

Informe del proyecto

Eliminación de Triazinas y Organoclorados por combinación de BRM y post-tratamientos

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

Olivia González Martínez, Investigador predoctoral
Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales
Universidad de Alicante.

Noviembre, 2016

ÍNDICE

ÍNDICE.....	2
ÍNDICE DE IMÁGENES.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
RESUMEN	7
1. Problemática	8
1.1 El Agua en el Mundo.....	8
1.2 Planteamiento del problema.....	10
1.3 Objetivo general del proyecto.....	11
1.4 Objetivos específicos	11
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
2.1 Descripción de la Planta Piloto.....	12
2.1.1 Características de la membrana utilizada	13
2.1.2 Descripción de los post-tratamientos.....	14
2.2 Materiales y Métodos analíticos	18
2.2.1 Preparación de la muestras	18
2.2.2 Planificación de ensayos.....	19
2.2.3 Técnicas Analíticas.....	19
2.2.4 Contaminantes Emergentes	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Parámetros operacionales	26
3.2 Parámetros físicos, químicos y biológicos analizados.....	27
3.2.1 pH	28
3.2.2 Conductividad.....	28
3.2.3 Reducción de materia orgánica.....	29

3.2.4 Sólidos en suspensión.....	30
3.2.6 Nitrógeno Total	31
3.2.7 Fósforo Total	33
3.3 Reducción de contaminantes emergentes en el BRM	34
3.4 Reducción de contaminantes emergentes en los post-tratamientos.....	35
3.4.1 Nanofiltración.....	35
3.4.2 Ósmosis Inversa.....	36
3.4.3 Ozonización.....	37
3.4.4 Comparación de los post-tratamientos	38
4. CONCLUSIONES.....	41
5. RECOMENDACIONES	43
6. BIBLIOGRAFÍA	44

ÍNDICE DE IMÁGENES

Figura 1-1 Distribución global de agua en el mundo.	8
Figura 1-2 Esquema de movimiento de los contaminantes emergentes en el agua.....	9
Figura 1-3 Fuentes de generación de los CEs.....	10
Figura 2-1 Esquema de la planta piloto.....	13
Figura 2-2 Equipo utilizado en los post-tratamientos de NF y OI.....	15
Figura 2-3 Equipo utilizado en los post-tratamientos de UV.....	17
Figura 2-4 Equipo utilizado en el post-tratamientos de Ozonización.....	17
Figura 2-5 pHmetro CRISON (Modelo BASIC 20+).....	20
Figura 2-6 Conductivímetro CRISON (Modelo CM 35).....	21
Figura 2-7 Equipos utilizados: Balanza (A), Sistema de filtración (B) y Estufa (C).	21
Figura 2-8 Equipos utilizados para obtener la DQO: Digestor(A) y Espectrofotómetro (B).....	22
Figura 3-1 Ciclos de permeado y retrolavado durante la filtración.....	27
Figura 3-2 Flujo durante los días de operación.....	27
Figura 3-3 Valores de pH registrados en el agua del afluente y efluente.....	28
Figura 3-4 Valores de conductividad registrados en el agua del afluente y efluente	29
Figura 3-5 Eliminación de materia orgánica.....	30
Figura 3-6 Evolución de los SST en el reactor biológico y su influencia en la calidad del permeado.....	31
Figura 3-7 Potencial de reducción del Nitrógeno Total.....	32
Figura 3-8 Potencial de reducción del Fósforo Total.....	33
Figura 3-9 Eliminación media de los contaminantes emergentes en el BRM.....	34
Figura 3-10 Porcentaje de mejora de la eliminación de CEs con el post-tratamiento de NF.....	36
Figura 3-11 Porcentaje de mejora de la eliminación de CEs con el post-tratamiento de OI.....	37

Figura 3-12 Porcentaje de mejora de la eliminación de CEs con el post-tratamiento de O ₃	38
Figura 3-13 Comparación de los % de eliminación alcanzados con el BRM y los post- tratamientos	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Características técnicas de la membrana MICRONET R	14
Tabla 2-2 Características técnicas de la membranas de NF	15
Tabla 2-3 Características técnicas de la membranas de OI	16
Tabla 2-4 Características técnicas de la lámpara UV	16
Tabla 2-5 Características técnicas de generador de Ozono	18
Tabla 2-6 Composición del alimento concentrado	18
Tabla 2-7 Contaminantes adicionados en el agua sintética	19
Tabla 2-8 Tipos y frecuencia de ensayos	19
Tabla 2-9 Lista de CEs dopados en el BRM	23
Tabla 2-10 Proceso de extracción en fase sólida	24
Tabla 2-11 Listado de compuestos. Iones de cuantificación (principal) y de confirmación.	25
Tabla 3-1 Parámetros operacionales.....	26
Tabla 3-2 Estadísticos descriptivos de la conductividad en el afluente y efluente del BRM	29
Tabla 3-3 Estadísticos descriptivos de la concentración de DQO en el afluente y en efluente del BRM	30
Tabla 3-4 Estadísticos descriptivos de la concentración SST en el reactor.....	31
Tabla 3-5 Estadísticos descriptivos de la concentración de Nitrógeno Total en el afluente y en efluente del BRM.....	32
Tabla 3-6 Estadísticos descriptivos de la concentración de Fósforo Total en el afluente y en efluente del BRM.....	33

RESUMEN

El agua es un recurso finito, actualmente su disponibilidad es crítica en todo el mundo y cada día más compleja. La gestión de los recursos hídricos, la continua y cambiante contaminación de los mismos, el cambio climático y el crecimiento de la población son solo alguno de los factores responsables de esta peligrosa situación. Debido a este escenario, se hace imperioso el contar con un control cada vez más efectivo de la calidad del agua a nivel global.

El enfoque de las investigaciones recientes se ha extendido más allá de los contaminantes ambientales clásicos, para incluir en las líneas de estudios, contaminantes que engloban una creciente infinidad de compuestos de uso común en las áreas urbanas, industriales (industria farmacéutica, metalúrgica, etc.), y de origen agrícola o ganadero. La presencia de estos en las aguas residuales constituye un problema, cuyo impacto en los distintos sectores ambientales y en el ser humano aun no son del todo conocidos.

En este sentido, resultan necesarios contar no solo métodos de análisis para su control, sino el desarrollo de tratamientos eficaces para su eliminación, dado que suelen ser compuestos resistentes a la biodegradación.

En base a lo antes expuesto, el objetivo de este trabajo fue estudiar la utilidad de post-tratamientos como: nanofiltración, ósmosis inversa, ozonización y ultravioleta en la eliminación de estos contaminantes emergentes que persisten en aguas residuales tras los tratamientos habituales.

Se evaluó agua sintética de características equivalentes al agua residual urbana a la que se le incorpora 10 ppb de los contaminantes estudiados (α -endosulfán, alacloro, atrazina, β -endosulfán, dieldrín, isodrín, o,p-DDD, p,p-DDD, terbutilazina, trifluralina). Esta fue tratada en un Birreactor de Membrana y el efluente de este se sometió a los diferentes post-tratamientos mencionados anteriormente.

Los resultados obtenidos indican que el Biorreactor de Membrana es eficiente en el tratamiento de aguas residuales urbanas a una carga orgánica baja, logrando resultados excelentes tanto en los parámetros operacionales como parámetros analíticos. Este sistema también demostró ser adecuado para la eliminación de contaminantes emergentes de la fracción acuosa tales como α -endosulfán, alacloro, β -endosulfán, dieldrín, isodrín, o,p-DDD, p,p-DDD, trifluralina donde se alcanzaron porcentajes superiores al 93 %. Los contaminantes más recalcitrantes durante el proceso fueron atrazina y terbutilazina cuyos porcentajes medios de eliminación fueron 64,34% y 75,25 %, respectivamente, los cuales después de ser tratados con los distintos post-tratamientos mejoraron significativamente estas eficiencias de eliminación obtenidas en el proceso BRM.

1. PROBLEMÁTICA

1.1 El Agua en el Mundo.

La historia de la humanidad ha estado siempre marcada por la disponibilidad de agua, favoreciendo el florecimiento de civilizaciones en periodos de abundancia o su colapso en periodos de ausencia prolongada. Durante los últimos 300 años los usos del agua en el mundo se ha incrementado 40 veces. En tanto que entre 1900 y 1995 estos usos se incrementaron por un factor de seis, esto es, más del doble del crecimiento de la población mundial.

El agua constituye el elemento principal de nuestro planeta Tierra, el promedio anual de disponibilidad de agua es de aproximadamente 1386 millones de kilómetros cúbicos, el 97.5% de los cuales es agua salada y únicamente el 2.5% que equivalen a 35 millones de kilómetros cúbicos es agua dulce, de esto casi el 70% no está disponible para el consumo humano ya que se encuentra en los glaciares, en la nieve y en el hielo. Del agua dulce, solo una pequeña porción se encuentra disponible en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración, esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva. (López et al., 2015)

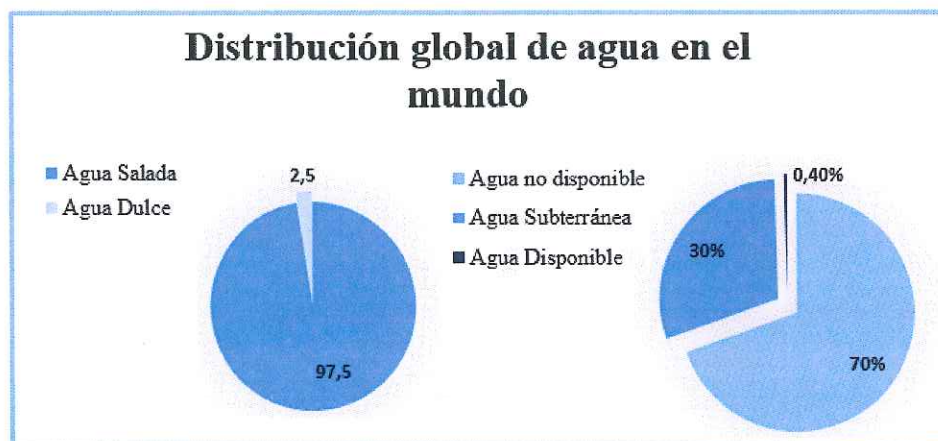


Figura 1-1 Distribución global de agua en el mundo.

En el siglo pasado, el acceso al agua era un problema que solo afectaba a determinadas zonas geográficas de gran escasez, estaban localizados y eran solo consecuencia del reparto natural del recurso, por lo que no se planteaba como un problema de escala global. Sin embargo, el continuo crecimiento de la urbanización, la rápida industrialización, la expansión e intensificación de la producción de alimentos, unida a una reducción de los recursos hídricos renovables y la contaminación de los mismos están provocando que el agua dulce se convierta en uno de los recursos naturales más crítico, que enfrenta la humanidad. Situación que se agrava con el rápido crecimiento de la población, que implicara un incremento de la demanda que será difícil de satisfacer completamente con los recursos de agua dulce existentes al día de hoy.

La calidad del agua para el consumo humano es uno de los mayores retos considerando la inevitable contaminación progresiva de los recursos hídricos. En esta crisis, uno de los factores que interviene es la alteración de su calidad que tiene origen en el denominado "ciclo del agua", y en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas que facilitan la aparición de elementos no deseables y tóxicos.

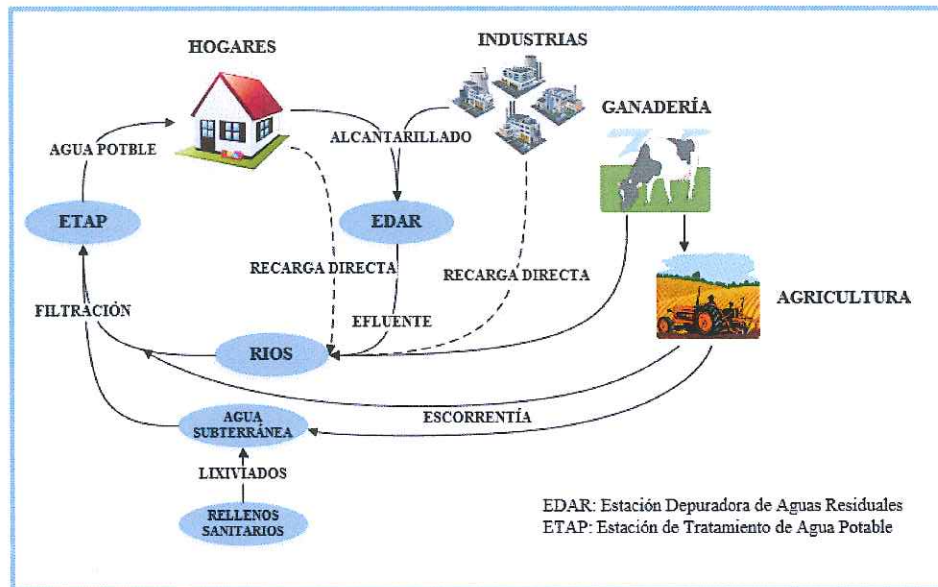


Figura 1-2 Esquema de movimiento de los contaminantes emergentes en el agua.

De acuerdo con la **Figura 1-2** las aguas residuales son la fuente principal de contaminación de los ambientes acuáticos. Dentro de aguas residuales se incluyen las urbanas, industriales (industria farmacéutica, metalúrgica, etc.), y de origen agrícola o ganadero. La persistencia de una u otras sustancias contaminantes depende en gran medida del tipo de contaminación y el nivel de depuración que experimente.

Durante décadas, la comunidad científica ha estudiado las diversas formas de contaminación de las aguas, centrando su esfuerzo en los últimos años en los contaminantes químicos. Como resultado de estas investigaciones en la actualidad se cuenta con métodos de análisis que permiten alertar de la presencia de contaminantes potencialmente peligrosos.

Los contaminantes emergentes (CEs), son compuestos cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, constituyen actualmente una preocupación por las posibles consecuencias que los mismos puedan conllevar. La lista de CEs incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas.

En la **Figura 1-3** se reflejan las principales fuentes de emisión de algunos contaminantes emergentes. (Pal et al., 2010)

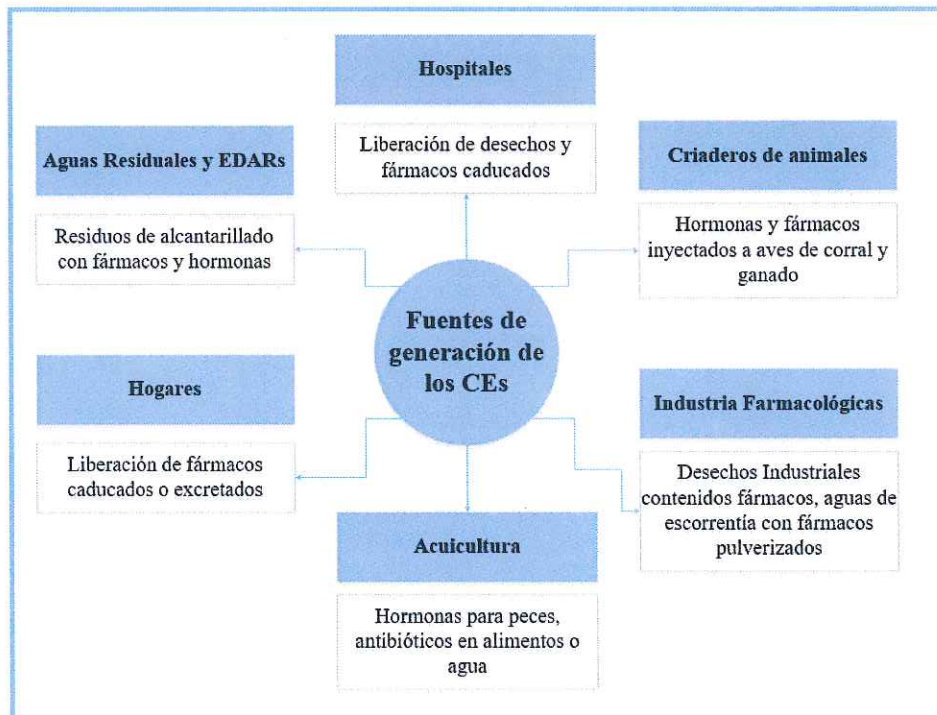


Figura 1-3 Fuentes de generación de los CE.

El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, el desarrollo de resistencia a patógenos y alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada de los organismos acuáticos a estos contaminantes. La mayoría de estos productos no son destruidos en su totalidad en las plantas de tratamiento convencional de aguas residuales. Además, la degradación metabólica y ambiental de estos compuestos puede conducir a la formación de una gran variedad de metabolitos y productos de degradación, aumentando la complejidad del agua a tratar. La existencia de efectos de matriz sugiere la necesidad de considerar los efectos combinados incluso para las sustancias menos tóxicas. (Cleavers, 2003)

Con objeto de disminuir la concentración de los CE presentes en las aguas se plantea en el siguiente trabajo evaluar la eliminación de CE en un Biorreactor de Membrana (BRM) piloto y en los post-tratamientos de nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), ozonización (O₃) y radiación ultravioleta (UV).

1.2 Planteamiento del problema

En el ámbito normativo, la Directiva Marco 2000/60/CE tiene como objetivo conseguir un buen estado químico y ecológico de las aguas. Ello implica la identificación de sustancias prioritarias entre aquellas que suponen un riesgo significativo para el medio acuático o a través de éste. En la Decisión nº 2455/2001/CE, se estableció una lista de 33 sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Esta lista ha sido sometida recientemente a revisión y en la Directiva 2013/39/UE se reconocen 45 sustancias como prioritarias. Algunos CE ya han sido incluidos en la lista europea de sustancias

prioritarias, aunque en general, para la mayoría de ellos se están evaluando sus efectos nocivos a medio y largo plazo. Esta última Directiva, en relación con los organismos de cuenca, establece que las sustancias prioritarias incluidas deben tenerse en cuenta en los planes hidrológicos de cuenca (PHC) para el período 2015 a 2021 y de igual modo, las sustancias prioritarias de reciente identificación deben ser incluidas en las normas de calidad ambiental de los PHC, antes de que finalice el año 2018.

Sin duda, todas estas regulaciones y el desconocimiento existente sobre múltiples aspectos relacionados con el comportamiento y ciclo ambiental de los CE, exigen la implicación de la comunidad científica para avanzar en su conocimiento.

El estado del arte demuestra que hay presencia significativa de algunos CE en aguas naturales, superficiales y subterráneas, y que se pueden encontrar múltiples compuestos peligrosos, o potencialmente peligrosos, en aguas residuales. También se proyecta que los tratamientos más efectivos son aquellos que combinan más de una tecnología, generalmente degradación biológica más separación física. Además, la mayoría de estos tratamientos combinados incluyen tratamiento con membranas.

Considerando la relevante importancia del tema, el Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales (IUACA) de la Universidad de Alicante, se propone la evaluación de la efectividad de estos tratamientos combinados en la eliminación los CE en las aguas residuales. Para este propósito se utilizara un BRM de fibra hueca y los módulos necesarios para la realización de tratamientos posteriores. Con esto se pretende identificar a escala de laboratorio las mejores tecnologías para estos fines.

1.3 Objetivo general del proyecto

El objetivo general del presente proyecto es estudiar la eliminación de CE mediante un sistema BRM combinado con post-tratamientos de NF, OI, O₃ y UV.

1.4 Objetivos específicos

El objetivo principal se desglosa en los siguientes objetivos específicos

- Control físico-químico de parámetros de calidad de agua del afluente y efluente del BRM.
- Análisis de la actividad respirométrica en el biorreactor.
- Determinación del grado de eliminación de CE por el BRM.
- Determinación del grado de eliminación de CE por los distintos post-tratamientos aplicados al efluente del BRM.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La fase experimental de esta investigación se realizó en las instalaciones del Instituto de Agua y Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante. El equipamiento utilizado, así como los métodos analíticos que se describen en este apartado.

2.1 Descripción de la Planta Piloto

La Universidad de Alicante a través IUACA, dentro de su labor investigadora, cuenta con varios sistemas experimentales para el tratamiento de aguas, específicamente para el tratamiento de aguas residuales.

La planta piloto consiste en un sistema de BRM sumergido de 90 L. El BRM combina el proceso biológico con la MF, empleando una membrana de fibra hueca de la marca Porous Fibers Miconet R.

La membrana está sumergida en el licor mezcla, siendo la filtración en el sentido fuera-dentro (out-in). El sistema opera con ciclos de filtración-retrolavado de 10/0.5 minutos. Parte del permeado se almacena en un tanque para ser utilizado en los retrolavados.

La planta se activa a través del interruptor general del panel de control y comienza la extracción del permeado a través de la membrana con ayuda de una bomba peristáltica. El sistema se controla automáticamente con el objetivo de medir en continuo las principales variables de operación: temperatura, oxígeno disuelto (OD) y PTM, Estas son monitorizadas en línea y mostradas permanente y gráficamente en un ordenador acoplado al sistema. El sistema de control incluye: sensores de nivel de líquido, transmisor de presión, y sensores de OD y temperatura. Mediante el programa de control se actúa sobre las bombas y las soplantes.

Las soplantes de aireación se mantienen operando permanentemente, manteniendo, mediante el burbujeo, el rascado tangencial de la membrana que sirve para eliminar físicamente la suciedad acumulada sobre la superficie de esta. Paralelamente, mediante la oxigenación, se le suministra a la biomasa la concentración de OD que necesita para su crecimiento y se mantiene el licor mezcla en suspensión.

El BRM está diseñado para tratar un caudal nominal de $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y cargas contaminantes típicamente urbanas, reproducidas mediante aguas sintéticas. Los sensores de nivel controlan el momento de encendido y apagado de la bomba de alimentación y de la válvula de agua manteniendo un volumen útil aproximado de 88 L de licor mezcla en el reactor. Cuando el nivel de líquido llega al sensor de nivel mínimo, se pone en marcha la bomba de alimento sintético y abre la válvula de agua. Estos se mantienen trabajando hasta que el nivel llega a la sonda de nivel máximo. Existe una sonda adicional de nivel mínimo-mínimo como medida de precaución para la membrana, para el caso de que el sistema de alimentación no funcionara y las membranas pudieran quedar expuestas al aire y dañadas de forma irreversible. Esta sonda de nivel mínimo-mínimo detiene la extracción de agua a través de las membranas, impidiendo que el nivel del reactor continúe bajando.

Los valores de OD y temperatura de la biomasa se obtienen mediante una sonda que está colocada dentro del tanque. Para la mejor comprensión del sistema se muestra la **Figura 2-1**.

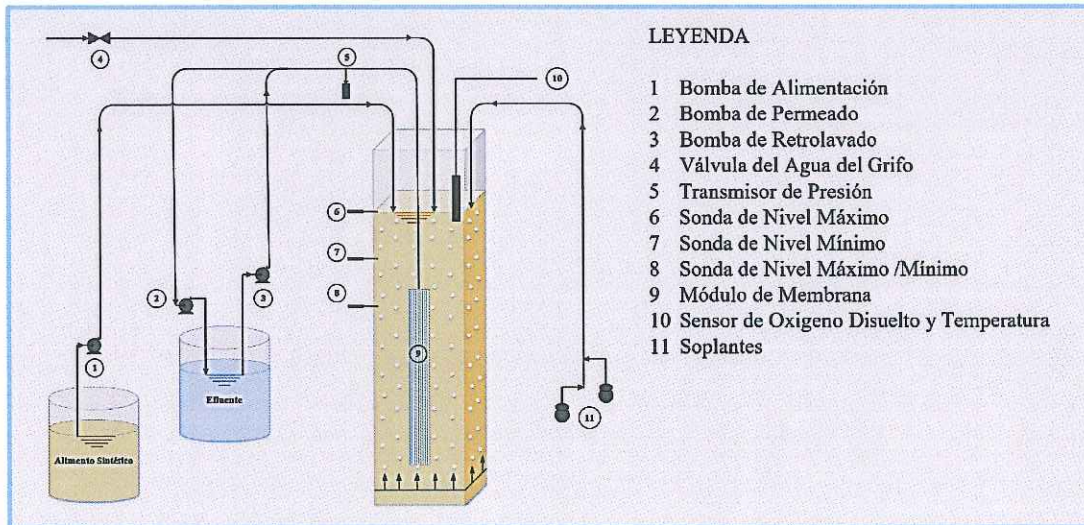



Figura 2-1 Esquema de la planta piloto

2.1.1 Características de la membrana utilizada

La membrana seleccionada para el diseño es la Porous Fibers MICRONET R, diseñada especialmente para su uso en BRMs. Se trata de un módulo de fibras huecas de fluoruro de polivinilideno (PVDF), dispuestas en forma de haces dentro del contenedor con sus propias características detalladas en la **Tabla 2-1**.

El PVDF es un termoplástico fluoropolímero altamente inerte químicamente que se suele emplear en condiciones que requieren mucha pureza, fortaleza y elevada resistencia a ácidos, bases y solventes, a altas temperaturas, al envejecimiento y a los rayos ultravioleta.

Tabla 2-1 Características técnicas de la membrana MICRONET R

	Parámetro	Valor	Unidades
	Tamaño eficaz de poro	0,4	mm
	Volumen libre de poros en la fibra	65	mm
	Rango de caudales con agua limpia. Ensayo standard (efectuado con agua osmotizada y 5 mca de presión diferencial)	1000	kg/cm ²
	Diámetro exterior de la fibra	2,4	%
	Diámetro interior	1,1	-
	Presión máxima interior hasta ruptura	60	-
	Elongación hasta ruptura	0	-
	Material	PVDF	-
	Refuerzo interior	Si	-
	Sección	Cuadrada	-
	Dimensión sección	10x10	cm
	Longitud	hasta 300	cm
	Superficie filtrante	hasta 20	m ²
	Número de fibras	2500 aprox.	-
	Filtración fuera-dentro	Si	-
	Resistencia a hipoclorito sódico (500 ppm 100 h)	Si	-
	Resistencia a pH 11,5	Si	-
	Resistencia a pH 1	Si	-
	Lavado por vapor	Si	-

2.1.2 Descripción de los post-tratamientos

Datos bibliográficos como por ejemplo (Kovalova et al., 2013) revelan que es posible mejorar la calidad del permeado de salida de un BRM si tras éste se instala un sistema de post-tratamiento a continuación se describen los utilizados en esta investigación.

2.1.2.1 Nanofiltración y Ósmosis Inversa.

Descripción de la unidad de filtración

El sistema de filtración utilizado fue un módulo de células con agitación Amicon, los cuales son un soporte de filtros fabricado en acero inoxidable y que posee juntas tóricas, lo que lo hace compatible con numerosos líquidos y gases agresivos. Estos módulos tiene la ventaja de ensamblar/desensamblar el soporte y la membrana de filtro, lo que permitió utilizarlo tanto con membranas de OI como NF. (Figura 2-2)

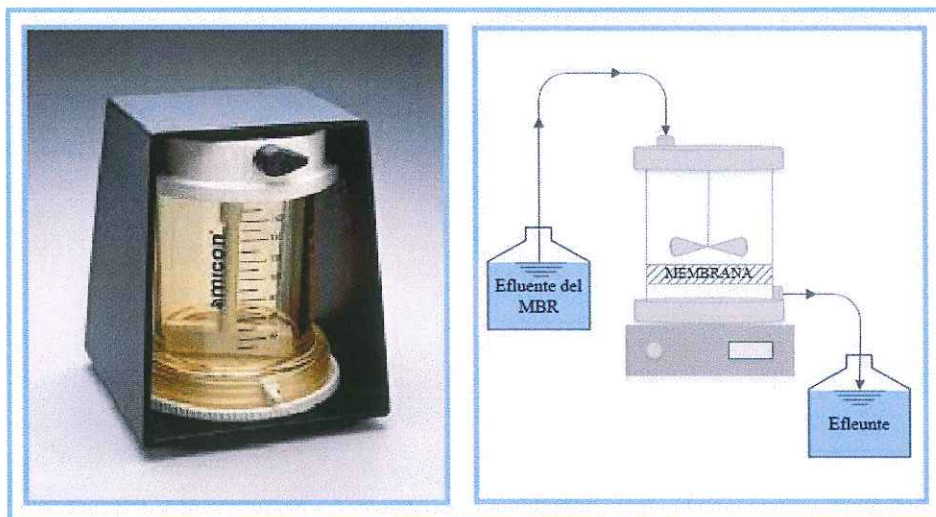



Figura 2-2 Equipo utilizado en los post-tratamientos de NF y OI

A este módulo se le acoplaron membranas de NF (FILMTEC NF270) y OI (FILMTEC XLE-2521) con el objetivo de filtrar los efluentes del BRM. Las características técnicas de estas se reflejan en las Tabla 2-2 y Tabla 2-3.

Tabla 2-2 Características técnicas de la membranas de NF

Producto	La presión aplicada (bar)	Velocidad de flujo de permeado (m ³ /d)	Área activa (m ²)	Caudal máximo de alimentación (m ³ /h)	Rechazo (%)
NF270-2540 	4,8	3,2	2,6	1,4	> 97,0

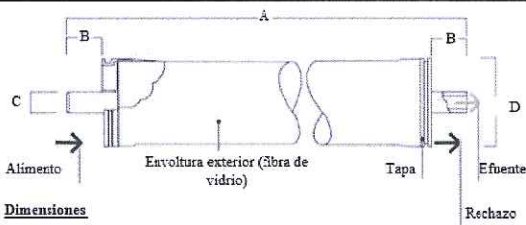
 <p>Dimensiones</p> <p>A 1.016 mm B 30 mm C 19 mm D 61 mm</p>	Tipo de Membrana	Poliamida
	Temperatura máxima de operación *	45°C
	Presión máxima de operación	41 bar
	Caida máxima de presión	0.9 bar
	Rango de pH (Operaciones continuas) *	2 - 11
	Rango de pH (Operaciones en intervalos)	1 - 12
	Índice de Ensuciamiento (max)	SDI 5
Tolerancia al cloro libre ***	<0.1 ppm	
<p>* La temperatura máxima para la operación continua por encima de pH 10 es (35 ° C).</p> <p>** Bajo ciertas condiciones, la presencia de cloro libre y otros agentes oxidantes afectara el funcionamiento de la membrana. antes de la exposición de la membrana.</p>		

Tabla 2-3 Características técnicas de las membranas de OI

Producto	La presión aplicada (bar)	Velocidad de flujo de permeado (m ³ /d)	Caudal máximo de alimentación (m ³ /h)	Rechazo (%)
XLE-2521	6,9	1,4	1,4	99,0

<p>Dimensiones</p> <p>A 533 mm B 30,2 mm C 19 mm D 61 mm</p>	<p>Tipo de Membrana Poliamida</p> <p>Temperatura máxima de operación * 45°C</p> <p>Presión máxima de operación 41 bar</p> <p>Caída máxima de presión 0,9 bar</p> <p>Rango de pH (Operaciones continuas) * 2 - 11</p> <p>Rango de pH (Operaciones en intervalos) 1 - 13</p> <p>Índice de Ensuciamiento (max) SDI 5</p> <p>Tolerancia al cloro libre *** <0,1 ppm</p>
	<p>* La temperatura máxima para la operación continua por encima de pH 10 es (35 ° C).</p> <p>** Bajo ciertas condiciones, la presencia de cloro libre y otros agentes oxidantes afectará el funcionamiento de la membrana. antes de la exposición de la membrana</p>

El procedimiento utilizado en la NF y OI es el mismo y se describe a continuación.

2.1.2.2 Ultravioleta

Descripción del equipo

Se construyó la base de dispositivo que se utilizó de acero inoxidable como material estructural debido al contacto permanente con el agua. A esta base se le adaptó la lámpara ultravioleta. Dentro del diseño mecánico consta de una bomba y un regulador de frecuencia **Figura 2-3**. En la **Tabla 2-4** se muestran las características de lámpara utilizada.

Tabla 2-4 Características técnicas de la lámpara UV

Características técnicas	
Producto	MPUV (Reactor UV para proceso de oxidación avanzada)
Emisor UV tipo	Lámpara de amalgama (NNI o NIQ) Lámpara media presión de mercurio (espectro TQ) Emisores de excimeros / exiplejo bajo pedido
Potencia eléctrica	Lámpara de amalgama : 110W Lámpara de media presión de mercurio: 0,7 kW - 3kW Emisores de excimeros / exiplejos. Bajo demanda (max1 kW)
Conexiones	Líquido NPT 3/4, Purga de lámpara N ₂ ; conexión rápida 4mm
Camino óptico	Variable bajo diseño (5mm - 35 mm)
Materiales del reactor	Cuarzo sintético / inox / polímeros técnicos
Fuente de Alimentación	Electrónica integrada en la caja de control.
Dimensiones	195 mm x 330 mm x 330 mm

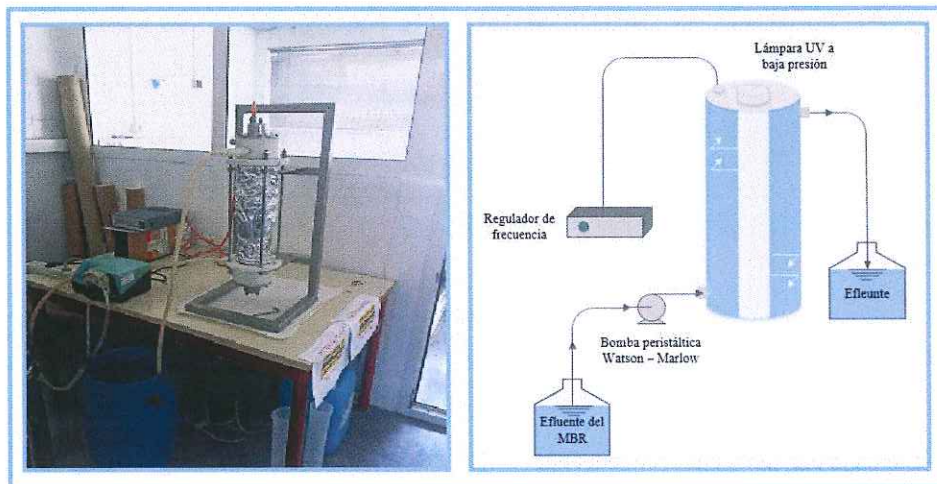


Figura 2-3 Equipo utilizado en los post-tratamientos de UV

2.1.2.3 Ozonización

La O_3 es un método de tratamiento de aguas que está siendo cada vez más utilizado, debido a su poder oxidante tanto a sustancias orgánicas como inorgánicas presentes en las aguas residuales y no convenientemente eliminadas/biodegradadas con los tratamientos biológicos.

Descripción del equipo

El experimento se realizó con una columna, que en la parte inferior presenta un difusor para así poder disolver el ozono en la muestra a tratar. **Figura 2-4.**

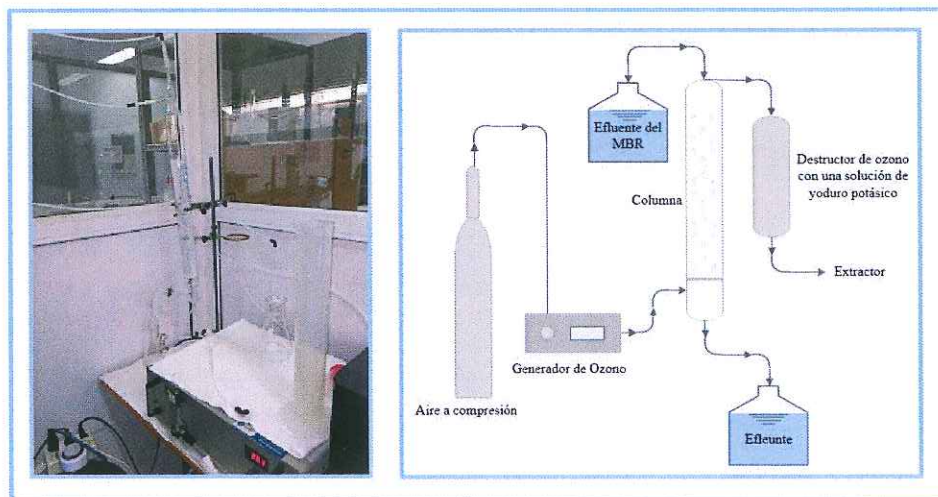


Figura 2-4 Equipo utilizado en el post-tratamientos de Ozonización

Para proveer de ozono el sistema, se empleó el generador de ozono COM-AD-04 del fabricante ANSEROS, las características del equipo se muestran **Tabla 2-5**. El ozono sobrante de la unidad de contacto es destruido o eliminado en un destructor de ozono con una solución de yoduro potásico al 2% antes de salir al medio ambiente.

Tabla 2-5 Características técnicas de generador de Ozono

Generador de Ozono
COM-AD-04



Capacidad [g O ₃ /h]	Concentración [g O ₃ /Nm ³]	Caudal de Oxígeno [Nm ³ /h]	Agente Refrigerante	Consumo de Eléctrico [W]	Potencia 1Fx 230 VAC [Hz]
20	200	250	Aire	200	50

2.2 Materiales y Métodos analíticos

La experimentación guarda mucha relación con los objetivos que se quieren alcanzar con la investigación y es donde se define los parámetros que se determinarían cada uno de los ensayos, los protocolos de muestreo, la frecuencia de los muestreos, así como las técnicas e instrumentos adecuados.

2.2.1 Preparación de la muestras

El agua de alimentación se simula mediante agua sintética de características equivalentes al agua residual urbana. Se prepara en forma de concentrado a partir de la composición del alimento sintético recomendada por la International Standard Organization (ISO, 1999). La relación con la concentración de nutrientes a la entrada del sistema en cantidades de productos se detalla en la **Tabla 2-6**.

Tabla 2-6 Composición del alimento concentrado

Alimento concentrado		
Compuesto	DQO (referencia)	DQO
	[mg·l ⁻¹]	[mg·l ⁻¹]
	3038	7000
Peptona [g]	1.6	110,6
Extracto de carne [g]	1.1	76,04
Úrea [g]	0.3	20,74
MgSO ₄ · 7 H ₂ O [g]	0.02	1,38
KH ₂ PO ₄ [g]	0.28	19,35
CaCl ₂ · 2 H ₂ O [g]	0.04	2,76
NaCl [g]	0.07	4,84
NaHCO ₃ [g]	3.038	4,8

En este estudio fueron adicionados en el agua sintética (alimento) los CEs que se nombran en la **Tabla 2-7**.

Tabla 2-7 Contaminantes adicionados en el agua sintética

Clase de Contaminantes	Contaminantes emergentes estudiados	Concentración [ppb]
Pesticidas o plaguicidas		
Organoclorados	Alacloro, Dieldrina, Endrina, Epóxido de heptacloro, Isodrin, Lindano, Linurón, p,p-DDD, Trifluralina, α -endosulfán, β -endosulfán	10
Derivados de triazinas	Atrazina, Simazina, Terbutilazina	
Fármacos		
Antiinflamatorios y analgésicos	Diclofenaco, Ibuprofeno	10
Antidepresivos	Diazepam	
Antiepilépticos	Carbamazepina	
Productos de cuidado personal		
Parabenos	Buliparabenos	10
Desinfectante	Triclosan (TCS)	
Hormonas Esteroideas		
Estrógenos	17 β -estradiol (E2), 17- α -etinilestradiol	10

3.2.2 Planificación de ensayos

Una vez definidos y descritos los parámetros en función de los objetivos mencionados anteriormente, se establece los tipos de ensayos y la programación de los mismos como se presenta en la **Tabla 2-8**.

Tabla 2-8 Tipos y frecuencia de ensayos

Parámetros	Frecuencia muestreos	Alimento Concentrado	Licor Mezcla del Reactor	Agua Producto
pH	5 x Semana	X	X	X
Sólidos Suspensión	1 x Semana		X	
DQO	1 x Semana	X	X	X
Fósforo Total	1 x Semana	X	X	X
Nitrógeno Total	1 x Semana	X	X	X
Sustancias prioritarias	2 x Semana	X		X
Respirometría	1 x Semana		X	

2.2.3 Técnicas Analíticas

Durante la Planificación de experimentación se determina los tipos de ensayos y las técnicas analíticas que se utilizan que a continuación se detallan.

2.2.3.1 Determinación del pH

El principio básico de la determinación electrométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométrica utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino por el que se pasan burbujas de hidrógeno gaseoso a una presión de 101 kPa. Debido a la dificultad de utilizarlo y al potencial de intoxicación del electrodo de hidrógeno, se utiliza comúnmente el electrodo de vidrio.

La técnica empleada para la determinación del pH siguió la metodología descrita (American Public Health Association 1994)) y se encuentra definida en los anexos. Para la medida del pH se utilizó un pHmetro CRISON (Modelo BASIC 20+) con electrodo de compensación de temperatura. (Figura 2-5) Previo a la medida, el dispositivo se calibró siguiendo las recomendaciones del fabricante, empleando soluciones tampón a pH 4,01 y 7,0.

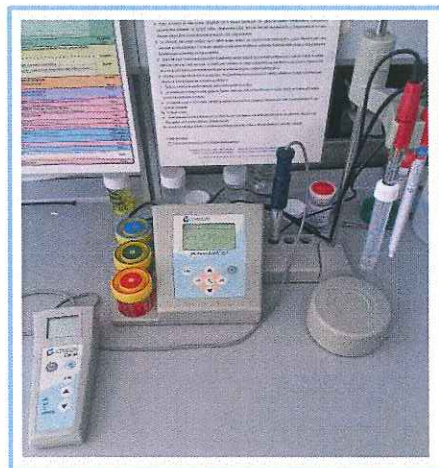


Figura 2-5 pHmetro CRISON (Modelo BASIC 20+)

2.2.3.2 Conductividad eléctrica

El método de medida se realizó mediante un proceso electrométrico, en el cual se determinó la resistencia con una célula de conductividad de dimensiones conocidas, expresándose en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La técnica empleada para la determinación de la conductividad se siguió la metodología descrita (American Public Health Association 1994)) y se encuentra definida en los anexos. Para la medida se utilizó un conductímetro CRISON (Modelo CM 35) Figura 2-6. Previo a la medida, el dispositivo se calibraba siguiendo las recomendaciones del fabricante, empleando una solución estándar de $\text{KCl } 0,01 \text{ m}\cdot\text{L}^{-1}$, que presentaba una conductividad de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a una temperatura de 25°C .

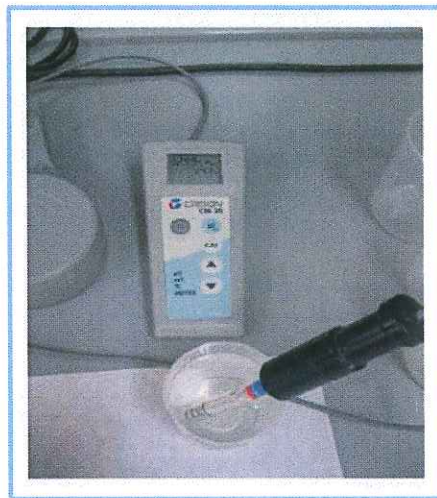


Figura 2-6 Conductivímetro CRISON (Modelo CM 35)

2.2.3.3 Determinación de sólidos en suspensión

Los sólidos totales incluyen toda la materia, excepto el agua contenida en los materiales líquidos y se definen como la materia que permanecen como residuos después de evaporación y secado a 105°C. El valor de los sólidos totales incluye material disuelto y no disuelto (sólidos suspendidos).

Los sólidos en suspensión totales (SST) se obtienen tras la filtración de un volumen determinado de muestra a través de un filtro de fibra de vidrio (Merck-Milipore) con un tamaño nominal de poro de 0,7 μm . Otros equipos utilizados son una Balanza (Crystal 500 - Gibertini) y una estufa (Selecta-Conterm). La técnica empleada para la determinación SST siguió la metodología descrita (American Public Health Association 1994) y se encuentra definida en los anexos.

En la **Figura 2-7** se muestran los principales equipos que se emplean para obtener las concentraciones de sólidos en suspensión.

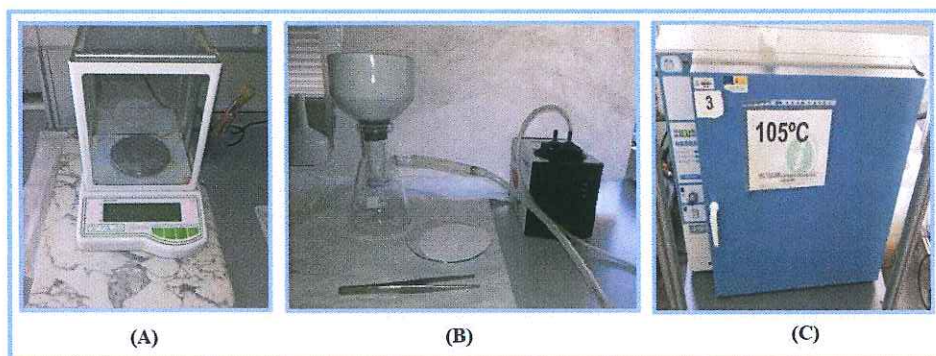


Figura 2-7 Equipos utilizados: Balanza (A), Sistema de filtración (B) y Estufa (C).

2.2.3.4 Determinación de DQO

La DQO es una medida del oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica de una muestra susceptible a la oxidación por un fuerte oxidante químico.

El método del dicromato es el que más se usa para determinar la concentración de materia orgánica en aguas residuales debido a la mayor capacidad de oxidación, a su aplicación a una amplia variedad de muestras y a su fácil manipulación. La oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos es del 95 al 100 % de su valor teórico.

El test se lleva a cabo calentando a reflujo, abierto o cerrado, un determinado volumen de muestra con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) en exceso, en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante 2 h. La materia orgánica de la muestra se oxida y, como resultado, el dicromato (Cr^{+6} , amarillo) se reduce a Cr^{+3} (verde).

Las medidas se llevan a cabo por valoración del dicromato que no se ha reducido (en exceso) o por determinación colorimétrica de la sal verde producida. El método de la valoración es más exacto pero más laborioso. El método más rápido y sencillo es mediante kits (cubetas test de Macherey-Nagel).

Para este ensayo se utilizaron los Kit Test 0-26 (Rango: 15-160 $mg \cdot L^{-1}$ DQO) y Test 0-88 (Rango: 1000-10000 $mg \cdot L^{-1}$ DQO) de NANOCOLOR®. También un Digestor (TR 300, Merck) y un espectrofotómetro (NANOCOLOR® 500 D, Macherey-Nagel). La técnica empleada para la determinación DQO siguió la metodología descrita (American Public Health Association 1994) y se encuentra definida en los anexos.

En la **Figura 2-8** se muestran los equipos utilizados en la medición de la demanda química de oxígeno.

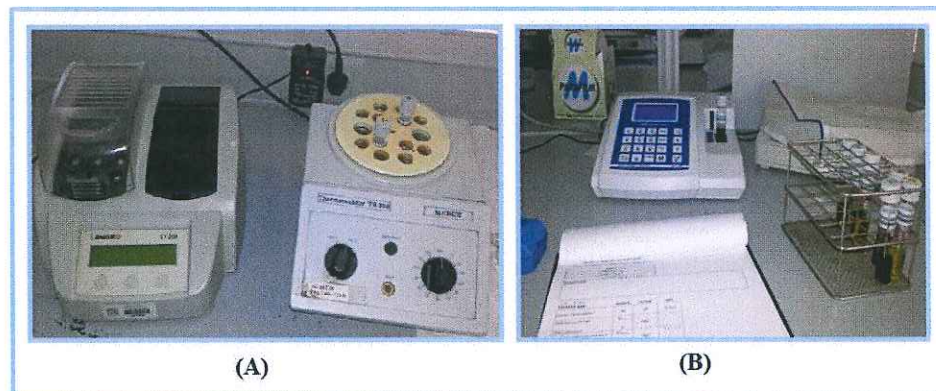


Figura 2-8 Equipos utilizados para obtener la DQO: Digestor(A) y Espectrofotómetro (B).

2.2.3.5 Determinación de Fósforo Total y Nitrógeno Total

El fósforo junto con el nitrógeno, son dos de los nutrientes fundamentales de todos los seres vivos, de forma que contenidos anormalmente altos de estos en las aguas pueden producir un crecimiento incontrolado de la biomasa acuática (eutrofización). Una gran parte del fósforo presente en las aguas se debe al uso de abonos fosfatados y detergentes.

La determinación se efectúa por espectrofotometría, siendo necesaria la digestión previa de los polifosfatos en fosfatos, para su análisis posterior.

Para este ensayo se utilizaron los Kit Test 0-55 NANOCOLOR® (Rango: 5-50 mg·L⁻¹ P) para el fósforo total y el Kit Test 0-88 NANOCOLOR® (Rango: 5-220 mg·L⁻¹ N) para el nitrógeno total. También un Digestor (TR 300, Merck) y un espectrofotómetro (NANOCOLOR® 500 D, Macherey-Nagel). La técnica empleada para la determinación de estos parámetros siguió la metodología descrita (American Public Health Association 1994) y se encuentra definida en los anexos.

2.2.4 Contaminantes Emergentes

En este estudio fueron adicionados en el agua sintética (alimento) un grupo de contaminantes emergentes que se muestran en la **Tabla 2-7**

De los anteriores CE se han seleccionado para esta investigación por su persistencia los mostrados en la **Tabla 2-9**.

Tabla 2-9 Lista de CEs dopados en el BRM

Triazinas, organoclorados	Atrazina
	Alacloro
	Dieldrin
	Isodrin
	o,p-DDD
	p,p-DDD
	Terbutilazina
	Trifluralina
	α-endosulfán
	β-endosulfán

Para obtener los resultados se tomaron muestras una vez estabilizado el sistema para esta carga de trabajo.

Procedimiento

A partir de soluciones concentradas de cada uno de los compuestos se prepara el alimento sintético a una concentración de 10 ppb para cada uno de ellos.

Se toman las muestras, se acondicionan, y se lleva a cabo la extracción de los contaminantes contenidos en éstas mediante un proceso de extracción en fase sólida (EFS). Posteriormente, se concentran los extractos y se reconstituyen en el disolvente seleccionado para a continuación, analizarlos mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas en el equipo disponible en el Laboratorio de Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante. Este procedimiento se aplica al efluente del BRM y luego a los de los post-tratamientos.

3.2.4.1 Análisis de triazinas y organoclorados en aguas residuales

A continuación se detalla el método que se emplea para la extracción y análisis de triazinas y organoclorados en aguas residuales.

Las muestras a tratar proceden del BRM de fibra hueca de 90 L tanto del afluente como del efluente.

Acondicionamiento previo de las muestras

- Se recogen las muestras en botellas de plástico esterilizadas de 500 mL.
- Las muestras de alimentación son filtradas con filtros de 1,2 mm de fibra de vidrio (Millipore).
- Las muestras son almacenadas a -20°C hasta su análisis.

Extracción en fase sólida

El método empleado para realizar la EFS empleado es una modificación del método desarrollado por Almeida et al., (2000). Se emplea un equipo de extracción modelo Auto Trace 280 de Vertex. Se utilizan cartuchos Oasis HLB 6cc/ 200 mg y disolventes calidad HPLC (diclorometano, acetonitrilo y agua de Sigma Aldrich).

Para favorecer la retención de los compuestos menos hidrófobos (como por ejemplo: la simazina, atrazina y terbutilazina), se acidifican las muestras (pH 2-3) con ácido clorhídrico.

En la **Tabla 2-10** se muestran las etapas del proceso EFS. En cada ciclo se pueden tratar como máximo 6 muestras (duración ciclo = 1 h 32 min).

Tabla 2-10 Proceso de extracción en fase sólida

Etapas	Descripción
Activación / acondicionamiento	6 mL diclorometano (30 mL/min)
	6 mL acetonitrilo (30 mL/min)
	6 mL agua HPLC (30 mL/min)
Carga	200 mL muestra (6 mL/min)
Lavado	1 mL agua HPLC (40 mL/min)
	Secado del cartucho con N ₂ gas durante 30 min.
Elución (recogida de extractos en tubo de ensayo)	Elución con 2,5 mL acetonitrilo: diclorometano (1:1, v/v) (3 mL/min).
	Elución con 3,2 mL diclorometano (3 mL/min).

Para las muestras de entrada se cogen 200 mL (dilución 1:2) y para el resto 200 mL (sin dilución).

Evaporación y reconstitución

El extracto recogido en cada tubo se seca con flujo de N₂ y, una vez reducido el volumen, se trasvasa la muestra a un “insert” de 200 µL donde se continúa el proceso hasta secado

total. Para arrastrar los analitos que quedan en el tubo, se añaden unas gotas de diclorometano y se agita con un vórtex, trasvasando al insert posteriormente, y continuando el proceso.

Finalmente, se reconstituye la muestra con 200 µL de disolución de patrón interno (500 µg/L en trifenilfosfato).

Análisis GC-MS

Las muestras son analizadas mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. A continuación se detallan las características principales del método analítico utilizado, denominado TOE (T-triazinas, y O-organoclorados):

Equipo: Cromatógrafo modelo Agilent 7890 y espectrómetro de masas tipo cuadrupolo modelo Agilent 5975.

Columna: Agilent 19091S-433 HP-5MS (5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane). Columna capilar (30 m × 0.25 mm DI, df = 0.25 µm).

Modo de operación: modo SIM (cuantificación con ion principal e identificación con iones de confirmación como se muestra en la **Tabla 2-11**).

Tabla 2-11 Listado de compuestos. Iones de cuantificación (principal) y de confirmación.

Triazinas, organoclorados	Compuesto	Ion cuantificador [m/z]	Ion confirmación [m/z]
	Atrazina	200	215, 173
	Alacloro	160	188, 146
	Dieldrin	79	81, 380
	Isodrin	193	195, 263
	o,p-DDD*	235	165, 199, 237
	p,p-DDD*	235	165, 199, 237
	Terbutilazina	214	229, 173, 138
	Trifluralina	306	264, 290
	α-endosulfán	195	241, 207
β-endosulfán	195	207, 237, 241	

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis del agua se tomaron un total de 15 muestras con una frecuencia de muestreo de 1 vez por semana, durante 4 meses. La investigación se realizó a carga baja con valor en un rango 350 a 400 mg de DQO·L⁻¹; carga que se obtiene con el alimento sintético establecido en el aparatado de “Preparación de la muestra” en **Tabla 2-6**

La alimentación se realiza mediante un concentrado de 7000 mg de DQO·L⁻¹ y la dosis de CEs necesaria, que se diluye con agua de grifo a la entrada del reactor logrando la carga baja de materia orgánica y la concentración de entrada de 10 ppb de cada uno de los CEs. La entrada del concentrado y del agua de grifo depende del caudal de permeado; ya que al aumentar el flujo los sensores de nivel (máximo y mínimo) dan la orden al autómatas de activar o detener la alimentación.

3.1 Parámetros operacionales

Los parámetros operacionales de la planta durante la investigación se muestran en la **Tabla 3-1**

Tabla 3-1 Parámetros operacionales

Parámetros Operacionales	
Caudal de producción	5,5 L/h
Tiempo de producción	10 min
Caudal de retrolavado	1,14 L/h
Tiempo de retrolavado	0,5 min
Presión de vacío aplicada	0,135 bar
Temperatura de operación	21,5° C

- La planta piloto durante la investigación presenta un rango de OD entre 2 y 8 mg·L⁻¹. Este rango es debido a que al entrar la alimentación de forma discontinua al sistema, las concentraciones de OD bajan considerablemente. Sería recomendable para minimizar este intervalo que el diseño de la planta fuese modificado para su alimentación en continuo
- La presión transmembrana se mantiene en valores por encima de -0.5 bar como se muestra en la **Figura 3-1** que demuestra las variaciones de la PTM durante la filtración y relajación de la membrana.
- Durante la investigación el flujo se mantiene en valores cercanos de 5,42 L/m²·h⁻¹, exceptuando en los días de operación 132 y 146 que debido al ensuciamiento de la membrana el flujo disminuyo, razón por la que se le realizo a la membrana limpiezas físicas. **Figura 3-2**

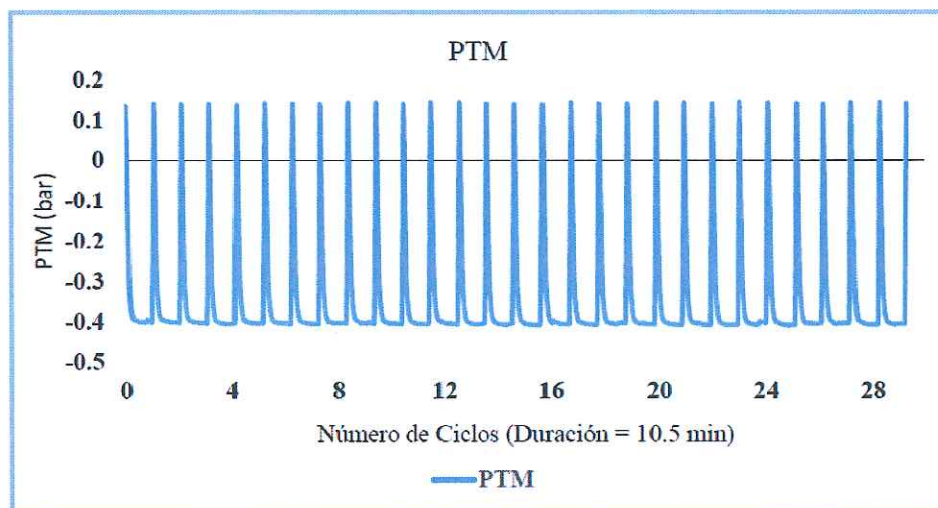


Figura 3-1 Ciclos de permeado y retrolavado durante la filtración

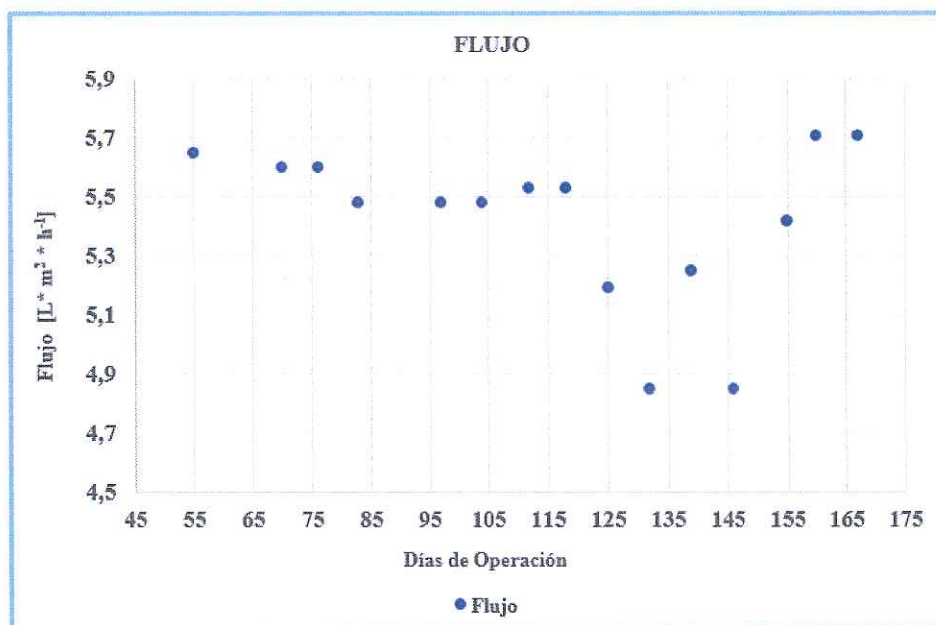


Figura 3-2 Flujo durante los días de operación

3.2 Parámetros físicos, químicos y biológicos analizados

Los resultados de los parámetros físicos, químicos y biológicos analizados en la investigación se muestran a continuación.

3.2.1 pH

La calidad del agua y el pH son a menudo mencionados en la misma frase. El pH es un factor muy importante, porque determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH.

Los valores de pH registrado en el afluente y efluente del BRM se muestran en la **Figura 3-3**. En ella se puede observar como prácticamente el pH no varía tras su paso por la reactor, ya que a la entrada el agua presentaba un pH medio de 7,52 y a la salida 7,72.

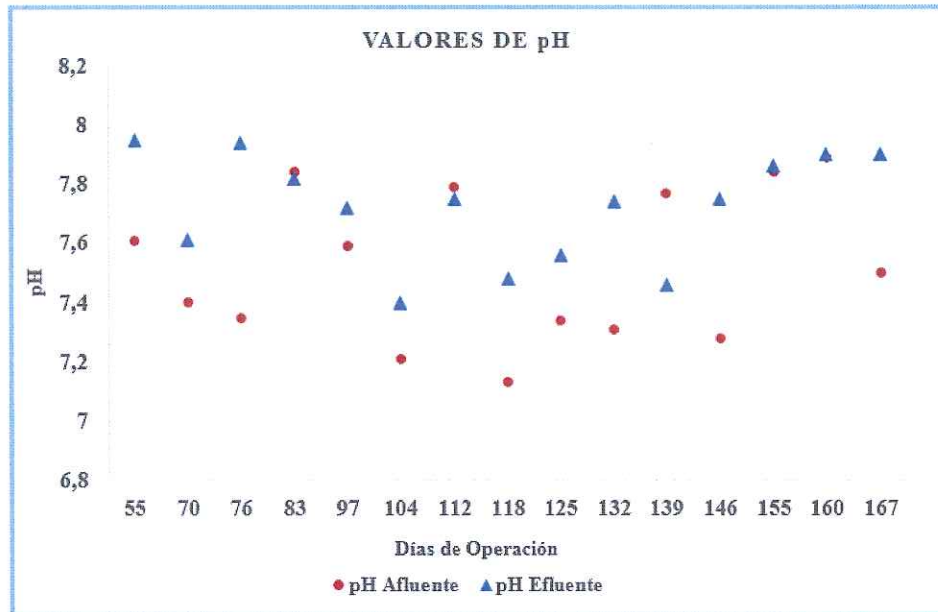


Figura 3-3 Valores de pH registrados en el agua del afluente y efluente

3.2.2 Conductividad

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica, y se utiliza como una medida de la calidad del agua sin depurar o de calidad primaria.

Este parámetro aporta una medida indirecta del contenido de sales del agua, de forma que a mayor contenido de sales, mayor será el valor de conductividad eléctrica que se obtenga. Sin embargo esta medida está notablemente influida por la temperatura del agua, por lo que para obtener unos valores fiables hay que tener en cuenta la variación introducida por este parámetro.

En la **Tabla 3-2**, se muestran los resultados obtenidos tras la medida de la conductividad tanto al afluente como al efluente BRM. Como se puede observar la conductividad del agua a la entrada osciló entre 3910 y 5710 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con una media de 4729 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, y tras su paso por el reactor los niveles de conductividad variaron entre 1252 y 1658 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con una media de 1409 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabla 3-2 Estadísticos descriptivos de la conductividad en el afluente y efluente del BRM

Parámetros	# Muestras	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desviación St
Conductividad Afluente [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	15	4729	3910	5710	606
Conductividad Efluente [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	15	1409	1252	1658	120

La Figura 3-4, muestra la evolución de la conductividad eléctrica tanto para en la entrada como a la salida de reactor, el cual presenta un rango de rendimiento de 65-75 %, teniendo un rendimiento general medio de 69%. Esto se debe a la escasa influencia de la membrana sobre las sales disueltas, a pesar de mostrar diferencias estadísticamente significativa entre la conductividad del agua a la entrada y a la salida de la membrana de MF.

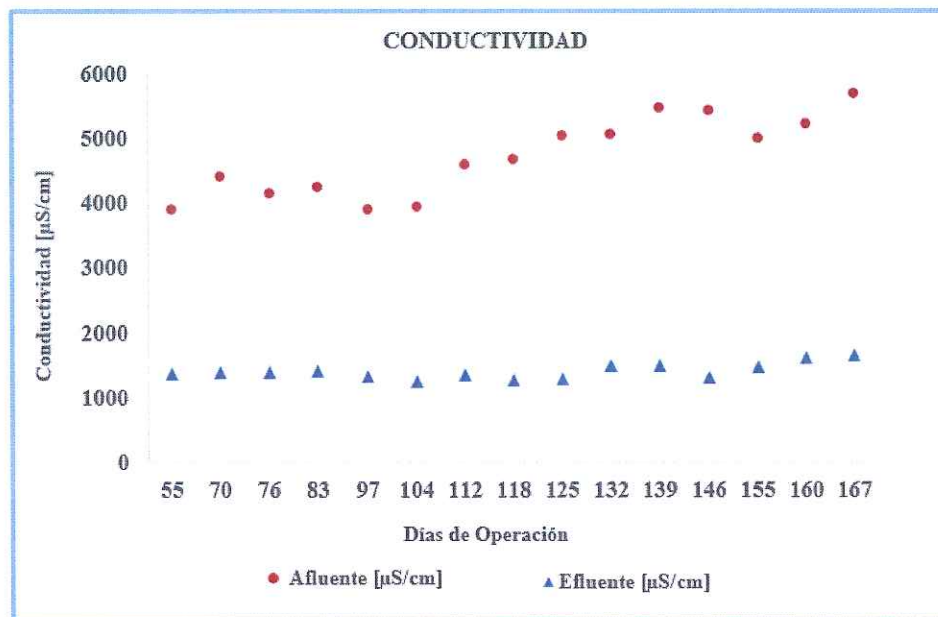


Figura 3-4 Valores de conductividad registrados en el agua del afluente y efluente

3.2.3 Reducción de materia orgánica

La concentración de DQO en el agua antes de su paso reactor es de $386,78 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, con valores máximos que alcanzaron los $488,00 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, y valores mínimos de $312,68 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Una vez se sometió el agua al tratamiento, los niveles de DQO se redujeron como se muestra en la **Tabla 3-3**

Los resultados obtenidos en el análisis de la DQO en el efluente mostraron un valor medio de $13,60 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ durante el período de muestreo, con picos que llegaron a alcanzar valores máximos de $22,00 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ y mínimos de $8,00 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Estos valores se pueden deber a que el alimento se cambia en un periodo de 2 a 3 días lo que provoca una degradación de la carga orgánica; es por ello que es bastante amplio el rango de la carga media ya que se aumentaba la carga para que al tercer día, aún se mantuviera en el rango deseado.

Este tipo de medida es muy útil, aunque en algunos casos las variaciones de sus valores no son de interpretación sencilla.

Tabla 3-3 Estadísticos descriptivos de la concentración de DQO en el afluente y en efluente del BRM

Parámetros	# Muestras	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desviación St
DQO Afluente [mg O ₂ /L]	15	386,78	312,68	488,00	57,61
DQO Efluente [mg O ₂ /L]	15	13,60	8,00	22,00	3,79

En la Figura 3-5 se muestra el rendimiento del reactor, en cuanto a reducción de la DQO, el cual se mantuvo en un rango de 90-98%, teniendo el rendimiento general medio de 96%.

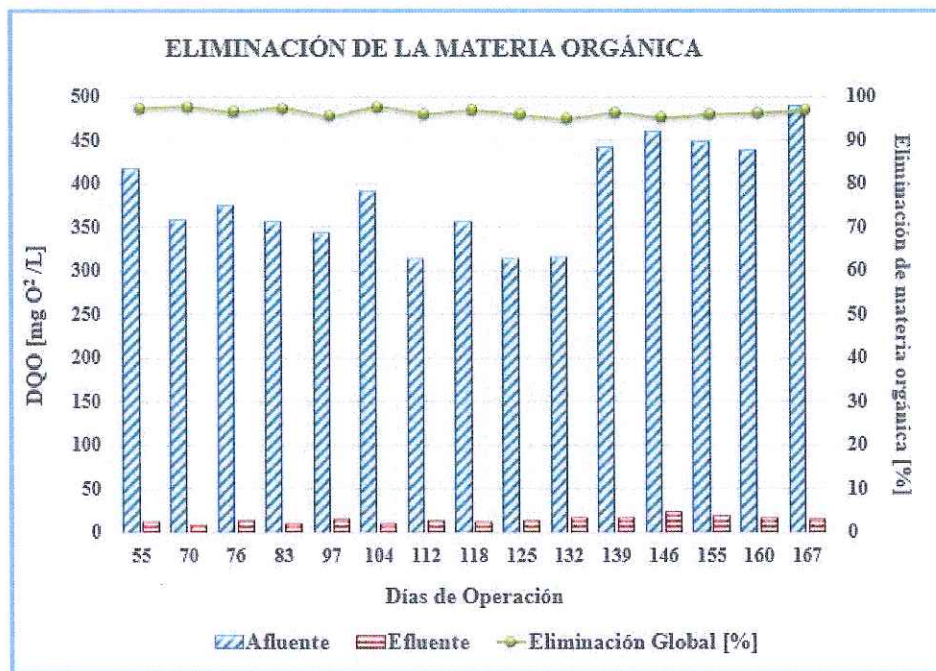


Figura 3-5 Eliminación de materia orgánica

3.2.4 Sólidos en suspensión

La reducción de la materia orgánica está íntimamente relacionada con la concentración de sólidos en suspensión o concentración de microorganismos que se encarga de oxidar la carga orgánica que entra al sistema.

La **Tabla 3-4** muestra los niveles de SST registrados en reactor biológico durante todo el periodo de experimentación, la concentración de SST en el agua residual muestreada, presentó un rango comprendido entre 1,08 y 3,57 g/L. Estos se deben a los bajos valores de carga orgánica con que se trabaja (300 – 400 mg O₂ /L)

Tabla 3-4 Estadísticos descriptivos de la concentración SST en el reactor

Parámetros	# Muestras	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desviación St
SST [g/L]	15	2,21	1,08	3,57	0,71

En la **Figura 3-6** se observa la tendencia de esta variable durante la investigación. La concentración de SST en el reactor se mantiene con una concentración media de 2.21 g/L.

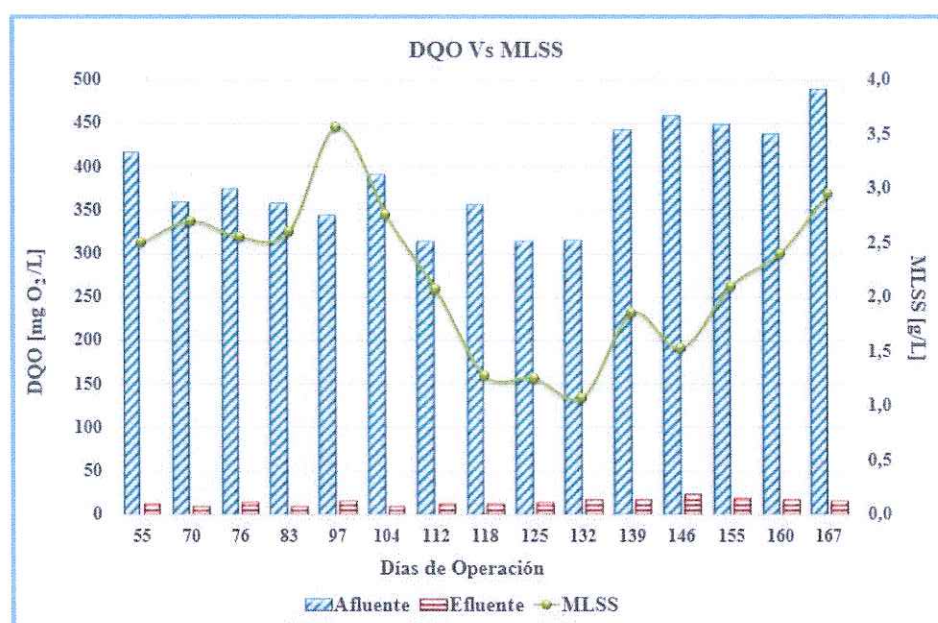


Figura 3-6 Evolución de los SST en el reactor biológico y su influencia en la calidad del permeado

Para los sólidos en suspensión en el efluente, la concentración obtenida es inferior al límite de detección (1 mg/L), por lo que la separación sólido-líquido mediante la membrana es totalmente efectiva. La turbidez en el permeado estaba alrededor de 0.4 NTU.

3.2.6 Nitrógeno Total

La eliminación biológica de Nitrógeno Total comprende dos pasos la nitrificación y la desnitrificación. El proceso de nitrificación, se realiza en dos fases, en el que el amonio se oxida a nitrito primero por la acción de las bacterias amonio-oxidantes y a nitrato después por acción de las bacterias nitrito-oxidantes. Estos microorganismos deben contar con rangos de OD muy específicos. En la eliminación del nitrógeno de manera biológica el segundo paso lo llevan a cabo las bacterias desnitrificantes.

Los valores de Nitrógeno Total registrados en las distintas muestras, se presentan en la **Tabla 3-5**. Como se puede observar, la concentración de Nitrógeno Total en el agua antes de su paso reactor es de $42,79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con valores máximos que alcanzaron los $65,37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y valores mínimos de $32,27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Una vez que se sometió el agua al tratamiento el valor medio fue de 32,27 mg·L⁻¹ durante el período de muestreo, con picos que llegaron a alcanzar valores máximos de 43,00 mg·L⁻¹ y mínimos de 24,00 mg·L⁻¹.

Tabla 3-5 Estadísticos descriptivos de la concentración de Nitrógeno Total en el afluente y en efluente del BRM

Parámetros	# Muestras	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desviación St
Nitrogeno Total Afluente [mg/L]	15	42,79	32,20	65,37	9,68
Nitrogeno Total Efluente [mg/L]	15	32,27	24,00	43,00	7,47

Como se puede observar en la **Figura 3-7**, la eliminación del reactor, en cuanto a el Nitrógeno Total, se mantuvo en un rango de 12-39 %, siendo el rendimiento general medio de eliminación del 24%.

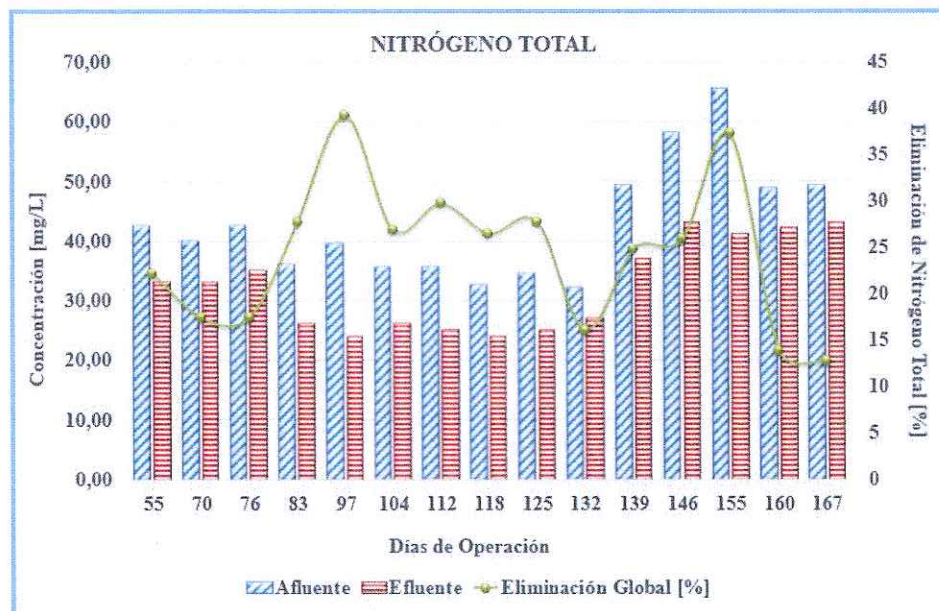


Figura 3-7 Potencial de reducción del Nitrógeno Total

Los bajos rendimientos obtenidos en la eliminación de este nutriente se pueden deber a una baja concentración de OD en el reactor debido a problemas con las soplantes del sistema, ya que una mala aireación influye negativamente en las bacterias, cuyo funcionamiento se limita en valores iguales o menores de 2 mg/l de OD.

En función de mejorar el porcentaje de eliminación de estos nutrientes la experiencia demuestra que estos procesos tienen que estar separados en tiempo y espacio para que se lleven a cabo de manera efectiva. Razón por la cual se propone incorporar una zona anóxica en el BRM, en la cual, de estar, contribuiría a la degradación de la materia nitrogenada.

3.2.7 Fósforo Total

Los valores de Fósforo Total registrados en las distintas muestras, se presentan en la **Tabla 3-6**. Como se puede observar, la concentración de Fósforo Total en el agua antes de su paso reactor es de $2,99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con valores máximos que alcanzaron los $4,57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y valores mínimos de $2,27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Una vez se sometió el agua al tratamiento el valor medio fue de $1,63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante el período de muestreo, con picos que llegaron a alcanzar valores máximos de $2,38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y mínimos de $1,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Total.

Tabla 3-6 Estadísticos descriptivos de la concentración de Fósforo Total en el afluente y en efluente del BRM

Parámetros	# Muestras	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desviación St
Fósforo Total Afluente [mg/L]	15	2,99	2,27	4,54	0,63
Fósforo Total Efluente [mg/L]	15	1,63	1,15	2,38	0,39

Como se puede observar en la **Figura 3-8**, la eliminación del reactor, en cuanto a el Nitrógeno Total, se mantuvo en un rango de 32-55 %, siendo el rendimiento general medio de eliminación del 45 %.

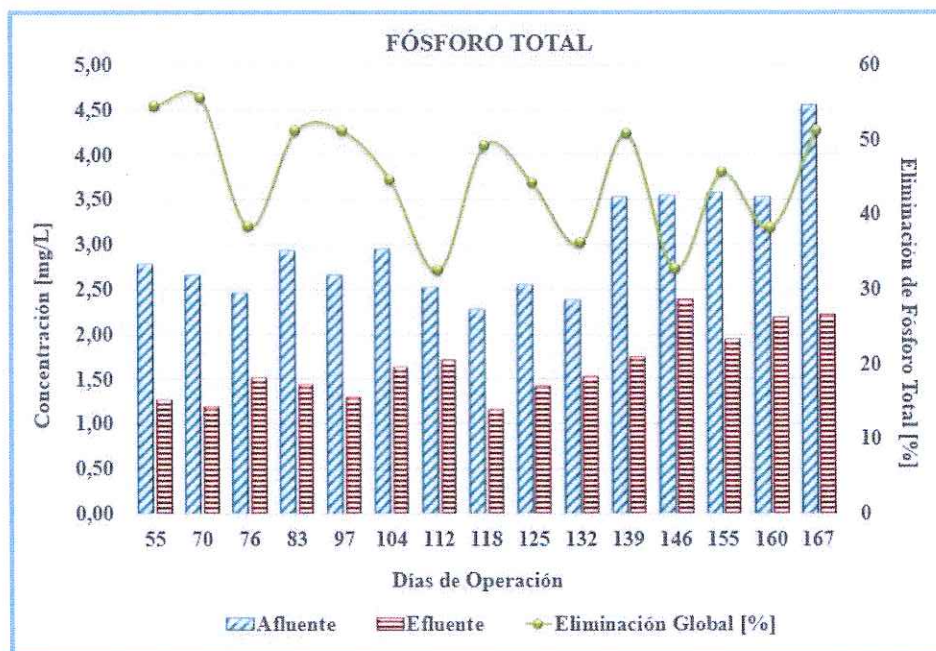


Figura 3-8 Potencial de reducción del Fósforo Total

Al igual que en el nitrógeno total, las bacterias requiere de una combinación especial de dos fases para la degradación una óxica y otra anóxica para un mejor tratamiento biológico de este nutriente. El BRM no está configurado de esta manera, por lo que los rendimientos no son muy altos.

3.3 Reducción de contaminantes emergentes en el BRM

Aunque la calidad del agua producto en los BRM es “muy buena”, no se puede pensar que se solucionan todos los problemas. Hay problemas muy específicos como el de la presencia de algunos productos orgánicos en trazas: disruptores endocrinos o productos farmacéuticos, que parcial o totalmente no son degradados biológicamente, pero las membranas no pueden retenerlos por su bajo peso molecular. Como consecuencia requieren un post-tratamiento de oxidación avanzada o tratamiento complementario con membranas.

La concentración de cada compuesto en el afluente del BRM se mantuvo en 10 ppb. En la **Figura 3-9** se representan la concentración de cada compuesto en el efluente del biorreactor, así como sus porcentajes de eliminación de estas sustancias en la fracción acuosa del BRM.

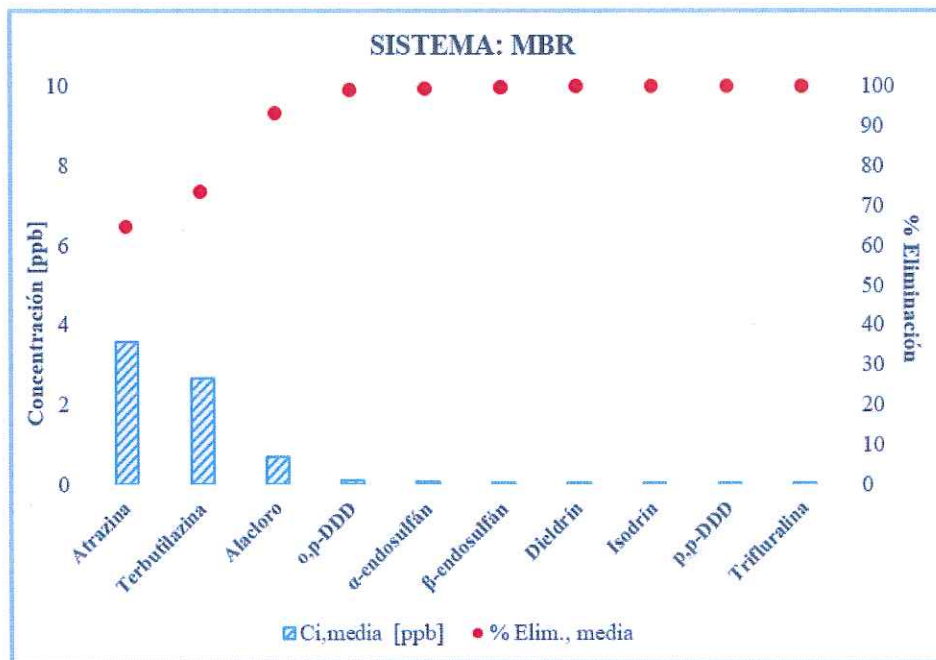


Figura 3-9 Eliminación media de los contaminantes emergentes en el BRM

Los compuestos más recalcitrantes fueron la atrazina y terbutilazina cuyos porcentajes medios de eliminación fueron 64,34% y 75,25 %, respectivamente. Para alacloro, o,p-DDD se alcanzaron porcentajes de eliminación 93,02% y 98,94 %, respectivamente. Para los compuestos trifluralina, isodrin, α-endosulfán, β-endosulfán, dieldrin, p,p-DDD se alcanzaron porcentajes superiores al 99 %.

Ante los resultados obtenidos se confirma que el BRM es un sistema que permite una alta eliminación de materia orgánica como se ve en el apartado (3.2.3 Reducción de materia orgánica). Sin embargo en cuanto a la eliminación de emergentes se refiere, su eficiencia depende de las propiedades en sí de los CE a eliminar. Otros autores tales Bernal et al.,

2014, reportaron porcentaje de eliminación de atrazina de 42,68%, alacloro y o,p DDD > 95%, concordando con los resultados obtenidos en esta investigación.

El Real Decreto 60/2011, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, establece que el valor máximo admisible de concentración de atrazina en una masa de agua continental es 0,6 ppb y de alacloro es 0,3ppb. Aunque esta RD no es aplicable para aguas residuales el rango de concentraciones obtenidas no cumple dichos valores. Con el objetivo de minimizar los daños sobre el medio ambiente, surge la necesidad de reducir la concentración de las sustancias presentes en el efluente del BRM, por lo que es necesario aplicar al menos un post-tratamiento para incrementar la eficiencia de eliminación de estos compuestos.

3.4 Reducción de contaminantes emergentes en los post-tratamientos.

Los compuestos atrazina, terbutilazina y alacloro presentaron los porcentajes de eliminación más bajos. Se analiza la eficiencia de eliminación de estos aplicando los distintos post-tratamientos.

Durante la investigación se realizó el montaje y puesta a punto del post-tratamiento de UV, el estudio con muestras del efluente del BRM se realizó una vez ya finalizado el periodo de investigación y se está pendiente de los resultados.

3.4.1 Nanofiltración

El post-tratamiento de NF se realizó con membranas NF 270-2540 operando a presiones de 3 bar y flujos de 30 L/m²*h. En la **Figura 3-10** se representan la concentración de cada compuesto a la salida del BRM y del post-tratamiento de NF, así como los porcentajes de mejora respecto al BRM.

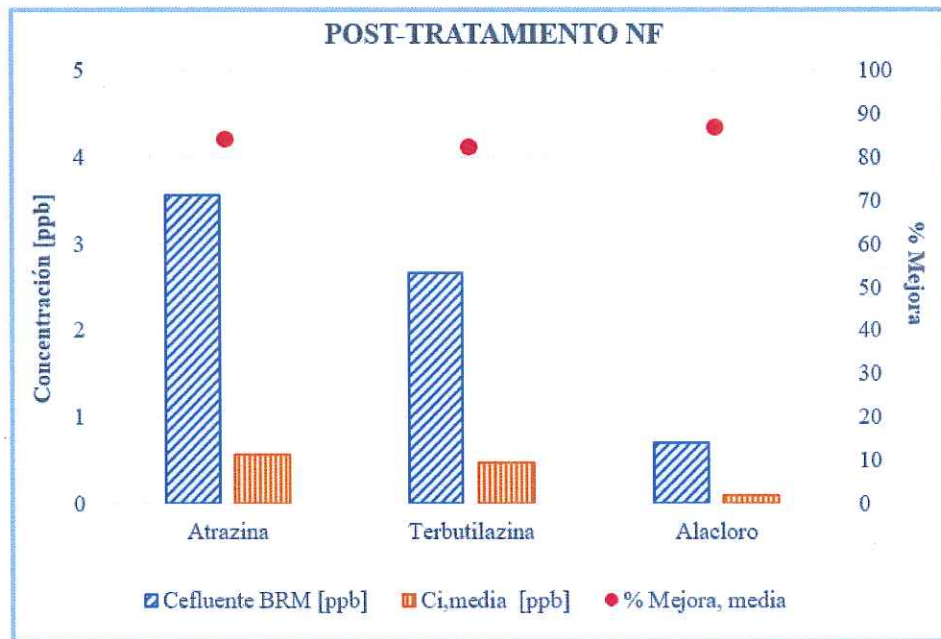


Figura 3-10 Porcentaje de mejora de la eliminación de CE's con el post-tratamiento de NF

La NF permitió alcanzar concentraciones inferiores a 0,6 ppb para atrazina y terbutilazina siendo los porcentajes de mejora el 84,18 % y 82,32%, respectivamente. En el caso de alacloro el porcentaje de mejora fue 86,82%, siendo la concentración de este inferior a 0,1 ppb.

Para los compuestos atrazina y alacloro post-tratamiento de NF permitió alcanzar concentraciones inferiores a las citadas para ellos en el Real Decreto 60/2011.

3.4.2 Ósmosis Inversa

El post-tratamiento de OI se realizó con una membrana XLE – 2521 operando con presión de 3 bar y flujo de 7 L/m²*h. En la **Figura 3-11** se representan la concentración de cada compuesto en el efluente de la OI, así como sus porcentajes de mejora de BRM.

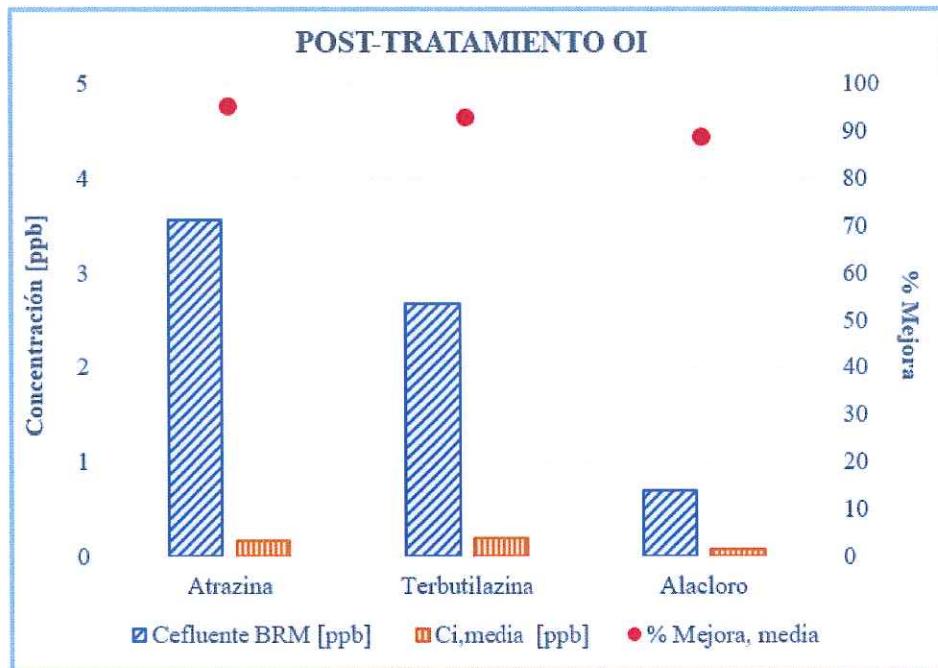


Figura 3-11 Porcentaje de mejora de la eliminación de CE con el post-tratamiento de OI

La OI permitió alcanzar concentraciones inferiores a 0,2 ppb para atrazina y terbutilazina siendo los porcentajes de mejora el 95,20 % y 92,97%, respectivamente. En el caso de alacloro el porcentaje de mejora fue 88,68%, siendo la concentración de este inferior a 0,1 ppb.

Para los compuestos atrazina y alacloro post-tratamiento de OI permitió alcanzar concentraciones inferiores a las citadas para ellos en el Real Decreto 60/2011.

Si fuese necesario elegir entre los post-tratamientos de NF y OI el más eficiente en eliminación de estos compuestos es la OI, sin tener en cuenta el análisis económico entre ellas, ya que la OI es una tecnología más cara en cuanto a coste de membrana y operación. Para los compuestos atrazina y alacloro teniendo en cuenta que los valores de concentración tanto en NF como en OI son inferiores a los estipulados en el Real Decreto 60/2011 cabe pensar que el tratamiento con la NF sería suficiente.

3.4.3 Ozonización

El ensayo de O₃ se realizó a dos dosis diferentes, una a 35 mgO₃ (Dosis A) y otra a 12 mgO₃ (Dosis B), con el objeto de determinar la dosis óptima de O₃.

En la **Figura 3-12** se representan la concentración de cada compuesto en el efluente de la O₃ para cada dosis, así como sus porcentajes de mejora de BRM obtenidos para cada dosis.

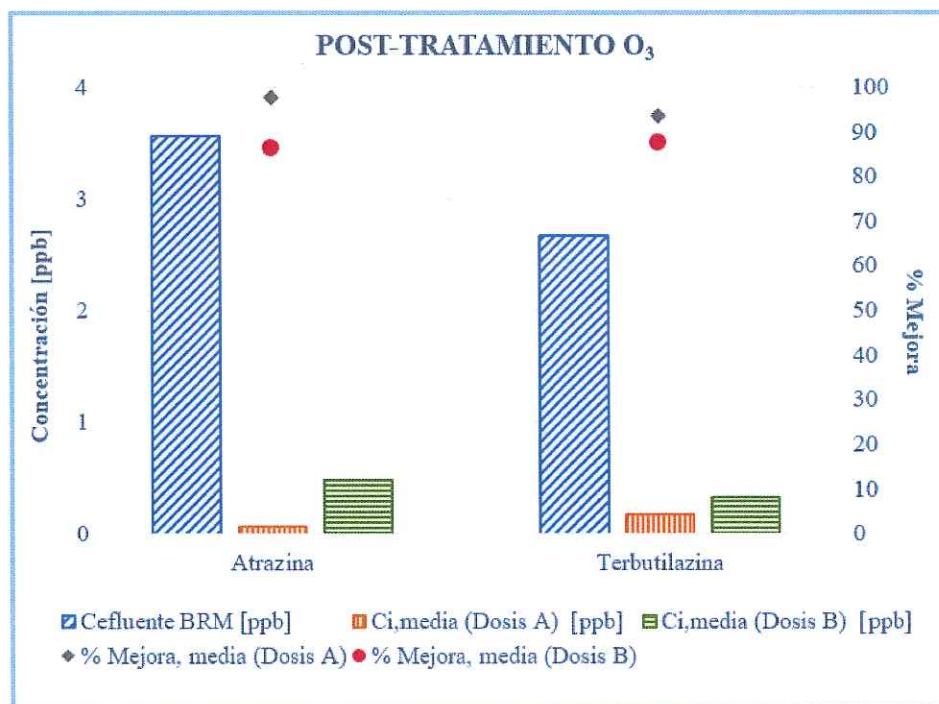


Figura 3-12 Porcentaje de mejora de la eliminación de CE's con el post-tratamiento de O₃

La dosis A permitió alcanzar concentraciones inferiores a 0,2 ppb para atrazina y terbutilazina siendo los porcentajes de mejora el 97,87 % y 93,50%, respectivamente. En el caso de alacloro el porcentaje de mejora fue 99,75%, siendo la concentración de este inferior a 0,05 ppb.

La dosis B permitió alcanzar concentraciones inferiores a 0,5 ppb para atrazina y terbutilazina siendo los porcentajes de mejora el 86,34 % y 87,70%, respectivamente. En el caso del alacloro al igual que para la dosis A, el porcentaje de mejora fue 99,75%, siendo la concentración de este inferior a 0,05 ppb.

Los resultados de eliminación obtenidos para la dosis A respecto a los obtenidos a la dosis B presentan mejoras significativas en el caso de los compuestos más recalcitrantes atrazina y terbutilazina.

Para los compuestos atrazina y alacloro el post-tratamiento de O₃ a ambas dosis permite alcanzar concentraciones inferiores a las citadas para ellos en el Real Decreto 60/2011.

Dado que no es objeto de esta investigación evaluar el coste total de este post-tratamiento desde el punto de vista de la eliminación de los CE's estudiados la dosis óptima es la de 35 mgO₃.

3.4.4 Comparación de los post-tratamientos

En la **Figura 3-13** se muestran los porcentajes de mejora para los CE's más recalcitrantes obtenidos en el efluente del BRM luego de aplicados los post-tratamientos de NF, OI, O₃ a dosis de 35 mgO₃.

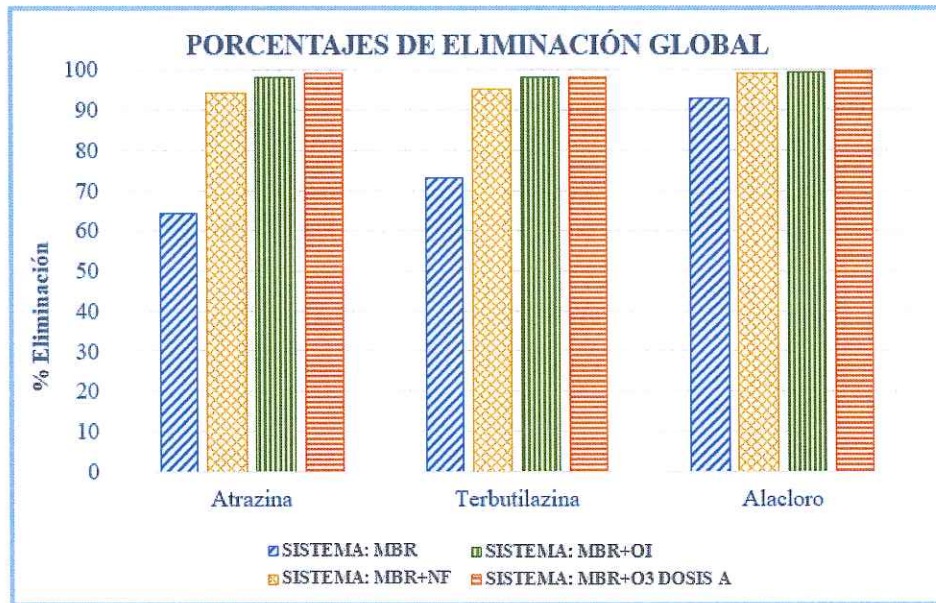


Figura 3-13 Comparación de los % de eliminación alcanzados con el BRM y los post-tratamientos

Los post-tratamientos al efluente de BRM, mejoraron significativamente las eficiencias de eliminación de atrazina, terbutilazina y alacloro obtenidas en el proceso BRM, especialmente para alacloro, que en los tres post-tratamientos el porcentaje de eliminación es superior al 99 %, siendo la concentración de este inferior a 0,1 ppb.

Las concentraciones de atrazina se mantuvieron por debajo 0,6 ppb tras el sistema MBR+NF y MBR+OI presentando mejores resultados en la OI con concentración media de 0,2 ppb. En el caso del MBR+O₃ las concentraciones mantuvieron una media de 0,07 ppb, con respecto al BRM los post-tratamientos mostraron una mejora en los porcentajes de 30% en NF, 33,95 % en OI y 34,9% en la O₃ con una concentración de 35 mgO₃. Los porcentajes de eliminación global en MBR+NF, MBR+OI y MBR+O₃ fueron de 94,36 %, 98,29 %, 99,24 %, respectivamente.

Las concentraciones de terbutilazina se mantuvieron por debajo 0,5 ppb tras el sistema MBR+NF y MBR+OI presentando mejores resultados en la OI con concentración media de 0,2 ppb. En el caso del sistema MBR+O₃ las concentraciones mantuvieron una media de 0,2 ppb, con respecto al BRM los post-tratamientos mostraron una mejora en los porcentajes de 22 % en NF, 24,87 % en OI y 25,01% en la O₃ con una concentración de 35 mgO₃. Los porcentajes de eliminación global en MBR+NF, MBR+OI y MBR+O₃ fueron de 95,27 %, 98,12 %, 98,26 %, respectivamente. Siendo este junto con la atrazina los compuestos más recalcitrantes en los tres post-tratamientos.

Los tres post-tratamientos se postulan como buenas alternativas para la eliminación de CEs, aunque en función de porcentajes globales de eliminación la O₃ es la que mejores resultados presenta, es necesario tener en cuenta que es una tecnología que todavía presenta un alto coste reactivos y operación.

Las tecnologías de filtración por membranas como se demuestran alcanzan valores inferiores de concentración de los CEs estudiados, a los estipulados en el Real Decreto

60/2011. En la actualidad la NF y OI son tecnologías muy competitivas en cuanto a coste si la comparamos con O₃.

La O₃ además de factor económico también tiene como desventajas los subproductos que se generan durante el proceso, los cuales en este primer estudio no se tuvo en cuenta, pero para posteriores investigaciones sería necesario cuantificarlos para estudiar la eficiencia real del proceso.

4. CONCLUSIONES

El sistema BRM para el tratamiento de aguas residuales urbanas a una carga orgánica baja se realizó satisfactoriamente, logrando resultados excelentes tanto en los parámetros operacionales como parámetros analíticos.

El pH del agua no presentó variaciones significativas en cuanto a la calidad del afluente con respecto de la del efluente usando la membrana de microfiltración. La media a la salida de reactor es de 7,72.

La conductividad media registrada en el efluente del BRM durante el periodo de muestreo fue de 1409 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El permeado presenta un nivel medio de DQO relativamente bajo (13,60 mgO_2/L). Esto supone una eficacia elevada, por parte de la membrana, de un 90-98%.

La separación sólido-líquido en la membrana fue totalmente efectiva al no encontrar sólidos en suspensión en el permeado. La turbidez media medida fue de 0,4 NTU.

El porcentaje promedio de eliminación global de nitrógeno y fósforo total fueron de 24% y 45 %, respectivamente. Estos valores se pueden deber a dos factores, que durante a investigación se presentó problemas de aireación en el reactor y que estos nutrientes para su correcta degradación necesitan de dos fases una óxica y otra anóxica para un mejor tratamiento biológico. El BRM no está configurado de esta manera, por lo que los rendimientos no son muy altos.

Una vez obtenido el efluente del BRM y tratados con los distintos post-tratamientos los compuestos más recalcitrantes fueron la atrazina y terbutilazina cuyos porcentajes medios de eliminación fueron 64,34% y 75,25 %, respectivamente. Para alacloro, o,p-DDD se alcanzaron porcentajes de eliminación 93,02% y 98,94 %, respectivamente. Para los compuestos trifluralina, isodrin, α -endosulfán, β -endosulfán, dieldrin, p,p-DDD se alcanzaron porcentajes superiores al 99 %.

Los post-tratamientos al efluente de BRM, mejoraron significativamente las eficiencias de eliminación de atrazina, terbutilazina y alacloro obtenidas en el proceso BRM, los cuales fueron inferiores a las concentraciones citadas para ellos en el Real Decreto 60/2011.

La O_3 se presenta como el post-tratamiento más efectivo en la eliminación de estos compuestos recalcitrantes, pero presenta como desventajas el factor económico y la generación subproductos durante el proceso.

La OI también presenta muy buenos resultados de eliminación en cuanto a los compuestos en cuestión pero al igual que la O_3 tiene un factor económico importante en comparación con la NF. Para los compuestos atrazina y alacloro teniendo en cuenta que los valores de concentración tanto en NF, OI y O_3 son inferiores a los estipulados en el Real Decreto 60/2011 cabe pensar que el tratamiento con la NF sería suficiente en las actuales exigencias medioambientales.

Del estudio realizado se puede concluir la alta eficiencia de la combinación de un tratamiento biológico seguido de un post-tratamiento bien por filtración de membranas o procesos de oxidación avanzadas en la eliminación de los compuestos más recalcitrantes, como es el caso de la atrazina, terbutilazina y alacloro.

5. RECOMENDACIONES

Al diseño actual de la planta piloto es necesario incorporarle una zona anóxica para asegurar una capacidad reductora de nutrientes más elevada que la lograda hasta el momento.

Para un mejor funcionamiento de la planta es necesario una medición constante de pH en el reactor mediante una sonda e implementar el caudal de alimentación de forma continua, para evitar la operación de la planta piloto en rangos de concentraciones de OD amplios.

De las experiencias realizadas en plantas pilotos, se recomienda realizar un estudio más amplio en la EDARs implantadas respecto a la presencia de CE's en los afluentes y efluentes de las mismas, tanto servidas como de agua potable, logrando conocer el comportamiento de los distintos sistemas (de tratamiento, de los cuerpos receptores) ante la presencia de CE's.

Sería aconsejable realizar un estudio económico exhaustivo de los costes asociados al uso de los distintos post-tratamiento para la eliminación de los compuestos más recalcitrantes.

En posteriores investigaciones se recomienda profundizar en el análisis de los subproductos que se generan a partir de la degradación de los CE's tras los post-tratamientos de oxidación avanzada.

Debido a la importancia del tema en la actualidad es recomendable ampliar el estudio con otros CE's, como los productos de uso personal, surfactantes, retardantes de llama bromados, aditivos industriales, esteroides y hormonas, entre otros. Así como evaluar los efectos toxicológicos que ocasionan estos contaminantes a los organismos acuáticos y terrestres.

6. BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1994. Water Environment Federation (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater.

BARCELÓ, D., 2003. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), pp. xiv-xvi.

BARCELÓ, D. and DE ALDA, MARÍA JOSÉ LÓPEZ, 2008. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científicotécnico de seguimiento de la política de aguas. Fundación nueva Cultura del Agua.españa*, .

BOLONG, N., ISMAIL, A., SALIM, M.R. and MATSUURA, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**(1), pp. 229-246.

CARO ESTRADA, R., 2014. Estudio de aplicación de Biorreactores de Membrana (MBR) en la depuración de las aguas residuales.

CLEUVERS, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology letters*, **142**(3), pp. 185-194.

DE ALMEIDA AZEVEDO, D., LACORTE, S., VINHAS, T., VIANA, P. and BARCELÓ, D., 2000. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, **879**(1), pp. 13-26.

DÍAZ, A.S., 2008. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. *Doctorado, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España*, .

DOMÈNECH, X., JARDIM, W.F. and LITTER, M.I., 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap, 1*.

ELLIS, J.B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental pollution*, **144**(1), pp. 184-189.

EUROPEO, P., 2008. DIRECTIVA 2008/110/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, por la que se modifica la Directiva 2004/49/CE sobre la seguridad de los ferrocarriles comunitarios.

GARCÍA O, C., 2002. Aplicación de la ósmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de aguas para calderas. *Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral*, .

- GARCÍA-GÓMEZ, C., GORTÁRES-MOROYOQUI, P. and DROGUI, P., 2011. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants: effects and removal treatments. *Revista Química viva*, **10**(2), pp. 96-105.
- GEISSEN, V., MOL, H., KLUMPP, E., UMLAUF, G., NADAL, M., VAN DER PLOEG, M., VAN DE ZEE, SJOERD EATM and RITSEMA, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, **3**(1), pp. 57-65.
- GLAZE, W.H., KANG, J. and CHAPIN, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- GODFREY, E., WOESSNER, W.W. and BENOTTI, M.J., 2007. Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. *Ground Water*, **45**(3), pp. 263-271.
- GOGATE, P.R. and PANDIT, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, **8**(3), pp. 553-597.
- GONZÁLEZ FUENZALIDA, R.A., 2016. Caracterización y seguimiento de contaminantes emergentes.
- HALLING-SØRENSEN, B., NIELSEN, S.N., LANZKY, P., INGERSLEV, F., LÜTZHØFT, H.H. and JØRGENSEN, S., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, **36**(2), pp. 357-393.
- KIM, I. and TANAKA, H., 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment international*, **35**(5), pp. 793-802.
- KOLPIN, D., SCHNOEBELEN, D. and THURMAN, E., 2004. Degradados dar una idea de las tendencias espaciales y temporales de los herbicidas en el agua subterránea. *Agua Subterránea*, **42**, pp. 601-608.
- KOVALOVA, L., SIEGRIST, H., VON GUNTEN, U., EUGSTER, J., HAGENBUCH, M., WITTMER, A., MOSER, R. and 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), pp. 7899-7908.
- LIN, A.Y. and TSAI, Y., 2009. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, **407**(12), pp. 3793-3802.
- LOPÉZ, S.A., CASANOVA, E.O., MORENO, G.M. and BUSTILLOS, J.R., 2015. AGUA: RECURSO QUE DEBEMOS CUIDAR. *CULCyT*, (49),.
- M.A. BERNAL, L. DOMÍNGUEZ, V. CASES, P. CARTAGENA & 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.

- ONTIVEROS, G.A., 2015. Evaluación de tratamientos para aguas residuales contaminadas con fármacos y productos de higiene personal.
- PAL, A., GIN, K.Y., LIN, A.Y. and REINHARD, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, **408**(24), pp. 6062-6069.
- PATIÑO, Y., DÍAZ, E. and GARCÍA, S.O., 2014. Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **5**(2), pp. 1-20.
- PEÑUELA MESA, G.A. and JIMÉNEZ CARTAGENA, C., 2011. Pesticidas tradicionales y contaminantes emergentes en la producción hortofrutícola. *Perspectivas y Avances de Investigación de la serie Lasallista Investigación y Ciencia*, .
- PRADOS, G., 2010. *Tratamiento de aguas para la eliminación de Antibióticos, Nitroimidazoles mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación*, .
- STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E. and HART, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, **416**, pp. 1-21.
- SUMPTER, J.P. and JOBLING, S., 1995. Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental health perspectives*, **103 Suppl 7**, pp. 173-178.
- VÁSQUEZ R, E.D., 2015. *ESTUDIO DE BIORREACTOR DE MEMBRANA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS*, Universidad de Alicante.
- WILKIE, C.A. and MORGAN, A.B., 2009. *Fire retardancy of polymeric materials*. CRC press.
- YING, G., KOOKANA, R.S. and RU, Y., 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment international*, **28**(6), pp. 545-551.