

Informe del proyecto.

Degradación anaerobia de contaminantes emergentes seleccionados.

Daniel Prats Rico, Catedrático de Ingeniería Química
Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales,
Universidad de Alicante.

Carolina López Alcarria, alumna del Máster en Gestión
Sostenible y Tecnologías del Agua, Universidad de Alicante.

Noviembre, 2016

Índice.

Resumen.....	1
1. Problemática.....	2
1.1. Contaminantes emergentes.....	2
2. Planteamiento del problema.....	3
3. Objetivos.....	4
3.1. Objetivo principal.....	4
3.1. Objetivo secundario.....	6
4. Material y métodos.....	6
4.1. Descripción de la planta piloto.....	6
4.2. Preparación del alimento.....	7
4.2.1 Preparación de contaminantes emergentes.....	7
4.3. Ensayos analíticos y frecuencia de muestreo.....	8
4.3.1. Determinación de pH y conductividad.....	8
4.3.2. Determinación de DQO.....	8
4.3.3. Determinación de fósforo total.....	8
4.3.4. Determinación de nitrógeno total.....	9
4.3.5. Análisis de pesticidas (α -endosulfán, β -endosulfán, o,p-DDD, p,p-DDD y atrazina).....	9
4.3.6. Análisis de fármacos y productos de cuidado personal (17- β -estradiol, butilparabeno, carbamazepina, ibuprofeno y triclosán).....	11
5. Resultados y discusión.....	12
5.1. Eliminación de materia orgánica.....	12
5.2. Eliminación de nutrientes: nitrógeno y fósforo.....	12
5.3. Eliminación de contaminantes emergentes.....	14
6. Conclusiones.....	16
7. Bibliografía.....	17

Índice de figuras.

Figura 1. Contaminantes emergentes en el ciclo del agua.....	3
Figura 2. Esquema de la planta híbrida con los diferentes componentes que la forman: UASB con campana para recoger el biogás, tanque aerobio y tanque de membranas.....	7
Figura 3. Evolución de DQO total en el sistema. Se representa la concentración en mg O ₂ /L de DQO en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.....	12
Figura 4. Evolución del nitrógeno total en el sistema. Se representa la concentración en mg/L de nitrógeno en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.	13
Figura 5. Evolución de fósforo total en el sistema. Se representa la concentración en mg/L de fósforo en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.....	14
Figura 6. Concentración media en el efluente y eliminación media (%) de los contaminantes emergentes.....	15

Índice de tablas.

Tabla 1. Contaminantes emergentes y propiedades de los compuestos.....	5
Tabla 2. Peso (gramos) de cada uno de los compuestos para la preparación del alimento con una DQO de 1200 mg/L.	7
Tabla 3. Frecuencia de muestreo de los parámetros analizados.....	8
Tabla 4. Iones cuantificadores, de confirmación y tiempos de retención para el análisis de pesticidas.....	10
Tabla 5. Iones cuantificadores, de confirmación y tiempos de retención para el análisis de productos farmacéuticos y de higiene personal.....	11

Resumen.

El objetivo principal de la presente memoria es evaluar la eliminación de contaminantes emergentes mediante biodegradación anaerobia. Los contaminantes emergentes son compuestos de diverso origen y naturaleza química cuya concentración en aguas es muy baja (ng/L a µg/L). Su presencia en el medio ambiente puede producir problemas como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación. Las plantas de tratamiento convencionales no consiguen eliminar en su totalidad estos compuestos. Por ello, estas sustancias retornan al medio ambiente, donde pueden encontrarse en aguas superficiales, subterráneas y de consumo humano (Patiño et al., 2014). En el presente estudio se evaluó la eliminación de contaminantes emergentes seleccionados mediante tratamiento anaerobio, en un reactor UASB a escala piloto. El UASB ("Upflow Anaerobic Sludge Blankett" o Reactor Anaerobio de Manto de Lodos de Flujo Ascendente) es una de las tecnologías que más desarrollo y difusión ha tenido en los últimos años. El lodo biológico de este sistema es altamente activo y produce una estabilización de la materia orgánica hasta metano y dióxido de carbono. Los contaminantes seleccionados para el estudio han sido pesticidas (α -endosulfán, β -endosulfán, o,p-DDD, p,p-DDD y atrazina) y productos farmacéuticos y de higiene personal (triclosán, butilparabeno, carbamazepina, ibuprofeno y 17- β -estradiol). El sistema trabajó con una carga orgánica alta y presentó una buena eliminación de esta materia, presentando valores de eliminación de DQO superiores al 80%. La mayoría de los contaminantes emergentes fueron bien eliminados del sistema, obteniendo valores medios superiores al 95%. La atrazina y el ibuprofeno presentaron eliminaciones inferiores. No obstante, los citados compuestos fueron en gran parte degradados por el sistema, obteniendo porcentajes medios de eliminación de 87.97% y 76.37% respectivamente. La carbamazepina resultó ser el contaminante más persistente en el sistema UASB, presentando una eliminación media de 35.77%.

Palabras clave: contaminantes emergentes, UASB, planta piloto, sistema anaerobio, eliminación contaminantes.

1. Problemática.

1.1. Contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes (CEs) son compuestos de diverso origen y naturaleza química cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas. Se denominan emergentes porque aún no han sido regulados, o están siendo sometidos a un proceso de regulación (Patiño et al., 2014). Los niveles de concentración de estos contaminantes en aguas son bajos, de ng/L a µg/L, y su presencia en el medio ambiente produce diferentes problemas como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación (Patiño et al., 2014), aunque generalmente se desconocen los problemas potenciales que pueden causar.

Los CEs pueden ser clasificados en seis grupos: retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas, compuestos perfluorados, fármacos y productos de cuidado personal y drogas (Patiño et al., 2014).

Algunas de estas sustancias son persistentes en el medio ambiente debido a su resistencia frente a la degradación fotoquímica, química o biológica. Además, pueden transformarse en otros compuestos que resultan más tóxicos que los iniciales (López & Irusta, 2010). Los contaminantes emergentes entran en el ciclo del agua desde diferentes vías como la industria, agricultura, ganadería, centros sanitarios y hogares (Figura 1), donde van a llegar hasta las plantas de tratamiento de agua residual (EDAR). El principal problema radica en que las plantas de tratamiento convencionales están diseñadas para eliminar o reducir la materia orgánica y nutrientes en mayores concentraciones (g/L), pero no consiguen eliminar estos contaminantes. Por ello, estas sustancias retornan al medio ambiente y se pueden encontrar en aguas superficiales, subterráneas y aguas de consumo humano (Patiño et al., 2014).

Los efectos que puede producir esta contaminación química afecta a los siguientes usos de agua: producción de alimentos, fines recreativos y reducción de la posibilidad de uso industrial y agropecuario (Barceló & López, 2008), dificultando las posibilidades de reutilización del agua.

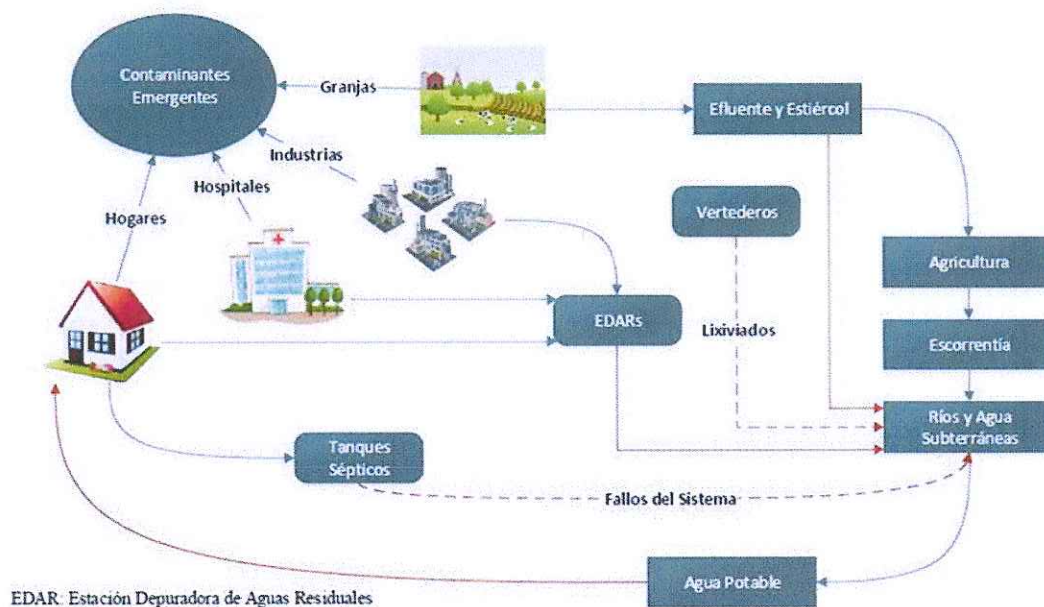


Figura 1. Contaminantes emergentes en el ciclo del agua.

2. Planteamiento del problema.

La Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE) tiene como objetivo proteger y mejorar el estado de las masas de agua superficiales continentales, las aguas de transición, aguas costeras y subterráneas. Mediante esta Directiva se pretende interrumpir o suprimir gradualmente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias.

Dichas sustancias han de ser identificadas previamente, por lo que en la Decisión nº 2455/2001/CE se estableció una listado donde se clasificaron 33 contaminantes como sustancias prioritarias. Esta lista fue revisada posteriormente y en la Directiva 2013/39/UE se adicionaron nuevos contaminantes clasificados como prioritarios, reconociéndose un total de 45 sustancias prioritarias.

Con objeto de cumplir con las normativas se requiere evaluar las tecnologías utilizadas en el tratamiento de aguas y determinar su efectividad en cuanto a la reducción o eliminación de estas sustancias prioritarias.

Tradicionalmente, las aguas residuales con características para ser tratadas biológicamente han sido sometidas a procesos de tipo aerobio, donde se consigue una eficaz mineralización de la materia orgánica (Paz, 2002). Sin

embargo, los tratamientos anaerobios presentan una serie de ventajas respecto a los tratamientos aerobios, entre los que cabe citar: menor producción de lodos en exceso, bajo requerimiento de nutrientes y energía, producción de biogás que puede aprovecharse como fuente de energía, alta flexibilidad (puede aplicarse a influentes de muy diverso tipo) y operación con altas cargas de materia orgánica (Carballa, 2005).

Una de las tecnologías que más desarrollo y difusión ha tenido en los últimos años es el sistema anaerobio U.A.S.B. (“Upflow Anaerobic Sludge Blankett” o “Reactor Anaerobio de Manto de Lodos de Flujo Ascendente”) (Mendes, 2015). Esta tecnología es aplicada especialmente en el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica.

Con la finalidad de obtener un mayor conocimiento en cuanto a la eliminación de sustancias prioritarias mediante tratamientos biológicos anaerobios, el Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante ha llevado a cabo un estudio para determinar la degradación de CEs en un reactor UASB a escala piloto.

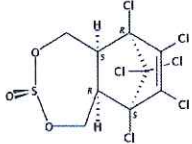
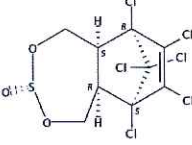
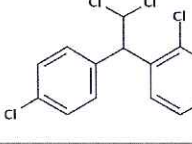
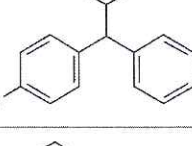
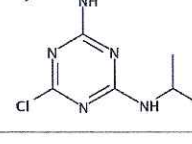
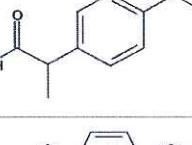
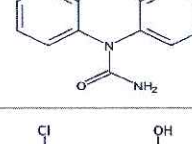
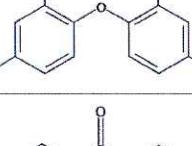
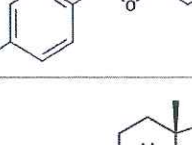
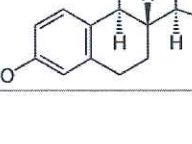
3. Objetivos.

3.1. Objetivo principal.

En el presente trabajo se pretende evaluar la eliminación de 10 CEs en un reactor UASB a escala piloto situado en el Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante.

Los contaminantes a estudiar son los siguientes: insecticidas organoclorados (α -endosulfán, β -endosulfán, o,p-DDD, p,p-DDD), atrazina (herbicida heterocíclico nitrogenado y organoclorado), triclosán (potente agente antibacteriano y antifúngico utilizado en productos de cuidado personal, organoclorado), ibuprofeno (fármaco, antiinflamatorio no esteroideo), carbamazepina (fármaco utilizado como antiepiléptico), butilparabeno (conservante en alimentación, medicina y cosmética, el más potente antifúngico de los parabenos) y 17- β -estradiol (hormona natural). La lista de CEs a estudiar queda recogida en la Tabla 1.

Tabla 1. Contaminantes emergentes seleccionados para el estudio. ¹Valores obtenidos de SciFinder, calculados mediante "Advanced Chemistry Development" (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2016 ACD/Labs).

Compuesto	Nº cas	Fórmula molecular	Peso molecular	Log K _{ow} ¹	Estructura molecular
α-endosulfán	115-29-7	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	3.83	
β-endosulfán	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	3.83	
o,p-DDD	53-19-0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,04	5.41	
p,p-DDD	72-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,04	5.81	
Atrazina	1912-24-9	C ₆ H ₁₄ ClN ₅	215,68	2.63	
Ibuprofeno	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	3.5	
Carbamazepina	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,27	1.9	
Triclosán	33-80-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	289,54	5.34	
Butilparabeno	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,23	3.41	
17-β-estradiol	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	4.15	

3.1. Objetivo secundario.

Como objetivo secundario se plantea la realización de un análisis físico-químico del afluente y efluente de la planta para evaluar la calidad del agua.

Los parámetros a estudiar son los siguientes: pH, DQO y nutrientes (nitrógeno y fósforo).

4. Material y métodos.

4.1. Descripción de la planta piloto.

El sistema consiste en una planta híbrida que consta de un reactor UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguida de un MBR (membrane biorreactor). En la Figura 2 se muestra un esquema que representa la planta de tratamiento híbrida.

El UASB presenta una cámara de digestión con flujo ascendente, donde el influente entra por la zona inferior del reactor para entrar en contacto directo con el manto de lodos anaerobio, el cual es altamente activo y da lugar a la estabilización de la materia orgánica del influente hasta metano y dióxido de carbono (Márquez & Martínez, 2016).

La operación de estos sistemas se basa en la actividad autorregulada de diferentes grupos bacterianos que establecen relaciones simbióticas entre sí de alta eficiencia metabólica bajo la forma de gránulos, cuya densidad permite la sedimentación del lodo en el digestor (Márquez & Martínez, 2016).

El sistema UASB instalado en el Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante presenta un volumen útil de 25L y contiene 8L de manto de lodo granular fluidizado. El influente (agua sintética) fluye en sentido ascendente a través del manto de lodos con una velocidad ascensional de 0.1 m/h. El tiempo de retención hidráulico (TRH) del sistema es de 37 horas.

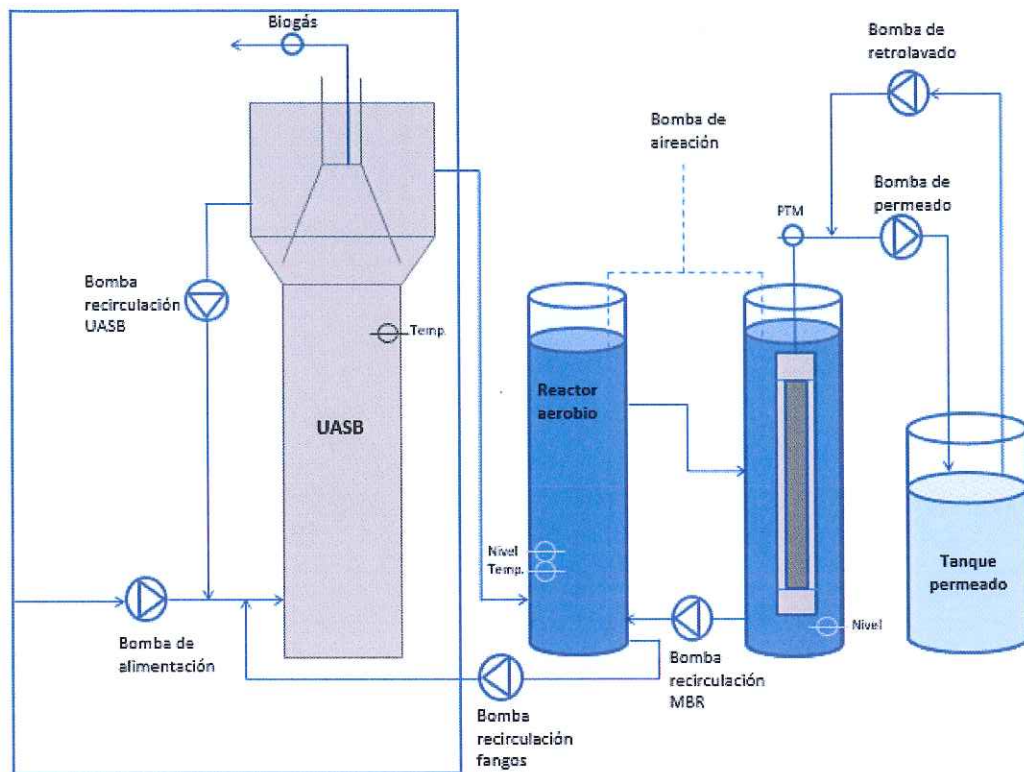


Figura 2. Esquema de la planta híbrida con los diferentes componentes que la forman: UASB con campana para recoger el biogás, tanque aerobio y tanque de membranas.

4.2. Preparación del alimento.

El sistema ha trabajado con una carga de alimentación alta, la preparación del alimento se realizó de acuerdo a la normativa ISO (1999). En la Tabla 2 se muestran los pesos de cada uno de los compuestos para la preparación del alimento con una DQO de 1200 mg/L.

Tabla 2. Peso (gramos) de cada uno de los compuestos para la preparación del alimento con una DQO de 1200 mg/L.

	Compuesto (g)						
	Peptona	Extracto de carne	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	NaCl	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
DQO (1200 mg/L)	44.24	30.41	0.55	1.11	1.94	1.7	0.6

4.2.1. Preparación de contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes fueron preparados y añadidos al alimento sintético con una concentración fija y constante de 10 ppb para cada uno de los compuestos.

4.3. Ensayos analíticos y frecuencia de muestreo.

Los parámetros analizados para hacer el seguimiento de la planta han sido pH, nitrógeno total, fósforo total y demanda química de oxígeno total (DQO). En la Tabla 3 se muestra la frecuencia de muestreo de los parámetros analizados.

Tabla 3. Frecuencia de muestreo de los parámetros analizados.

Muestra	pH	DQO total	Nitrógeno total	Fósforo total	Contaminantes emergentes
Alimento	5 días/semana	2 días/semana	2 días/semana	2 días/semana	-
Efluente (sobrenadante) UASB	5 días/semana	2 días/semana	2 días/semana	2 días/semana	2 días/semana

4.3.1. Determinación de pH y conductividad.

Equipos y materiales:

- Vaso de precipitado de 100 mL
- CRISON modelo pH BASIC 20+.

Procedimiento:

La determinación del pH es directa. Para el análisis de estos parámetros se recogen 50 mL en un vaso de precipitado y se leen los resultados que indican los correspondientes medidores.

4.3.2. Determinación de DQO.

Equipos y materiales:

- Kit Test 0-26 NANOCOLOR® (Rango: 15-160 mg/L DQO).
- Kit Test 0-29 NANOCOLOR® (Rango: 100-1500 mg/L DQO).
- Digestor (TR 300, Merck)
- Espectrofotómetro (NANOCOLOR® 500 D, Macherey-Nagel).

Procedimiento:

1. Añadir 2 ml de muestra al tubo de test.
2. Cerrar bien el tapón del tubo y agitar la muestra.
3. Poner el tubo en el digestor a una temperatura de 148°C durante 2 horas.
4. Dejar pasar unos 10 minutos y agitar de nuevo la muestra.
5. Dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente, limpiar el exterior del tubo y medir valor con el espectrofotómetro NANOCOLOR.

4.3.3. Determinación de fósforo total.

Equipos y materiales:

- Kit Test 0-26 NANOCOLOR® (Rango: 15-160 mg/L DQO).
- Kit Test 0-29 NANOCOLOR® (Rango: 100-1500 mg/L DQO).

- Digestor (TR 300, Merck)
- Espectrofotómetro (NANOCOLOR® 500 D, Macherey-Nagel).

Procedimiento:

1. Añadir 2 ml de muestra al tubo de test.
2. Cerrar bien el tapón del tubo y agitar la muestra.
3. Poner el tubo en el digestor a una temperatura de 148°C durante 2 horas.
4. Dejar pasar unos 10 minutos y agitar de nuevo la muestra.
5. Dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente, limpiar el exterior del tubo y medir valor con el espectrofotómetro NANOCOLOR.

4.3.4. Determinación de nitrógeno total.

Equipos y materiales:

- Kit Test 0-88 NANOCOLOR® (Rango: 5-220 mg/L N).
- Digestor (TR 300, Merck).
- Espectrofotómetro (NANOCOLOR® 500 D, Macherey-Nagel).

Procedimiento:

1. Añadir 0.5 ml de muestra al tubo de test.
2. Añadir 1 cuchara rasa de R1.
3. Cerrar bien el tapón del tubo y agitar la muestra.
4. Poner el tubo en el digestor a una temperatura de 100°C durante 1 hora.
5. Dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente.
6. Añadir 1 Nanofix (solución de descomposición) y agitar.
7. Abrir el tubo de test Nitrógeno Total y añadir 0,5 mL de solución de descomposición.
8. Cerrar y voltear el tubo.
9. Esperar 10 minutos.
10. Limpiar el exterior del tubo y medir valor con el espectrofotómetro NANOCOLOR.

4.3.5. Análisis de pesticidas (α -endosulfán, β -endosulfán, o,p-DDD, p,p-DDD y atrazina).

Equipos y materiales:

- Filtros de fibra de vidrio de 1.22 mm (Milipore).
- Auto Trace 280 de Vertex, cartuchos Oasis HLB 6cc/60mg.
- Disolventes calidad HPLC.
- Agua Sigma Aldrich.
- Cromatógrafo Agilent 7890 con columna de tipo capilar (30m x 0.25mm DI, $df=0.25 \mu m$), modelo Agilent 19091S-433 HP-5MS.
- Espectrómetro de masas tipo cuadrupolo Agilent 5975.

Procedimiento:

1. Acondicionamiento de las muestras y extracción en fase sólida (SPE, "solid phase extraction").
 - 1.1. Se filtran 200 mL de muestra procedente del efluente.
 - 1.2. Adición de ácido clorhídrico a las muestras para favorecer la retención de los compuestos con bajo coeficiente de $\log K_{ow}$, hasta obtener un $pH < 4$.
 - 1.3. Acondicionamiento de los cartuchos del equipo Auto Trace con 6 mL de diclorometano (30 mL/min), 6 mL de metanol (30 mL/min) y 6 mL de agua HPLC (30 mL/min).
 - 1.4. Carga de las muestras del efluente (200mL) en el equipo, con un flujo de 10 mL/min.
 - 1.5. Lavado con 6 mL de agua (20mL/min).
 - 1.6. Elución con 2.5 mL de acetonitrilo:diclorometano (1:1, v/v) (3 mL/min), seguida de 3.2 mL de diclorometano (3 mL/min).
2. Evaporación y reconstitución.
 - 2.1. Se recogen los extractos en tubo de ensayo.
 - 2.2. Secado con flujo de N_2 durante 15 minutos para eliminar los disolventes.
 - 2.3. Se trasvasa la muestra a un "insert" y se continúa el proceso hasta el secado total.
 - 2.4. Reconstitución de las muestras con 200 μ L de disolución de patrón interno (500 μ g/L en trifenilfosfato).
3. Análisis GC-MS: análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Las muestras fueron analizadas en modo SIM, para la cuantificación con ión principal e identificación con los iones de confirmación. En la Tabla 4 se muestran los iones cuantificadores, iones de confirmación y el tiempo de retención para cada uno de los contaminantes y patrón interno.

Tabla 4. Iones cuantificadores, de confirmación y tiempos de retención para el análisis de pesticidas.

Compuestos	Ión cuantificador (m/z)	Ión confirmación (m/z)	Tiempo de retención (min)
Atrazina	200	215, 173	10, 16
α -endosulfan	241	195, 239, 237	16, 59
β -endosulfan	241	195, 207, 237	18, 81
<i>o,p</i> -DDD	235	165, 199, 237	19, 32
<i>p,p</i> -DDD	235	165, 199, 237	20, 96
Trifenilfosfato (patrón interno)	326	325, 77, 215	21, 85

4.3.6. Análisis de fármacos y productos de cuidado personal (17- β -estradiol, butilparabeno, carbamazepina, ibuprofeno y triclosán).

1. Acondicionamiento de las muestras y extracción en fase sólida (SPE, "solid phase extraction").
 - 1.1. Se filtran 200 mL de muestra procedente del efluente.
 - 1.2. Adición de ácido clorhídrico a las muestras para favorecer la retención de los compuestos con bajo coeficiente de $\log k_{ow}$, hasta obtener un $\text{pH} < 4$.
 - 1.3. Acondicionamiento de los cartuchos del equipo Auto Trace con acetato de etilo (5 mL; 4mL/min), metanol (5 mL; 4mL/min) y 6 mL de agua (30 mL/min).
 - 1.4. Carga de las muestras del efluente (200mL) en el equipo, con un flujo de 10 mL/min.
 - 1.5. Lavado con 6 mL de agua (20mL/min).
 - 1.6. Elución con 4 mL de acetato de etilo (4mL/min), seguida de 4 mL de acetato de etilo:metanol (1:1,v/v) (4mL/min).
2. Evaporación y reconstitución.
 - 3.1. Se recogen los extractos en tubo de ensayo.
 - 3.2. Secado con flujo de N_2 durante 15 minutos para eliminar los disolventes.
 - 3.3. Se trasvasa la muestra a un "insert" y se continúa el proceso hasta el secado total.
 - 3.4. Reconstitución de las muestras con 100 μL de disolución de patrón interno (500 $\mu\text{g/L}$ en trifenilfosfato y carbamazepina-d10).
4. Derivatización de las muestras para análisis cromatográfico.
 - 4.1. Se evapora y reconstituye la muestra con el reactivo de derivatización (50 μL de BSTFA:TMCS (99:1) y 50 μL de piridina).
 - 4.2. Se calienta la muestra a 60°C durante 30 minutos para que tenga lugar la reacción de silación.
5. Análisis GC-MS: análisis en modo SIM mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

En la Tabla 5 se muestran los iones cuantificadores y cualificadores y tiempo de retención para el análisis en modo SIM de los compuestos.

Tabla 5. Iones cuantificadores, de confirmación y tiempos de retención para el análisis de productos farmacéuticos y de higiene personal.

Compuestos (derivatizados)	Ión cuantificador (m/z)	Ión confirmación (m/z)	Tiempo de retención (min)
Ibuprofeno	160	263, 234	7, 04
Butilparabeno	210	193, 266	8,30
Triclosán	347	200, 362	13, 79
Carbamazepina-d10 (patrón interno)	203	204	16, 84
Carbamazepina	193	192, 194	16, 93
Trifenilfosfato (patrón interno)	326	325, 215	20, 18
17- β -estradiol	419	285, 129	26, 98

5. Resultados y discusión.

El sistema se ha mantenido en rango mesofílico, con una temperatura media de 29.72 ± 1.07 °C. El pH medio del influente fue de 7.68 ± 0.29 y el efluente de 7.09 ± 0.36 .

5.1. Eliminación de materia orgánica.

El sistema UASB presenta un buen rendimiento en la eliminación de materia orgánica, con un valor promedio de $84 \pm 2.1\%$. La DQO media del influente fue de 1044 ± 136.56 mg/L, y la DQO media a la salida del UASB fue de 162 ± 22.35 mg/L.

En la Figura 3 se muestra la evolución obtenida de DQO total en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.

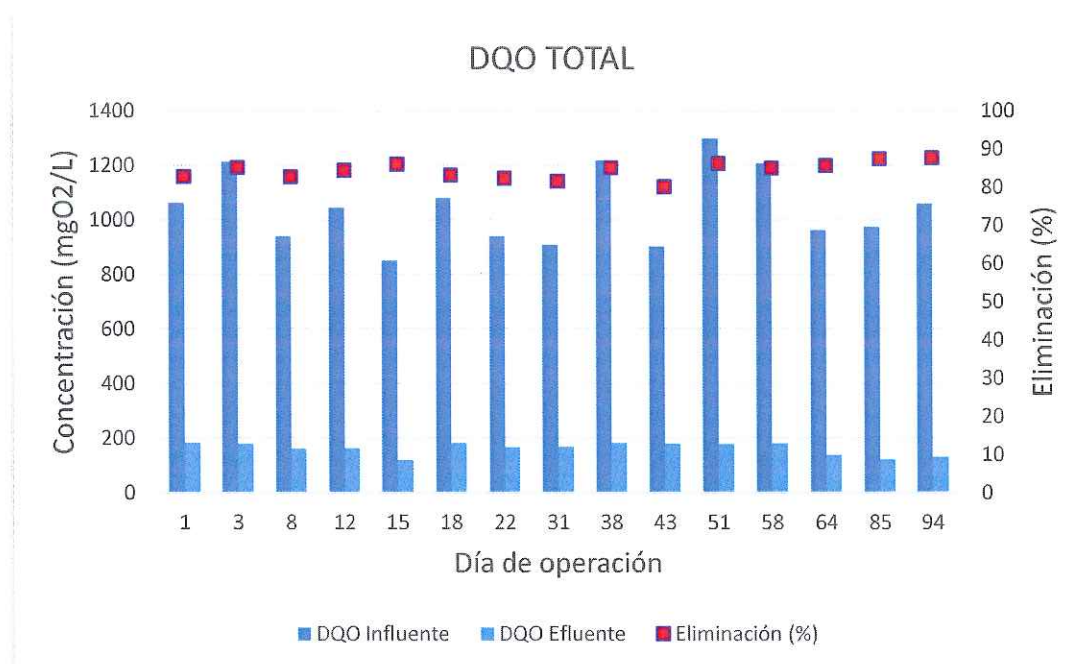


Figura 3. Evolución de DQO total en el sistema. Se representa la concentración en mg O₂/L de DQO en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.

5.2. Eliminación de nutrientes: nitrógeno y fósforo.

Durante la investigación se realizó un seguimiento de la concentración de los nutrientes en la planta de tratamiento. Los resultados obtenidos muestran una bajísima o nula eliminación de nutrientes. De acuerdo con la bibliografía (Rodríguez et al., 2007), los sistemas anaerobios no eliminan nutrientes debido a su baja necesidad porque los índices de producción de biomasa son bajos.

En la Figura 4 se muestra la concentración del nitrógeno en la entrada y salida del sistema UASB. El valor máximo de eliminación alcanzado fue de 9.16%, sin embargo, se puede observar que en general no existe eliminación de nitrógeno durante la digestión anaerobia, llegando incluso a observarse concentraciones de nitrógeno mayores en la salida que en la entrada del sistema, debido a que durante la lisis celular el nitrógeno que formaba parte de la biomasa es expulsado al medio a través del efluente.

Para que se lleve a cabo la eliminación de nitrógeno se requiere una etapa aerobia para la nitrificación, y una etapa anóxica para la desnitrificación, dicha configuración no está presente en el UASB, por ello los rendimientos de eliminación presentados son tan bajos. En el sistema el nitrógeno orgánico es hidrolizado a nitrógeno amoniacal. La incorporación de este nutriente en la biomasa durante el crecimiento celular puede ser una de las causas por la que se observa eliminación de nitrógeno en algunos días de operación.

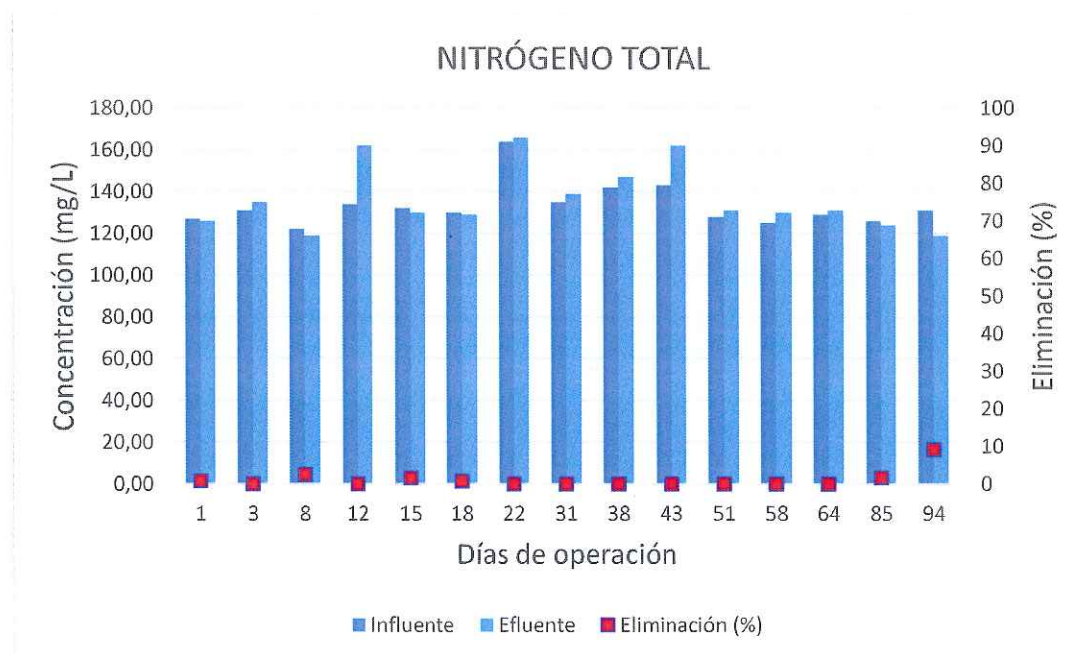


Figura 4. Evolución del nitrógeno total en el sistema. Se representa la concentración en mg/L de nitrógeno en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.

El fósforo total (Figura 5), ha presentado eliminaciones muy bajas, con un valor máximo de 14.6% y un valor promedio de eliminación de 10.1%. En varios puntos del estudio no se ha observado eliminación de fósforo, y, al igual que con el

nitrógeno, en algunos casos la concentración del nutriente era mayor en la salida que en la entrada del sistema.

Las bacterias anaerobias utilizan ácidos grasos de cadena corta (acetato principalmente) para sintetizar y almacenar sustancias de reserva intracelulares en forma de polihidroxialcanoatos (PHA). La síntesis de estas moléculas requiere energía que es suministrada por el polifosfato acumulado intracelularmente, el cual es hidrolizado y liberado al medio en forma de fosfatos solubles (Llavador, 2015). Este proceso y la lisis celular son los causantes del aumento de la concentración de fósforo total en el efluente, mientras que la eliminación de fósforo se debe a su incorporación intracelular en forma de polifosfatos.

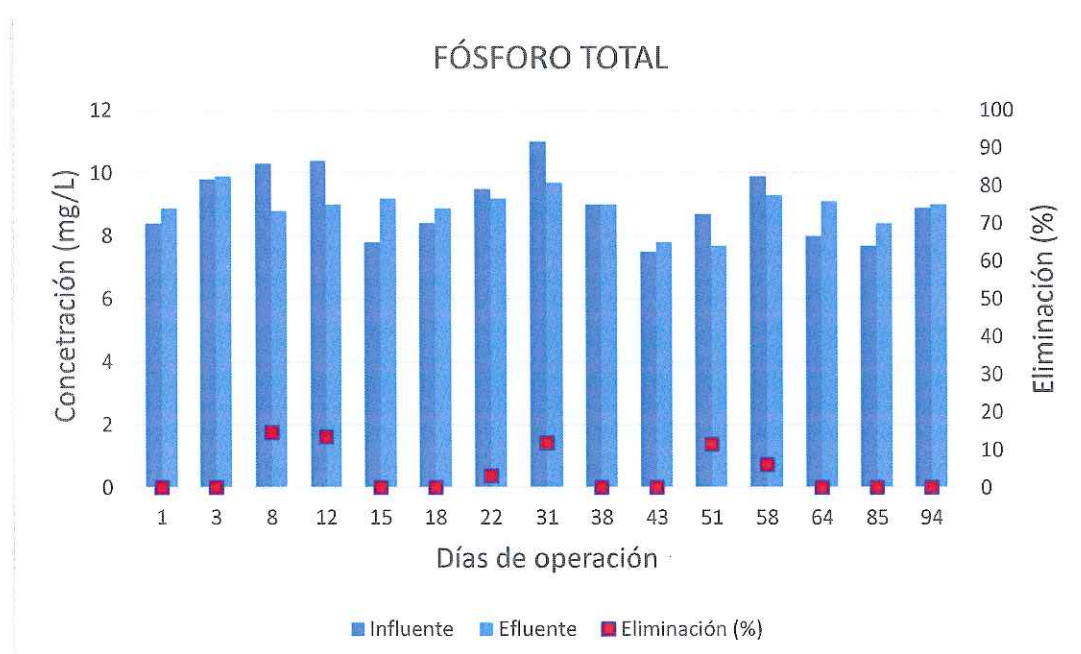


Figura 5. Evolución de fósforo total en el sistema. Se representa la concentración en mg/L de fósforo en el influente y efluente, así como el porcentaje de eliminación.

5.3. Eliminación de contaminantes emergentes.

En la Figura 6 se muestran las concentraciones medias obtenidas de los contaminantes emergentes en el efluente del UASB y el porcentaje de eliminación medio.

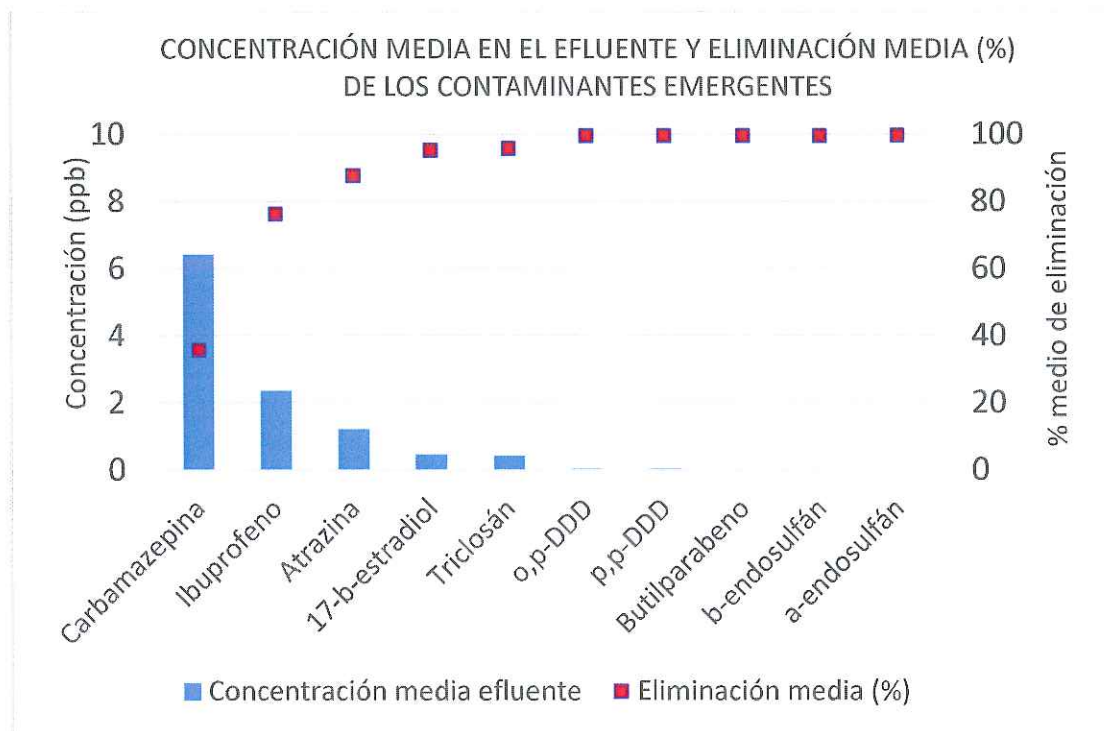


Figura 6. Concentración media en el efluente y eliminación media (%) de los contaminantes emergentes.

Los insecticidas organoclorados α -endosulfán, β -endosulfán, o,p-DDD y p,p-DDD mostraron muy buenas eliminaciones en el sistema, así como el conservante butilparabeno.

Las eliminaciones de la hormona 17- β -estradiol y el triclosán fueron altas, aunque algo inferiores a la de los compuestos anteriores, obteniendo valores medios de eliminación de 95.28% y 95.88% respectivamente.

La atrazina, el ibuprofeno y la carbamazepina mostraron ser los contaminantes más persistentes en el sistema UASB, con valores medios de eliminación de 87.97%, 76.37% y 35.77%, respectivamente.

Otras investigaciones también han reportado la persistencia de estos contaminantes en sistemas UASB. Alvarino et al.(2014) obtuvieron eliminaciones inferiores a las encontradas en este estudio para la carbamazepina y el ibuprofeno, con valores de eliminación menores al 20% para ambos compuestos. La atrazina mostró una eliminación superior a la encontrada en la bibliografía, Ghosh et al. (2005) reportaron valores en torno al 40-50% para este contaminante.

Los porcentajes de eliminación obtenidos en la investigación, demuestran que los UASB presentan una alta biodegradación de CEs. Sin embargo, no significa que la eliminación sea totalmente debida a la biodegradación de las sustancias en cuestión, una parte de estos porcentajes podría deberse a otros mecanismos de eliminación como la biosorción en el fango biológico o la volatilización de los contaminantes emergentes junto al biogás producido durante la digestión anaerobia.

Como recomendación, sería de interés el estudio de los subproductos de degradación, ya que durante su transformación se pueden generar compuestos más tóxicos y persistentes que los iniciales. Por ejemplo, el triclosán bajo condiciones anaerobias puede ser metilado dando como producto el metiltriclosán que presenta mayor toxicidad y persistencia (Butkovskyi et al., 2016).

6. Conclusiones.

El UASB como sistema presentó, de forma general, buenos resultados en los parámetros de operación estudiados. Siendo una buena tecnología para el tratamiento de aguas residuales con elevada carga de materia orgánica.

El rendimiento de eliminación de DQO presentó muy buenos resultados, con un valor medio de eliminación de $84 \pm 2.1\%$ lo que hace que sea un sistema adecuado para el tratamiento de aguas con elevadas cargas de materia orgánica. Según la bibliografía (Collazos, 2008), estos sistemas permiten la aplicación de cargas orgánicas superiores a 30 kg DQO/m³d.

La eliminación de los nutrientes, nitrógeno y fósforo, fue muy baja o nula, observándose en algunos días de operación niveles superiores en el efluente que en el influente. El nitrógeno y fósforo orgánicos son hidrolizados a amonio y fosfato pero no son eliminados del sistema, y como consecuencia, su concentración aumenta en la fase líquida (Ali et al., 2001).

Además de la presencia de nutrientes en el efluente, el agua tratada puede contener microorganismos patógenos (Ali et al., 2011). Por lo que se recomienda aplicar alguna alternativa de postratamiento que facilite la reducción de estos

parámetros buscando cumplir con las normativas ambientales, cada vez más exigentes.

Se obtuvo una buena biodegradación de los contaminantes emergentes. El o,p-DDD, p,p-DDD, α -endosulfán, β -endosulfán, 17- β -estradiol, triclosán y butilparabeno presentaron eliminaciones superiores al 95%. La atrazina y el ibuprofeno fueron parcialmente eliminados del sistema, con unos porcentajes medios de 87.97% y 76.37%, respectivamente. La carbamazepina fue la sustancia más persistente del sistema, con una eliminación media de 35.77%.

La carbamazepina, además de ser muy persistente bajo condiciones anaerobias presenta recalcitrancia en sistemas aerobios como fangos activos y biorreactores de membrana (Bernal et al., 2014). En la actualidad se están llevando a cabo investigaciones con tratamientos avanzados para determinar cuáles son los mejores métodos de eliminación de éste y otros contaminantes muy persistentes. El tratamiento con carbón activo y la ozonización han presentado buenos resultados de eliminación en otros estudios, investigadores como Kovalova et al. (2013) consiguieron eficiencias de eliminación para la carbamazepina superiores a un 99% con estos tratamientos. El tratamiento con ósmosis inversa también puede mejorar la eficiencia en su eliminación, Bernal et al. (2014) obtuvieron una eliminación del 90% para este compuesto mediante ósmosis inversa.

De forma general, el sistema presentó altos porcentajes de eliminación en los contaminantes emergentes estudiados, siendo el compuesto más persistente la carbamazepina, lo que corrobora las investigaciones sobre este compuesto de autores como Alvarino et al. (2014) y Ghosh et al. (2005).

7. Bibliografía.

Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 506-513. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>

Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas De Presentación*

De Resultados: El Estado Ecológico De Las Masas De Agua. Panel Científico-Técnico De Seguimiento De La Política De Aguas, Sevilla.

- Bernal, M.A., Domínguez, L., Cases, V., Cartagena P. & D. Prats, 2014. *Uso de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para la mejora en la eliminación de contaminantes emergentes no degradados en procesos biológicos*. 10th International Congress AEDYR, 26-28 de noviembre de 2014, Sevilla (España).
- Butkovskyi, A., Rijnaarts, H. H. M., Zeeman, G., & Hernandez Leal, L. (2016). Fate of personal care and household products in source separated sanitation. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 427-434. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.059>
- Carballa, M. (2005). *Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Sewage Treatment Plants Focusing on the Anaerobic Digestion of Sludge*.
- Ghosh, P. K., Philip, L., & Bandyopadhyay, M. (2005). Management of Atrazine bearing wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor-adsorption system. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 9(2), 112-121.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., ... & McArdell, C. S. (2013). Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental science & technology*, 47(14), 7899-7908.
- Llavador, F. (2015). *Cinética de procesos en sistemas de tratamiento de aguas residuales*. Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del agua. Cuaderno de apuntes.
- López, R., & Irusta, R. (2010). *Tendencias en el tratamiento de contaminantes emergentes*. Foro Regional de Sostenibilidad e I+D+i, Valladolid.
- Márquez, M. & Martínez, S. (2016). *Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente (RAFA's o UASB)*. *Antología* (1st ed.). Centro tecnológico de Aragón. <http://chita.aragon.unam.mx/papime100310/documentos/RAFA.pdf>

- Mendes, L. (2015). *Estudio de un sistema híbrido UASB+MBR para el tratamiento de aguas residuales urbanas*. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Alicante.
- Rodríguez, A., Letón, A., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S. & [Sanz, J. M.](#) (2007). [Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales](#). Universidad de Alcála del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME)
- Patiño, Y., Díaz, E., & García, S. O. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: Tipos y sistemas de tratamiento. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Paz, D. M. (2002). *Biodegradación anaerobia de compuestos tóxicos en aguas residuales industriales*.
- Reyes-Contreras, C., Matamoros, V., Ruiz, I., Soto, M., & Bayona, J. M. (2011). Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. *Chemosphere*, 84(9), 1200-1207. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.003>