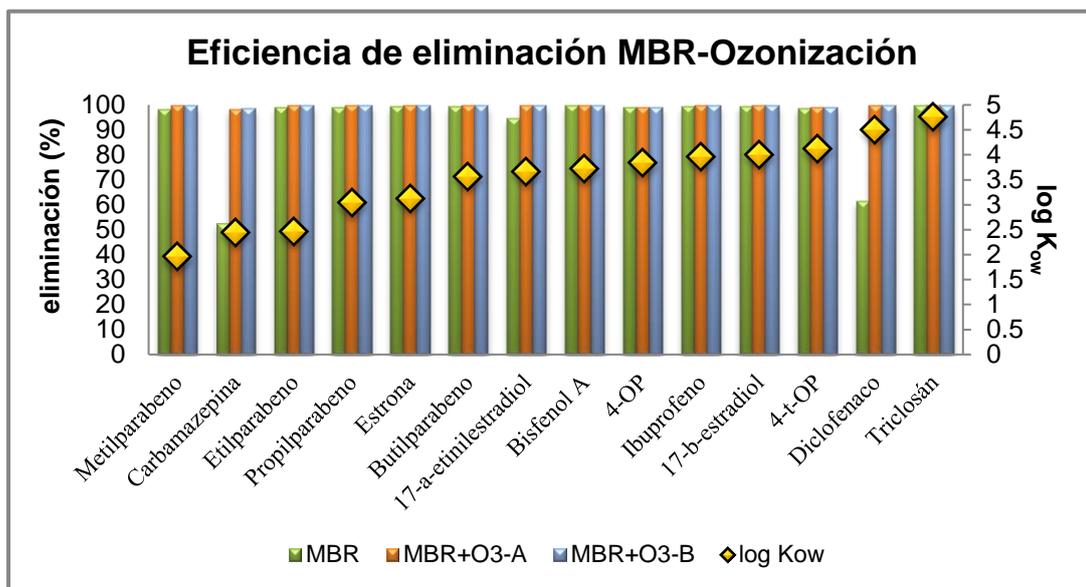
En cuanto a la carbamazepina es un compuesto no ionizable que su eliminación no depende del pH (Tadkaew et al. 2010) y que su baja eficiencia de eliminación puede atribuirse a la baja capacidad de sorción y biodegradación (Li et al. 2015b). La baja eliminación del diclofenaco y la carbamazepina también puede atribuirse a la escisión enzimática de los conjugados glucurónico de esos productos farmacéuticos y por consiguiente a la liberación de los compuestos parentales en el efluente tratado (Li et al. 2015a).

El compuesto 17-a-etinilestradiol que se elimina moderadamente mediante tratamiento MBR con un 94% que se puede comparar con otros resultados reportado como el de (Clouzot et al. 2010); con un rendimiento superior al 85 % y además indica que la sorción es el mecanismo predominante en su eliminación.

**Reducción mediante tratamiento químico de ozonización.**

El tratamiento MBR no es lo suficientemente eficaz en la eliminación de los microcontaminantes; pues varios de ellos por sus características físico-químicas son refractario al tratamiento biológico.

**Figura 3: Rendimientos de eliminación MBR + Ozonización**



Durante la ozonización, los microcontaminantes se pueden oxidar a través del ataque de la propia molécula de ozono o por el radical hidroxilo, que se deriva de la descomposición de ozono (Nakada et al. 2007).

Durante el tratamiento con ozono al efluente MBR a dos dosis se observan mejoras muy significativas en la eficiencia de la eliminación de los compuestos refractarios como la carbamazepina, el diclofenaco y el 17- $\alpha$ -etinilestradiol.

Durante la dosis baja (16 mg O<sub>3</sub>/L) aumenta la eliminación de la carbamazepina de 52% a casi el 99% de eliminación, mientras que a dosis alta (45 mg O<sub>3</sub>/L) también se obtienen porcentajes de eliminación similares como se muestra en la Figura 3, lo que da lugar a señalar que en este estudio la dosis óptima puede ser de 16 mg O<sub>3</sub>/L, ya que con ésta se alcanza un excelente rendimiento sin incrementar costos energéticos que conlleva la generación de ozono.

La eliminación del diclofenaco y la 17- $\alpha$ -etinilestradiol también mejora con la aplicación de la ozonización de un 61% y 94%, respectivamente a valores superiores a 99% con la dosis baja de ozono. Las pequeñas cantidades de los compuestos altamente eliminados por vía biológica quedan por debajo del límite de detección con la aplicación de la ozonización.

El efluente MBR presenta pH promedio de 7.70, afectando a la descomposición de O<sub>3</sub> en agua. A pH básico la generación de radicales hidroxilo OH<sup>-</sup> se acelera, y éstos radicales tienen una potente propiedad oxidante sin la función de oxidación selectiva (Xiong et al. 2011), como lo tiene el ozono molecular. Por lo tanto entre más cerca a condiciones alcalinas es más ventajoso para la eliminación de los MCs.

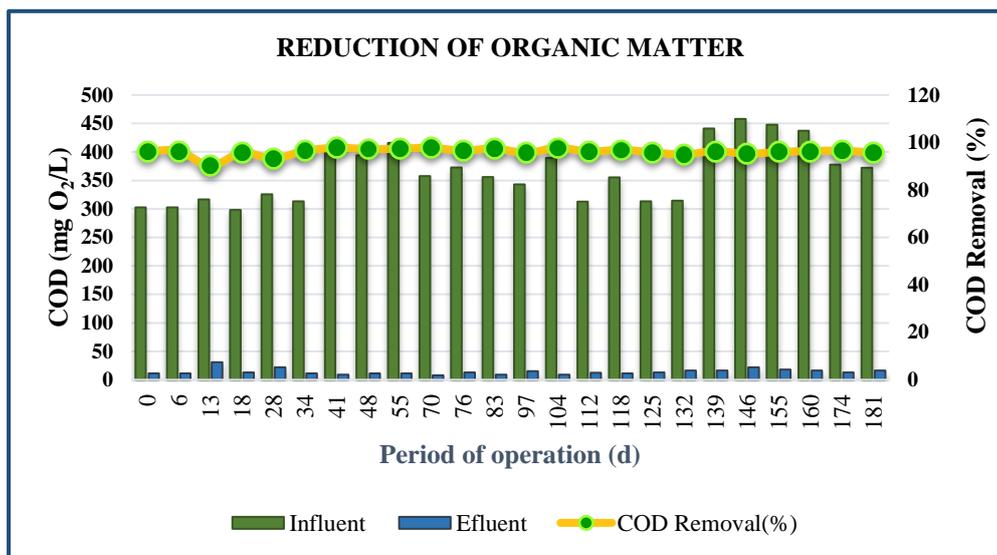
El presente estudio demuestra la utilidad de la ozonización para reducir el riesgo asociado con la presencia de MCs en los efluentes de tratamiento biológica. Sin embargo, la preocupación por la toxicidad potencial de la oxidación de los subproductos de MCs durante la ozonización se encuentra latente, lo que amerita estudiar y analizar estos subproductos mediante investigaciones posteriores. También el alto consumo energético que conlleva la generación de ozono hace la viabilidad económica de esta tecnología dependiente del precio de la energía.

#### 4.2 Reducción de Nutrientes.

Esta investigación se realizó a carga másica promedio de 0.23 KgDQO/KgSSV·día; con una demanda química de oxígeno (promedio  $\pm$  desviación estándar) de  $363 \pm 54$  mgO<sub>2</sub>/L de DQO, obteniendo reducciones de materia orgánica que se muestra en la Figura 4 en donde quedan recogidos los datos de la evolución de la DQO, tanto en la influente, como en el efluente.

Los resultados obtenidos muestran que la eficacia depurativa a lo largo del periodo de estudio fue excelente, obteniéndose un rendimiento medio de eliminación de materia orgánica en torno al 96%. Este buen desempeño de la tecnología MBR es comparado con la encontrada por (Neoh et al. 2016) en su investigación. El valor de DQO promedio en el efluente durante la investigación fue de 16 mgO<sub>2</sub>/L de DQO, lo que representa una eficacia del sistema de casi el 100%.

Figura 4: Eliminación de Materia Orgánica



La reducción de la materia orgánica no se ve afectada al dopar los contaminantes emergentes (microcontaminantes) como se muestra en la Figura 4. En particular, el día 41 de la investigación se inició el dopado de los contaminantes emergentes en el influente, obteniendo resultados de reducción de materia orgánica dentro del rango promedio.

Para el nitrógeno total se obtiene un promedio de 26% de reducción. Este potencial de eliminación de este nutriente es similar al alcanzado por (Holakoo et al. 2007). Las concentraciones de nitrógeno total que se aportaba a la entrada (influyente) se encuentran en un rango de  $37 \pm 8$  mg/L. y las obtenidas en el efluente varían en un rango  $25 \pm 7$  mg/L. En el mismo sentido el fósforo total se alcanzó un porcentaje de eliminación global promedio de fósforo total de 36% en todo el sistema. Las concentraciones de fósforo total promedio en el influente son de  $2.76 \pm 0.41$  mg/L. En el efluente, las concentraciones de fósforo total promedio

son de  $1.74 \pm 0.37$  mg/L de acuerdo a la concentración que entre al sistema. Es importante resaltar que el sistema no tiene zonas anóxica y anaerobias.

## 5 Conclusiones

El presente estudio demuestra la eficiencia de la eliminación de varios MCs mediante tratamiento biológico (MBR) seguido de un proceso de oxidación avanzada (ozonización). La combinación de MBR y la ozonización dio la eliminación eficaz (> 98%) de la mayoría de los compuestos estudiados. El MBR ha presentado buenos rendimientos en cuanto a la eliminación de los microcontaminantes, principalmente para la familia de los parabenos, plastificante, surfactante y el producto de higiene personal, donde se obtienen cifras muy significativas superiores a 99 %. En el mismo sentido los fármacos y hormonas (carbamazepina, diclofenaco y la 17-a-etinilestradiol) se reducen pero en porcentajes menores con valores medios de 52 %, 61% y 94% respectivamente. Entre las etapas de tratamiento, la ozonización es la responsable de la eliminación de los compuestos refractarios al tratamiento biológico como la carbamazepina, el diclofenaco y la 17-a-etinilestradiol, alcanzando valores de eliminación cercanos al 99 %. El estudio proporciona evidencia de campo en apoyo de los mecanismos del tratamiento biológico y la de ozonización propuestas por estudios previos. El porcentaje promedio de eliminación global de materia orgánica, nitrógeno y fósforo total fueron de 96%, 26% y 36%, respectivamente.

## 6 Bibliografía

- Ahmed, M. B., et al. Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, vol. 323, pp. 274-298 SCOPUS.
- APHA (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed., 1999, pp. 1.134.
- APHA, AWWA, WPCF, WEF. . American Public Health Association. ed., 22nd ed ed. , 2012. *Métodos Estándar Para El Examen De Agua Y Aguas Residuales*, pp. 4500-O3 B-4-145.
- Aslam, Muhammad, et al. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment: A Review of Mechanical Cleaning by Scouring Agents to Control Membrane Fouling. *Chemical Engineering Journal*, 1/1, 2017, vol. 307, pp. 897-913. ISSN 1385-8947.
- Cartagena, P., et al. Reduction of Emerging Micropollutants, Organic Matter, Nutrients and Salinity from Real Wastewater by Combined MBR-NF/RO Treatment. *Separation and Purification Technology*, 2013, vol. 110, pp. 132-143 SCOPUS.
- Clouzot, L., et al. Membrane Bioreactors for 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol Removal. *Journal of Membrane Science*, 10/15, 2010, vol. 362, no. 1–2, pp. 81-85. ISSN 0376-7388.
- EVS-EN ISO 8192. *Water Quality - Test for the Inhibition of Oxygen Consumption by Activated Sludge*. , 1999.
- Ghatak, H. R. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 44, no. 11, pp. 1167-1219 SCOPUS.
- Gomez, M. J., et al. Pilot Survey Monitoring Pharmaceuticals and Related Compounds in a Sewage Treatment Plant Located on the Mediterranean Coast. *Chemosphere*, JAN, 2007, vol. 66, no. 6, pp. 993-1002. ISSN 0045-6535.
- Holakoo, Ladan, et al. Long Term Performance of MBR for Biological Nitrogen Removal from Synthetic Municipal Wastewater. *Chemosphere*, 1, 2007, vol. 66, no. 5, pp. 849-857. ISSN 0045-6535.

- Hou, L., et al. Ultrasound-Enhanced Magnetite Catalytic Ozonation of Tetracycline in Water. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 229, pp. 577-584 SCOPUS.
- Ibáñez, M., et al. Removal of Emerging Contaminants in Sewage Water Subjected to Advanced Oxidation with Ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 9/15, 2013, vol. 260, pp. 389-398. ISSN 0304-3894.
- Judd, S. J. The Status of Industrial and Municipal Effluent Treatment with Membrane Bioreactor Technology. *Chemical Engineering Journal*, 12/1, 2016, vol. 305, pp. 37-45. ISSN 1385-8947.
- Karaolia, P., et al. Investigation of the Potential of a Membrane BioReactor Followed by Solar Fenton Oxidation to Remove Antibiotic-Related Microcontaminants. *Chemical Engineering Journal*, 2/15, 2017, vol. 310, Part 2, pp. 491-502. ISSN 1385-8947.
- Kimura, K.; HARA, H. and WATANABE, Y. Removal of Pharmaceutical Compounds by Submerged Membrane Bioreactors (MBRs). *Desalination*, 2005, vol. 178, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 135-140 SCOPUS.
- Kovalova, L., et al. Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, no. 14, pp. 7899-7908 SCOPUS.
- Li, C.; CABASSUD, C. and GUIGUI, C. Evaluation of Membrane Bioreactor on Removal of Pharmaceutical Micropollutants: A Review. *Desalination and Water Treatment*, 2015a, vol. 55, no. 4, pp. 845-858 SCOPUS.
- Li, Chengcheng, et al. Effects of Pharmaceutical Micropollutants on the Membrane Fouling of a Submerged MBR Treating Municipal Wastewater: Case of Continuous Pollution by Carbamazepine. *Water Research*, 2/1, 2015b, vol. 69, pp. 183-194. ISSN 0043-1354.
- Luo, Yunlong, et al. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and their Fate and Removal during Wastewater Treatment. *Science of the Total Environment*, 3/1, 2014, vol. 473-474, pp. 619-641. ISSN 0048-9697.
- Marce, Mireia, et al. Ozonation Treatment of Urban Primary and Biotreated Wastewaters: Impacts and Modeling. *Chemical Engineering Journal*, 1/1, 2016, vol. 283, pp. 768-777. ISSN 1385-8947.
- Molinos-Senante, M., et al. Economic Valuation of Environmental Benefits of Removing Pharmaceutical and Personal Care Products from WWTP Effluents by Ozonation. *Science of the Total Environment*, 9/1, 2013, vol. 461-462, pp. 409-415. ISSN 0048-9697.
- Nakada, Norihide, et al. Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant. *Water Research*, 11, 2007, vol. 41, no. 19, pp. 4373-4382. ISSN 0043-1354.
- Neoh, Chin Hong, et al. Green Technology in Wastewater Treatment Technologies: Integration of Membrane Bioreactor with various Wastewater Treatment Systems. *Chemical Engineering Journal*, 1/1, 2016, vol. 283, pp. 582-594. ISSN 1385-8947.
- Nielsen, U., et al. Removal of APIs and Bacteria from Hospital Wastewater by MBR Plus O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PAC Or ClO<sub>2</sub>. *Water Science and Technology*, 2013, vol. 67, no. 4, pp. 854-862 SCOPUS.
- Prieto-Rodríguez, L., et al. Application of Solar AOPs and Ozonation for Elimination of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 4, pp. 1521-1528 SCOPUS.
- Ribeiro, Ana R., et al. An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 2, 2015, vol. 75, pp. 33-51. ISSN 0160-4120.

- Robles-Molina, J., et al. Monitoring of Selected Priority and Emerging Contaminants in the Guadalquivir River and Other Related Surface Waters in the Province of Jaén, South East Spain. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 479-480, no. 1, pp. 247-257 SCOPUS.
- Rozas, Oscar, et al. Organic Micropollutants (OMPs) Oxidation by Ozone: Effect of Activated Carbon on Toxicity Abatement. *Science of the Total Environment*, 7/15, 2017, vol. 590–591, pp. 430-439. ISSN 0048-9697.
- Shahbeig, H., et al. Pharmaceutical Wastewater Treatment using Membrane Bioreactor-Ozonation System. *Water and Environment Journal*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 57-63 Scopus.
- Tadkaew, Nichanan, et al. Effect of Mixed Liquor pH on the Removal of Trace Organic Contaminants in a Membrane Bioreactor. *Bioresource Technology*, 3, 2010, vol. 101, no. 5, pp. 1494-1500. ISSN 0960-8524.
- Taheran, Mehrdad, et al. Membrane Processes for Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) from Water and Wastewaters. *Science of the Total Environment*, 3/15, 2016, vol. 547, pp. 60-77. ISSN 0048-9697.
- Tambosi, J. L., et al. Removal of Pharmaceutical Compounds in Membrane Bioreactors (MBR) Applying Submerged Membranes. *Desalination*, 2010, vol. 261, no. 1-2, pp. 148-156 SCOPUS.
- Von Gunten, U. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. *Water Research*, 2003, vol. 37, no. 7, pp. 1443-1467 SCOPUS.
- Xiong, Zhenglong; CHENG, Xiangand SUN, Dezhi. *Pretreatment of Heterocyclic Pesticide Wastewater using Ultrasonic/Ozone Combined Process.* , May 2011, 2011. Available from <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074210604652>>. ISBN 1001-0742.
- Yang, Wenbo; ZHOU, Hongdeand CICEK, Nazim. Treatment of Organic Micropollutants in Water and Wastewater by UV-Based Processes: A Literature Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 44, no. 13, pp. 1443 Water Resources Abstracts. ISSN 1064-3389, 1064-3389.