



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL-AGUA

ESTRATEGIA DE OPERACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE UN BIORREACTOR
CON MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE MICRO-CONTAMINANTES

Tesis
que para optar por el grado de:
Maestra en Ingeniería Ambiental

PRESENTA:
I. Q. DIANA GONZÁLEZ TENORIO

Tutora Principal:
Dra. Alma C. Chávez, Instituto de Ingeniería, UNAM

Comité Tutorial:
Dr. Eduardo Vega González, Facultad de Ingeniería, UNAM
Dra. Petia Mijaylova Nacheva, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

MÉXICO, D. F.

Enero, 2014

Jurado Asignado

Presidente:	Dra. Petia Mijaylova Nacheva
Secretario:	Dr. Germán Buitrón Méndez
Vocal:	Dra. Alma C. Chávez Mejía
1er Suplente	Dr. Eduardo Vega González
2do Suplente	Dr. Alfonso Durán Moreno

Lugar donde se realizó la tesis:

Edificio 5 del Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTORA DE TESIS:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alma C. Chávez Mejía', is written over a horizontal line.

Dra. Alma C. Chávez Mejía.

A Dios por amarme y cuidarme.

A mi amada mamá, por el gran apoyo de los últimos años, para llegar más allá de mis propios límites planteados, por tus mimos, cuidados, esfuerzos y por siempre procurar lo mejor para mí y mi hermana. Por ayudarme a ser una gran mujer y no dejarme caer. Te amo mamá.

A mi abuelita que siempre estás en mi corazón. A Cinthya, por protegerme y levantarme, por ser una buena amiga, te amo. A mi hermanito que ahora ya es un señorito y nos cuidas a las tres.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por mi todas las oportunidades ofrecidas y formar una persona de bien para mi país.

Al Posgrado de Ingeniería, a la Facultad de Ingeniería y al Instituto de Ingeniería por toda la educación, conocimientos y apoyos recibidos para mi superación profesional.

A Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Agradecimiento a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal (SECITI), antes Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal, el Instituto de Ciencia y Tecnología (ICyT) por el apoyo otorgado mediante el proyecto “Remoción de disruptores endócrinos y fármacos presentes en aguas residuales de la Ciudad de México por medio de un biorreactor con membrana”, con convenio ICYTDF/64/2010 y ICYTDF/112/2012, para la obtención de los recursos necesarios y las facilidades para la realización del trabajo experimental de esta tesis.

A la Doctora Alma Chávez por el apoyo y asesoramiento para la obtención de mi grado.

A Francisco Torner por guiarme en este trabajo y por sus sugerencias dadas.

A mi comité tutorial, que contribuyó para la mejorara de esta tesis.

Al IQ. Carlos Isaac por toda la colaboración en el laboratorio. A la M. en C. Catalina Maya Rendón y a la QFB Soledad Lucario por el apoyo en laboratorio, así como por la amistad ofrecida. Al Dr. Juan Carlos por todo su apoyo y por los momentos agradables.

A mis compañeros de laboratorio, por las agradables jornadas: Génesis, Amaranta, Claudia Lorena y Guillermo.

A Are y Stefany, que seguimos juntas, por apoyarme y quererme tanto. A Arnold por ser un gran amigo.

A la Dra. Raquel Montés Rojas, por todo su apoyo y amistad.

A todos mis compañeros del cubo 419 del II, por los momentos satisfactorios: Yamani, Maru, Abraham, América, Edecio, Emilio; así como a mis compañeros de maestría.

1.	JUSTIFICACIÓN	4
2.	OBJETIVO GENERAL	7
3.	MARCO TEÓRICO	9
3.1	MICRO-CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN EL AMBIENTE Y PLANTAS DE TRATAMIENTO.....	9
3.2	LEGISLACIÓN	11
3.3	EMPLEO DE LAS MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO Y POTABILIZACIÓN DEL AGUA	11
3.4	DESCRIPCIÓN DE UN BIORREACTOR CON MEMBRANA, MBR	13
3.5	CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA.....	16
3.5.1	<i>Configuración externa de membrana.....</i>	17
3.5.2	<i>Configuración sumergida de membrana.....</i>	17
3.6	PARÁMETROS BÁSICOS EN UN BIORREACTOR CON MEMBRANA.....	18
3.6.1	<i>Factores biológicos.....</i>	18
3.6.1.1	<i>Estado fisiológico de la biomasa.....</i>	18
3.6.1.2	<i>Tiempo de retención hidráulico (TRH).....</i>	18
3.6.1.3	<i>Tiempo de retención celular (TRC).....</i>	19
3.6.2	<i>Factores hidrodinámicos de la membrana.....</i>	19
3.6.2.1	<i>Flux.....</i>	19
3.6.2.2	<i>Presión Transmembrana (PTM).....</i>	20
3.6.2.3	<i>Balance de masas.....</i>	23
3.6.3	<i>Membrana.....</i>	25
3.6.3.1	<i>Ensuciamiento de la membrana.....</i>	25
3.6.3.2	<i>Limpieza de la membrana.....</i>	26
3.6.3.3	<i>Vida útil de la membrana.....</i>	27
3.6.3.4	<i>Membrana y microorganismos.....</i>	27
3.6.3.5	<i>Membrana y micro-contaminantes orgánicos.....</i>	28
4.	METODOLOGÍA	30
4.1	SELECCIÓN DE COMPUESTOS	30
4.1.1	<i>Presencia de micro-contaminantes en agua residual de la Ciudad de México.....</i>	30
4.1.2	<i>Detección de los contaminantes en diversas matrices.....</i>	31
4.1.3	<i>Propiedades fisicoquímicas de los compuestos.....</i>	31
4.1.4	<i>La toxicidad y/o posibles daños a la salud.....</i>	31
4.2	MUESTREO	34
4.3	PRIMERA ETAPA: BIORREACTOR CON MEMBRANA EXTERNA	35
4.3.1	<i>Pruebas bióticas en reactor biológico aerobio.....</i>	35
4.3.2	<i>Pruebas abióticas en módulo con membrana externa.....</i>	39
4.3.2.1	<i>Selección de la membrana.....</i>	39
4.3.2.2	<i>Pruebas con membrana externa sin floculante.....</i>	41
4.3.2.3	<i>Pruebas de membrana externa con floculante.....</i>	41
4.3.3	<i>Pruebas en continuo de biorreactor con membrana externa.....</i>	42

4.4	SEGUNDA ETAPA: BIORREACTOR CON SEDIMENTADOR Y MEMBRANA COMO PROCESO Terciario.....	44
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1.	EFICIENCIA DE REMOCIÓN DEL PROCESO BIOLÓGICO OPERADO EN LOTE Y CONTINUO	48
	5.1.1. <i>Parámetros fisicoquímicos</i>	48
	5.1.1.1 Características del influente.....	48
	5.1.1.2 Parámetros medidos en el biorreactor.....	49
	5.1.1.3 Características del efluente.....	49
	5.1.2 <i>Micro-contaminantes orgánicos</i>	52
	5.1.2.1 Fase acuosa.....	52
	5.1.2.2 Biomasa.....	55
5.2.	PRUEBAS DE MEMBRANA PARA DETERMINAR CONDICIONES HIDRODINÁMICAS.....	62
	5.2.1 <i>Flux crítico</i>	62
	5.2.2. <i>Flux sostenible</i>	63
	5.2.3 <i>Pruebas de membrana externa con floculador</i>	65
5.3	PROCESO MBR Y PROCESO Terciario.....	66
	5.3.1. <i>Condiciones hidrodinámicas</i>	66
	5.3.1.1 Operación del Sistema MBR.....	66
	5.3.1.2 Biorreactor con sedimentador y membrana como proceso terciario.....	76
	5.3.2 <i>Parámetros fisicoquímicos</i>	78
	5.3.2.1 Características del influente.....	78
	5.3.2.2 Características del efluente secundario y permeado.....	79
	5.3.3 <i>Micro-contaminantes orgánicos</i>	85
	5.3.3.1 Fase acuosa.....	85
	5.3.3.2 Biomasa y membrana.....	94
5.4	CALIDAD DEL PERMEADO PARA LA RECARGA DEL ACUÍFERO.....	104
6.	CONCLUSIONES.....	108
7.	RECOMENDACIONES.....	109
	ANEXO I. CIUDADES SUMINISTRADAS POR AGUA SUBTERRÁNEA EN EL MUNDO Y ACUÍFEROS SOBREEXPLOTADOS EN MÉXICO.....	120
	ANEXO II. LISTA DE MICRO-CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL INFLUENTE DE LA PTAR “CERRO DE LA ESTRELLA” Y EN EL CANAL EMISOR CENTRAL.....	121
	ANEXO III. CANTIDADES AGREGADAS DE MICRO-CONTAMINANTES A AGUA RESIDUAL PARA ACLIMATACIÓN.....	121
	ANEXO IV. CONDICIONES DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE LOS MICRO-CONTAMINANTES.....	122
	ANEXO V. FICHA TÉCNICA DE LA MEMBRANA EMPLEADA.....	123
	ANEXO VI. METODOLOGÍA PARA LAS IMÁGENES DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY).....	125
	ANEXO VII. VALORES DE CONCENTRACIÓN DE INFLUENTE Y EFLUENTE DEL BIORREACTOR BIOLÓGICO EN LOTE Y EN CONTINUO.....	126
	ANEXO VIII. VALORES DE CONCENTRACIÓN EN BIOMASA PARA EL BIORREACTOR BIOLÓGICO EN LOTE Y EN CONTINUO.....	129

ANEXO IX RELACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CADA MICRO-CONTAMINANTE ORGÁNICO CON SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	130
ANEXO X RESULTADOS DE DATOS ESTADÍSTICOS PARA LA RELACIÓN ENTRE VALORES EN EL PERMEADO Y LA LIMPIEZA EMPLEADA	131
ANEXO XI. VALORES FISICOQUÍMICOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DEL SISTEMA MBR Y PROCESO TERCIARIO.	132
ANEXO XI. VALORES DE CONCENTRACIÓN EN EL INFLUENTE, LA BIOMASA, EL PERMEADO Y LA MEMBRANA PARA EL PROCESO MBR.....	136
ANEXO XII. VALORES DE CONCENTRACIÓN EN EL INFLUENTE, LA BIOMASA, EL PERMEADO Y LA MEMBRANA PARA EL PROCESO DE BIORREACTOR CON SEDIMENTADOR, BIOMASA Y MEMBRANA.....	139

Figura 3.1. Destino de los micro-contaminantes en el ambiente (Ikehata et al. 2007)	10
Figura 3.2. a) Tratamiento convencional; b) Tratamiento convencional con sistema terciario; c) MBR (Cicek, 2002).....	15
Figura 3.3. Configuración de biorreactor de membrana externa	17
Figura 3.4. Esquema de la configuración de biorreactor de membrana sumergida	17
Figura 3.5. a) Flujo cruzado, b) Flujo punto final	20
Figura 3.6. Dos formas de operar la membrana: a) flux constante y b) presión constante	21
Figura 3.7. Esquema de variaciones de presión para determinación del flux crítico (Espinasse et al. 2002)..	22
Figura 3.8. Flux sostenible (Bacchin et al. 2006).....	22
Figura 3.9. Esquema de los métodos de balance de masas.....	24
Figura 3.10. Ensuciamiento: a) bloqueo de los poros; b) torta (Meng et al. 2009)	25
Figura 3.11. Representación de la limpieza del ensuciamiento (Meng et al. 2009)	27
Figura 3.12. Membranas y dimensiones de contaminantes (Semião y Schäfer, 2010).....	28
Figura 3.13. Tamaño de poro de membranas y de micro-contaminantes (Semião y Schäfer, 2010).....	29
Figura 4.1. Sedimentador primario (izquierda) y reactor biológico (derecha) de la planta de tratamiento “Cerro de la Estrella”	35
Figura 4.2. Reactor biológico secuencial en lotes	37
Figura 4.3. Biorreactor de lodos activados en continuo para tratamiento de micro-contaminates	38
Figura 4.4. Diagrama de flujo del módulo Osmonics SEPA cell	40
Figura 4.5. Membrana empleada, NF-270.....	41
Figura 4.6. Biorreactor acoplado al módulo de membrana en configuración de membrana externa.....	42
Figura 4.7. Diagramas de las limpiezas empleadas	43
Figura 4.8. Imagen de Biorreactor con módulo de membrana como proceso terciario	45
Figura 5.1. (A) Porcentajes de remoción y (B) valores de parámetros en proceso biológico en lote y en continuo.....	50
Figura 5.2. A. Remoción de los micro-contaminantes en los procesos biológico en lote (SBR) y en continuo para Ácido Salicílico, Ibuprofeno y Diclofenaco.	53
Figura 5.3. Presencia histórica de los micro-contaminantes en la biomasa.....	56
Figura 5.4. Adsorción-biodegradación de micro-contaminantes en el proceso continuo del biorreactor. La parte inferior de las columnas, de tonalidad más oscura corresponde a X_A (Fracción adsorbida) y la parte superior de tonalidad más clara corresponde a X_B (Fracción biotransformada).	60
Figura 5.5. Flux crítico determinado experimentalmente para una membrana plana nueva y para una membrana plana usada	63
Figura 5.6. Determinación experimental del flux sostenible para membranas nuevas y usadas a partir de diferentes presiones de operación. Las PTM empleada en cada flux se observan en la parte superior del lado derecho de la figura.	64
Figura 5.7. Pruebas de flux sostenible con y sin floculante catiónico de densidad de carga media	66
Figura 5.8. Flux y PTM a lo largo de la operación del proceso MBR.....	67
Figura 5.9. Membrana nueva (lado izquierdo) y membrana usada (lado derecho).....	69

Figura 5.10. Micrografía de membrana NF270 sin utilizar, 2000x	74
Figura 5.11. Micrografía de membrana aplicando el método de limpieza agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente: a) 1000x y b) 1500x.....	75
Figura 5.12. Micrografía de membrana aplicando el método de limpieza de agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada dos horas. : a) 1000x y b) 1000x.	75
Figura 5.13. Micrografía de membrana con aire, permanente a co-corriente: a) 200x y b) 1500x.....	76
Figura 5.14. Condiciones de operación del proceso terciario.....	77
Figura 5.15. Apariencia física de las muestras estudiadas: influente, licor mezclado del biorreactor, efluente del biorreactor y permeado (de izquierda a derecha).....	79
Figura 5.16. Remoción de fármacos en el MBR	87
Figura 5.17. Remoción de micro-contaminantes en el proceso MBR	89
Figura 5.18. Remoción de fármacos en el proceso terciario.....	91
Figura 5.19. Remociones para estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso terciario	92
Figura 5.20. XA (adsorción), XB (biodegradación) y XM (membrana) para ácido salicílico, diclofenaco e ibuprofeno en proceso MBR y en proceso terciario (PT).....	97
Figura 5.21. Porcentaje comparativos de adsorción en fenoles y hormona en proceso MBRY en proceso de NF como tratamiento terciario (PT)	99
Figura 5.22. Bacterias evaluadas en el proceso terciario.....	101
Figura 5.23. Bacteriófagos evaluados en el proceso terciario	102
Figura 5.24. Protozoos detectados en proceso terciario	103
Figura 5.25. Huevos de Helminetos detectados en el proceso terciario	104
Figura 5.26. Concentración de los micro-contaminantes en el permeado para los diferentes procesos trabajados	106

Tabla 3.1. Fuente y vías de ingreso de micro-contaminantes orgánicos (Hollender et al. 2008).....	9
Tabla 3.2. Comparación de los módulos (AWWA, (1998) y Shon et al. (2008))	13
Tabla 3.3. Parámetros convencionales (Metcalf y Eddy, 2007).....	16
Tabla 3.4. Características de cada configuración de MBR (Osorio, 2010)	17
Tabla 3.5. Tamaño y enfermedades que causan los microorganismos (WHO, 2003).....	28
Tabla 4.1. Características de los compuestos seleccionados	32
Tabla 4.2. Técnicas y métodos empleados	38
Tabla 4.3. Parámetros adicionales determinados en la etapa MBR.....	44
Tabla 4.4. Técnicas empleadas para la determinación de parámetros microbiológicos	46
Tabla 4.5 Límites máximos permisibles para la calidad del agua residual tratada.....	47
Tabla 5.1 Variables empleadas en el balance de masas	58
Tabla 5.2. Características de las membranas NF-270 empleadas para cada limpieza.....	72
Tabla 5.3. Limpieza y día de cambio de membrana.....	73
Tabla 5.4. Condiciones de operación, %FRR y vida útil de la membrana en el MBR y en el proceso terciario. El primer valor es el promedio y los valores en el paréntesis es el intervalo de mediciones obtenidas.	78
Tabla 5.5. Características del influente empleado en el MBR y en el proceso terciario	78
Tabla 5.6. Valores de los parámetros en el permeado (Valores adaptados de Metcalf y Eddy, 2007).	81
Tabla 5.7. Parámetros fisicoquímicos del efluente secundario (Metcalf y Eddy, 2007)	82
Tabla 5.8. Remociones comparativas de micro-contaminantes orgánicos de procesos reportados y los resultados de esta tesis.....	94
Tabla 5.9. Variables para el balance de masa.....	94
Tabla 5.10. Comparación de los resultados obtenidos con la NOM 014-CONAGUA 2007	105

BuBeF	Butilbencilftalato
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COT	Carbono Orgánico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
FRR	Radio de recuperación del ensuciamiento
H	Constante de Henry
J_P	Flux de membrana
J_H	Permeabilidad hidráulica
K_{OW}	Coefficiente de partición Octanol/Water
LD₅₀	Dosis letal media
MBR	Biorreactor con membrana
MF	Microfiltración
MLSS	Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mezclado
MF	Microfiltración
µg/L	microgramo por Litro
mg/L	miligramo por Litro
MON	Materia Orgánica Natural
NF	Nanofiltración
NH₄⁺	Ion Amonio
NMP	Número más probable
NO₃	Ion Nitrato
PTAR	Plantas de Tratamiento de Agua Residual
PM	Peso molecular
PMC	Peso Molecular de Corte
PTM	Presión Transmembrana
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SEM	Escaneo de Microscopia Electrónica (Scanning Electronic Microscopy)
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SST	Sólidos Suspendidos Totales
SSVLM	Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mezclado
T_{operación}	Tiempo de operación
TRC	Tiempo de retención celular
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UF	Ultrafiltración
UFP	Unidad Formadora de Placa
USEPA	United States, Environmental Protection Agency
US-FDA	Agencia de Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos
UTN	Unidad de Turbidez Nefelométrica
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

Este estudio tuvo por objeto estudiar la remoción de micro-contaminantes orgánicos, ello mediante el proceso de tratamiento basado en la tecnología de un biorreactor con nanofiltración. Este trabajo se enfocó a dos aspectos: en el primero, se estableció una estrategia de operación, experimentando con las condiciones hidrodinámicas del sistema de filtración y de la limpieza de este mismo. El segundo se estudio los fenómenos que predominan en la remoción de los micro-contaminantes: ácido salicílico, ibuprofeno, diclofenaco, estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso biológico y la operación de nanofiltración.

El estudio se realizó a nivel laboratorio, empleando agua residual, proveniente de la planta de tratamiento “Cerro de la Estrella”. Para un mejor entendimiento se evaluó por separado cada proceso que comprendió el tren de tratamiento. Primero para el biorreactor aerobio, se realizó una aclimatación por medio de un sistema en lote y en continuo. Una vez que se tuvo el sistema en continuo operando de forma adecuada se procedió a evaluar las condiciones hidrodinámicas de operación de la membrana, en específico el flux crítico, el flux sostenible y la presión transmembrana. Posteriormente, se conjuntaron el proceso biológico y la operación unitaria nanofiltración para operar como un proceso de biorreactor con membrana externa (MBR) y se evaluaron diversas técnicas de limpieza con la finalidad de prolongar el uso de la membrana. Elegidas las condiciones de operación y de limpieza, se evaluó el desempeño de un biorreactor aerobio acoplado a una sedimentación secundaria y una nanofiltración como proceso terciario (PT) y se realizó una comparación del permeado de ambos procesos, el cual se pretende emplear para recargar el acuífero de la Ciudad de México.

El desempeño del cada proceso se evaluó mediante los parámetros fisicoquímicos como la remoción lograda de los SST, turbiedad, DQO, el COT y el contenido de nitrógeno amoniacal, entre otros. Para la segunda etapa del estudio se determinaron los micro-contaminantes orgánicos en las fases acuosas, en la biomasa del biorreactor y en la membrana. Simultáneamente se realizaron los balances de masas y se determinó la fracción adsorbida y la fracción biodegradada en cada sistema (biorreactor biológico continuo, MBR y PT).

Con base en los resultados se determinó que el proceso debe operar con un intervalo de flux sustentable entre 1.69 a 2.53 bars y por debajo de la presión transmembrana a la que ocurre el flux crítico (3.2 bars), además, la limpieza a utilizar es de aire a co-corriente permanente, para prolongar el tiempo de la vida de la membrana en 24 días en el MBR y 32 en el PT. Bajo estas condiciones se genera un permeado con 14,5 mg/L de COT, 11.9 mg/L de DQO y 0.11 mg/L de NH_4^+ para el primer caso y de 6.0 mg/L de COT, 9.8 mg/L de DQO y 0.02 mg/L de NH_4^+ para el segundo.

Respecto a los micro-contaminantes orgánicos la remoción obtenida en el proceso MBR es para el ácido salicílico 96.7%, diclofenaco 76.1%, triclosán 96.1 %, nonilfenoles 93.3 %, ibuprofeno 98.7% y estrona 98.1%. En el caso de la configuración de PT la eficiencia fue la siguiente: ácido salicílico 97.9%, diclofenaco 93.2%, triclosán 98.7 %, nonilfenoles 98.4%, ibuprofeno 100% y estrona 95.9%. En ambos casos (MBR y PT) para los primeros cuatro compuestos el proceso que predomina en la remoción es la biodegradación y para los últimos dos la sorción juega un papel importante para que ocurra la biodegradación.

This study was aimed at studying the removal of micropollutants, this through the treatment process based on a bioreactor with nanofiltration. This work focused on two aspects: the first, established a trading strategy, experimenting with the hydrodynamic conditions of the filtration system and cleaning of the same. In the second, were studied phenomena that dominate the removal of micropollutants: salicylic acid, ibuprofen, diclofenac, estrone, nonylphenol and triclosan in the biological process and operation of nanofiltration.

The study was conducted at the laboratory, using wastewater from the treatment plant "Cerro de la Estrella ". For a better understanding was assessed separately each process that involved the treatment train. First for the aerobic bioreactor, acclimatization was carried out by a batch system and a system in continuous mode. Once the system was operating in continuous mode to assess the hydrodynamic conditions of operation of the membrane, in particular the critical flux, the sustainable flux and the transmembrane pressure. Subsequently, the biological process were pooled with a nanofiltration unit to operate as a process of external membrane bioreactor (MBR) and evaluated different cleaning techniques. Elected operating and cleaning conditions, we evaluated the performance of an aerobic bioreactor coupled to a secondary sedimentation and nanofiltration as tertiary process (PT) and a comparison of the permeate of both processes, which would aim to use inused in recharge of the aquifer of Mexico City.

The performance of each process was evaluated by physicochemical parameters as the remotion of TSS, turbidity, COD, TOC and ammonia nitrogen content, among others. For the second stage of the study were determined the micropollutants in the aqueous phase in the bioreactor and biomass in the membrane. Simultaneously, mass balances performed and determined the adsorbed fraction and the fraction biodegraded in each system (continuous membrane bioreactor, MBR and PT).

Based on these results it was determined that the process should operate with a sustainable flux range between 1.69 to 2.53 bar and below the transmembrane pressure at which occurs the critical flux (3.2 bars), in addition, cleaning cleaning use co-current air permanently, to prolong the life time of the membrane in 24 days in the MBR and 32 in the PT. Under these conditions generates a permeate with 14.5 mg / L TOC , 11.9 mg / L of COD and 0.11 mg / L of NH_4^+ in the first case and 6.0 mg/L TOC, 9.8 mg/L of COD and 0.02 mg/L NH_4^+ for the second.

Respect to the micropollutants removal MBR obtained in the process is to 96.7% salicylic acid, diclofenac 76.1% Triclosan 96.1%, 93.3% nonylphenol, 98.7% ibuprofen, 98.1% and estrone.

If PT configuration efficiency was: 97.9% salicylic acid, diclofenac 93.2%, triclosan 98.7%, 98.4% nonylphenol, 100% ibuprofen and estrone 95.9%. In both cases (MBR and PT) for the first four compounds which dominates the process is biodegradation removal and for the final two sorption plays an important role in the biodegradation occurs

La situación actual que ocurre en todo el mundo es la escasez de fuentes de agua no contaminadas, lo que obliga a buscar nuevas tecnologías de tratamiento cada vez mejores y de esta forma satisfacer las exigencias de la normatividad, para el reúso del agua residual. Entre las opciones de tratamientos recientes se tienen el proceso de biorreactor con membrana, en el cual se enfoca esta tesis.

Este trabajo está dividido en seis capítulos. En el primer capítulo se expone la razón por la que es necesario estudiar nuevos tratamientos, obtener una remoción total de los micro-contaminantes orgánicos y el posible reúso del permeado para resolver un problema a nivel mundial, la situación de sobre-explotación de acuíferos.

En el segundo capítulo se aborda ampliamente el concepto de biorreactor con membrana, su funcionamiento y aplicaciones, así como su relación con los micro-contaminantes orgánicos. En el tercer capítulo se explica la metodología empleada para conseguir el objetivo del trabajo.

En el capítulo cuarto se presentan los resultados obtenidos y un análisis de estos para un mejor entendimiento. En el quinto capítulo se muestran las conclusiones obtenidas a través de la metodología y los resultados. Finalmente en el último capítulo se muestran recomendaciones para futuros trabajos.

1. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad las plantas de tratamiento convencional, especialmente los procesos biológicos, remueven de manera parcial a los micro-contaminantes orgánicos, debido a que no fueron diseñadas con este propósito (Petrović et al., 2003). La razón de esta transformación incompleta y la dificultad de su eliminación se debe a que remover estos compuestos no es tarea sencilla, al poseer diferentes propiedades fisicoquímicas (polaridad, solubilidad, estructura química) y por su distinta reacción a los diferentes procesos del tratamiento ya sean abióticos (sorción, volatilización, fotodegradación) o bióticos (biodegradación) (Radjenovic et al., 2009).

La literatura reporta la remoción de los micro-contaminantes orgánicos por diversos tratamientos. Por ejemplo, mediante el sistema de lodos activados, proceso más empleado en plantas de tratamiento, en las cuales ocurren remociones hasta del 90% para compuestos como el triclosán; pero para otros compuestos la biodegradación es marginal o nula, como para la carbamazepina, que solo es del 7% (Petrovic et al., 2003).

Por ende, para la eliminación de los micro-contaminantes recalcitrantes, es necesario implementar tratamientos como lodos activados convencionales con modificación de parámetros de operación, tratamientos terciarios como: oxidación avanzada, carbón activado, filtración mediante membranas, así como combinaciones de estas operaciones y procesos (Petrović et al., 2003).

El carbón activado en polvo y de forma granular es eficiente para eliminar algunos micro-contaminantes orgánicos (Aga, 2008). Este proceso es altamente recomendable cuando se requiere eliminar compuestos hidrofóbicos. Cuando se lleva a cabo este proceso puede ocurrir la competencia entre compuestos más polares o de peso molecular mayor, provocando la selectividad (Bolong et al., 2009).

Auriol et al. (2006) reportan que los procesos de fotocatalisis que emplean catalizadores como dióxido de titanio o dióxido de manganeso, ocurren foto-transformaciones desde un 98 hasta un 100 %.

Cuando se emplea el tratamiento de desinfección con ozono o con cloro, ocurren remociones de los compuestos estrogénicos como del estadiol, de la estrona y del etinilestradiol del 80 al 100%. Un inconveniente de estos procesos, es que el resultado es la mineralización incompleta y la formación en ciertos casos de productos más dañinos que el compuesto original, los cuales pueden tener propiedades cancerígenas y mutagénicas (Auriol et al., 2006).

La filtración a través de membranas es otra alternativa para la eliminación de micro-contaminantes orgánicos; con este fin se emplea la nanofiltración y la ósmosis inversa, sin embargo, el alto costo energético y de mantenimiento causado por el ensuciamiento, lo hace un tratamiento inusual o condicionado para países en vías de desarrollo (Auriol et al., 2003; Bolong et al., 2009).

Una opción novedosa para la eliminación de estos compuestos, es el uso del biorreactor con membrana (MBR, *Membrane Bioreactor*, por sus siglas en inglés). Este tratamiento es la combinación de un proceso biológico y un tratamiento físico, es decir, una biodegradación y una micro o ultrafiltración que permite obtener altas remociones de micro-contaminantes orgánicos (Auriol et al., 2006). De hecho en países como Austria, Alemania, España y Bélgica está siendo empleada ya con este fin (Melin et al., 2006).

La tecnología MBR además de representar una alternativa para la remoción de estos micro-contaminantes también ofrece la opción del tratamiento de agua residual para la obtención de un efluente desinfectado y de alta calidad para su reúso (Capodaglio y Callegari, 2011).

Entre las aplicaciones de este permeado están: la desalinización de agua, aplicaciones industriales y reutilización de agua potable de forma indirecta. Ejemplo de este último es la recarga artificial de aguas subterráneas¹ (Melin et al., 2006 y Capodaglio y Callegari, 2011).

Respecto al tema de la recarga del acuífero con agua renovada, en los últimos años se ha vuelto una preocupación por lo que es de interés para esta investigación. Actualmente se sabe que el acuífero es el único abastecimiento de agua potable en ciudades enteras y a nivel mundial; se estima que actualmente corresponde al 50% del abastecimiento mundial.

La situación de sobreexplotación de algunos acuíferos obliga a pensar en una recarga artificial continua con el fin de preservar e incrementar la reserva de agua subterránea (CONAGUA, 2009 y Puri y Aureli, 2009). En el Anexo I se muestran los países donde el agua subterránea es la fuente principal de agua potable. En México, ocurre una situación similar a la de otros países como China, India, Francia y Corea, donde aproximadamente el 75% del agua potable proviene del acuífero. Como consecuencia de esta situación se tienen de 95 a 102 de los 653 acuíferos del país en condiciones de sobreexplotación (CONAGUA, 2011).

¹Una de las preocupaciones de la recarga del acuífero con agua residual tratada es el impacto a largo plazo de los contaminantes emergentes sobre los humanos, así como la opinión pública. Para que ocurra una recarga se consideran cuatro contenidos del agua: a) patógenos humanos; b) contenido de material mineral, c) metales pesados y d) trazas de compuestos orgánicos. Siendo los más preocupantes los patógenos humanos y las trazas de compuestos orgánicos (WHO, 2003).

Otras consecuencias de la sobreexplotación del acuífero son la afectación directa de la disponibilidad de agua superficial, la disminución del gasto, el rendimiento de los pozos, el incremento del costo de extracción, el asentamiento y agrietamiento del terreno, el impacto severo sobre el ambiente y la pérdida de acceso al recurso de poblaciones marginales (CONAGUA, 2009 y 2011).

En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) el abastecimiento principal es el agua subterránea², por lo que es necesaria una estrategia de recarga para evitar un mayor número de acuíferos con sobreexplotación y no perder esta fuente.

Una opción es la recarga por medio de agua residual tratada, representando un alto potencial, en sitios como ZMVM. La Ciudad de México en 2007 contaba con 24 Plantas de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) y trata 2,523 litros por segundo (L/s). En su mayoría son procesos biológicos con un nivel de tratamiento hasta desinfección, sin embargo no satisfacen las condiciones para obtener agua de alta calidad propicia para la recarga del acuífero. Lo anterior se podría solucionar por medio de la rehabilitación y modernización de las PTAR, como por ejemplo el empleo de un MBR, con el fin de obtener los requisitos establecidos en la norma vigente y emplear el agua tratada para la recarga del acuífero.

Los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua tratada se establecen en la Norma Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003. En la actualidad, esta norma no contempla a los micro-contaminantes, sin embargo, se estipula que debido al origen del agua (agua residual) se debe garantizar que el agua que se genera sea de alta calidad (agua segura) libre de micro-contaminantes. Así que en un futuro próximo será indispensable disponer de agua con bajas o nulas concentraciones de estos contaminantes orgánicos.

Con base a lo ya mencionado se puede observar la necesidad de un tratamiento donde se obtenga agua de alta calidad y que remueva a estos micro-contaminantes. Como se mencionó el MBR es capaz de obtener efluentes libres de contaminantes pero con presencia de micro-contaminantes orgánicos, para lo que recientemente se ha planteado el uso de membranas de menor tamaño de poro como la nanofiltración (NF) y la osmosis inversa (OI) de las que se utilizan más predominantemente en los procesos MBR (membranas UF).

Por lo que, esta tesis se enfocó al estudio de procesos con nanofiltración para la obtención de agua tratada con la característica de no tener la presencia de micro-contaminantes orgánicos y con las características físicas requeridas para la recarga del acuífero.

² El abastecimiento de agua potable en el Distrito Federal es actualmente de 32 m³/s. Para ello, el Gobierno del Distrito Federal cuenta con 570 pozos concesionados en el acuífero de la ZMVM, sin embargo, solo se emplean 425 lo que equivale a un 44% del suministro total (Gobierno del Distrito Federal, 2007).

2. Objetivo General

Comparar la efectividad para la remoción de micro-contaminantes orgánicos de dos procesos de tratamiento: biorreactor con membrana (MBR) contra biorreactor aerobio con sedimentador seguido de un proceso terciario de nanofiltración (PT).

Metas

Cuantificar la remoción de seis micro-contaminantes orgánicos por medio de un biorreactor con membrana empleando diferentes configuraciones del sistema: MBR y lodos activados seguido de un sedimentador y membrana de NF como sistema terciario.

Establecer el balance de masas de los micro-contaminantes en el biorreactor con membrana considerando la concentración en fase líquida (influyente y permeado), en la fase sólida (biomasa) y en la membrana.

Establecer la estrategia de operación a través de la determinación experimental de flux crítico, sostenible y las mejores condiciones de limpieza.

Comparar la efectividad de un biorreactor con membranas externa contra un tratamiento de lodos activados, con sedimentador y usando la membrana como proceso terciario, en términos de remoción de parámetros fisicoquímicos (absorbancia, turbiedad, color, COT, DQO, nitrógeno) y micro-contaminantes orgánicos (fármacos, productos de aseo personal y disruptores endócrinos).

Evaluar la calidad del permeado en términos físicos por medio de la norma NOM-014-CONAGUA-2003; con el fin de ser empleado en la recarga del acuífero.

Determinar si el uso de un floculante en el proceso de lodos activados aumenta el flux de operación disponible en la membrana.

Operar el biorreactor biológicos en forma de lote y continuo para propiciar una aclimatación de los microorganismos hacia la remoción de micro-contaminantes orgánicos.

- ◆ La evaluación se extiende a los micro-contaminantes orgánicos: ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, triclosán, nonilfenol y estrona.
- ◆ Se utilizó el agua residual proveniente de la planta de agua residual “Cerro de la Estrella” para la evaluación de ambas configuraciones de proceso.
- ◆ Se utilizó un solo tipo de membrana plana de nanofiltración a nivel laboratorio para las dos configuraciones del sistema: la NF 270 Filmtec, Dow.
- ◆ Se probaron ambas configuraciones, la de configuración externa y la configuración de la membrana como proceso terciario.
- ◆ Para la determinación del método de limpieza solo se experimentó agua y aire en dos direcciones de flujo contra-corriente y co-corriente

3. MARCO TEÓRICO

Este capítulo define conceptos relevantes para la comprensión de los micro-contaminantes orgánicos y su remoción por medio de MBR.

3.1 Micro-contaminantes orgánicos presentes en el ambiente y plantas de tratamiento

Los micro-contaminantes orgánicos son compuestos detectados en el ambiente en concentraciones por debajo de miligramo por Litro (mg/L); estos pueden ser productos químicos sintéticos, sustancias de origen antropogénico, plaguicidas, productos de desinfección, entre otros. La Tabla 3.1 muestra ejemplos de estas sustancias, sus fuentes y vías de ingreso al ambiente (Hollender et al., 2008).

Tabla 3.1. Fuente y vías de ingreso de micro-contaminantes orgánicos (Hollender et al., 2008)

Fuente	Grupos de sustancias (ejemplos)	Vías de ingreso al ambiente
Asentamientos urbanos	Productos de aseo personal, fármacos, detergentes, disruptores endócrinos, tintas, retardadores de flama, plaguicidas.	Agua residual
Agricultura	Plaguicidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, fármacos para animales	Lixiviados
Industria	Polímeros, oxidantes, reductores, detergentes, tintes, barnices.	Agua residual Lixiviados
Tráfico	Aceites de motor, lubricantes, productos de combustión.	Lixiviados

Estos micro-contaminantes orgánicos también llamados contaminantes emergentes³, son un tema preocupante que ha sido más estudiado en la última década, debido a su alta persistencia en el ambiente y por su presencia en aguas superficiales, agua subterráneas, agua potable y en suelos regados con agua residual tratada o no tratada, siendo el agua residual la vía más importante de introducción al ambiente (Ellis 2006; Mutavdzic, 2007).

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama que describe desde su fuente hasta su destino en el ambiente de los fármacos, los cuales forman una parte importante y persistente del conjunto de micro-contaminantes.

³ Definidos como aquellos contaminantes no regulados que pueden ser candidatos en futuras regulaciones, en función de la investigación sobre sus efectos dañinos a la salud y de su presencia en el ambiente (Verlicchi et al., 2010).

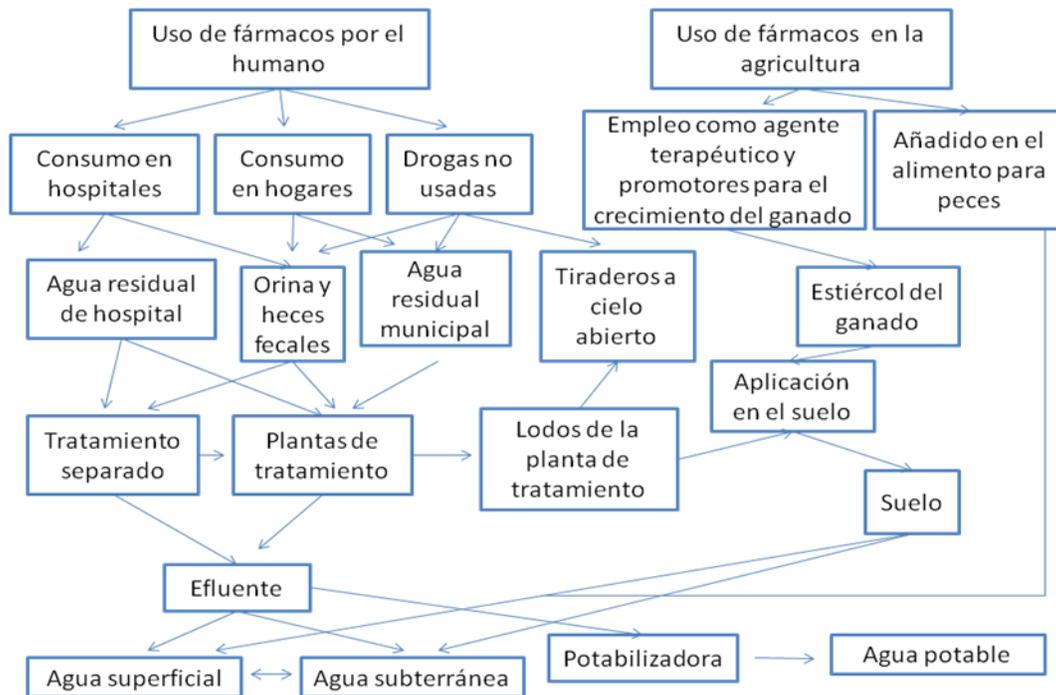


Figura 3.1. Destino de los micro-contaminantes en el ambiente (Ikehata et al. 2007)

Los posibles mecanismos de remoción de los micro-contaminantes orgánicos en las plantas de tratamiento son: la sorción, la volatilización, la fotodegradación y la biodegradación. Omil et al. (2010) reportan que los mecanismos que predominan en las plantas de tratamiento son la sorción y la biodegradación. El primer proceso que acontece y en la actualidad el de mayor importancia en las plantas de tratamiento es la biodegradación (Omil et al., 2010). En este fenómeno ocurre la biodegradación más importante de la estructura de los compuestos a través de metabolismo o co-metabolismo hasta quizás la mineralización completa (Sipma et al., 2010).

En el metabolismo el contaminante es la fuente primaria de carbono, fuente de energía o nutrientes para el crecimiento de los microorganismos, mientras que en el co-metabolismo el contaminante es transformado por la acción de enzimas extracelulares producidas por células pero sin beneficios para el microorganismo. Aún se hacen estudios sobre el mecanismo preciso, pero debido a las bajas concentraciones de los micro-contaminantes es de esperarse que las bacterias que actúan, al crecer en un sustrato primario, no haya la presencia de microorganismos específicos para metabolizar a estos sustratos (Omil et al., 2010)

La sorción ocurre en la sedimentación primaria y secundaria entre los micro-contaminantes con la materia particulada y los lodos. Dos mecanismos pueden suceder: *a)* adsorción, la interacción entre la superficie de los lodos y los micro-contaminantes; por las interacciones electrostáticas y *b)* absorción, donde los micro-contaminantes son depositados en la membrana celular de la biomasa (Omil et al., 2010).

3.2 Legislación

En la actualidad estos contaminantes no están normados en ninguna parte del mundo, al no haber pruebas suficientes de los daños que provocan a largo plazo en la fauna, flora y ser humano. Por la misma razón no existen límites máximos de concentración permisible en agua potable ni en otra matriz. No obstante, en algunos países se contemplan para una futura regulación (Santos et al., 2010).

En Estados Unidos la USEPA (United States, Environmental Protection Agency) mantiene publicado en su Lista de Candidatos de Contaminantes (CCL3) del 2008, algunos disruptores endócrinos, fármacos, retardantes de flamas y productos de aseo personal por lo que son compuestos monitoreados en agua potable de manera frecuente. Otros compuestos como el diclofenaco están considerados como posibles candidatos en la lista de los contaminantes orgánicos prioritarios en el agua potable. La Agencia de Administración de Alimentos y Medicamentos (US-FDA), solicita pruebas eco-toxicológicas cuando la concentración supera 1 mg/L y 100 mg/kg, para agua y suelos, respectivamente (Yangali Quintanilla, 2010).

La Comisión Europea del Medio Ambiente mediante la DIRECTIVA 2004/27/CE en 2004 estableció que la autorización de comercialización de medicamentos de uso humano tiene que tener previamente una evaluación ambiental de riesgos y en 2011 publicó un documento para reducir el contacto de los disruptores endócrinos con los seres humanos y el ambiente, centrándose en aditivos alimentarios y cosméticos, sin embargo, no establece recomendaciones máximas permisibles en el agua potable ni mucho menos para agua residual (Shaver, 2011). La literatura marca un valor de 1000 ng/L como posibles límites máximos permisibles en agua potable (Cleuvers, 2004).

De los compuestos estudiados en esta tesis, en específico el diclofenaco es el único contemplado para su legislación por la US-FDA.

3.3 Empleo de las membranas para el tratamiento y potabilización del agua

Una membrana se define como una capa delgada que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva al transporte de materia, los rendimientos están en función de su naturaleza, de los elementos contenidos en las dos fases y de la fuerza direccional que se aplica (AWWA, 1998).

La operación de membrana consiste en la división de una corriente de alimentación en dos salidas: una corriente con flujo de permeado, conteniendo el material que ha pasado a través de la membrana y una corriente de flujo retenido, conteniendo las especies que no logran atravesar la membrana (AWWA, 1998).

Para la operación de la membrana de nanofiltración el mecanismo de separación es el cribado y la difusión, la fuerza directa es la presión y la estructura de la membrana son los microporos (<2nm). Esta membrana está diseñada para: separar iones polivalentes (calcio y magnesio) monovalentes y eliminar materia orgánica (AWWA, 1998).

Los materiales que se emplean en la fabricación de membranas pueden ser orgánicos (polímeros) o inorgánicos (cerámica). Entre los materiales orgánicos se encuentran el acetato de celulosa, el polifluoruro de vinilideno, la poliamida aromática; las polietilsulfonas y el polipropileno; en general estos materiales tienen una alta resistencia física (Radjenović et al., 2007a; Judd, 2008). Las membranas para su empleo se disponen en unidades de operación denominadas módulos, los cuales poseen las siguientes características (Cornel y Krause, 2008):

- Alto grado de turbulencia en la alimentación para mejorar la transferencia de masa y reducir las incrustaciones.
- Estabilidad química, térmica y mecánica
- Bajas caídas de presión
- Facilidad de instalación (ensamblado y desmontaje) y sustitución de la membrana
- Facilidad de limpieza de la membrana
- Bajo consumo de energía por unidad de volumen de agua tratada
- Mínimas zonas muertas donde se pueda acumular la biomasa

Las funciones principales del módulo son: producir una máxima superficie de intercambio por unidad de volumen, una circulación suficiente del fluido limitando el depósito de partículas y evitar fugas entre la alimentación y el permeado. Las configuraciones de los módulos pueden ser de distintas geometrías: plana o cilíndricas (tubulares, arrollamiento en espiral o membranas de fibra hueca).

En la Tabla 3.2 se muestran las ventajas y desventajas de los diferentes módulos, de acuerdo a diversos criterios de evaluación. Un módulo que ofrece una importante ventaja para uso en laboratorio y la realización de pruebas experimentales es el de placa y bastidor ya que se pueden desmontarse fácilmente para la limpieza o cambio manual de las membranas; además de ser un módulo de baja demanda de energía (AWWA, 1998).

Tabla 3.2. Comparación de los módulos (AWWA, (1998) y Shon et al. (2008))

Criterio	Placa y bastidor	Arrollamiento espiral	Tubular	Fibra hueca
Densidad compactada	+	++	-	+++
Facilidad de limpieza <i>in situ</i>	+	-	++	-
Costo del módulo	+	+++	-	+++
Caída de presión	-	++	+++	++
Volumen extraído	+	+	-	++
Calidad de pretratamiento.	+	-	+++	++
Costo de operación	++	+	+++	-
Membrana reemplazable	+	-	---	-
Tendencia al ensuciamiento	++	-	---	++

-Clara desventaja +Clara ventaja

3.4 Descripción de un biorreactor con membrana, MBR

Una opción de interés para la eliminación de los micro-contaminantes en plantas de tratamiento es el MBR (Auriol et al., 2006). Esta tecnología es la combinación de un proceso biológico convencional con la separación de biomasa por membranas de microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF), con un tamaño de poro de 10 a 500 nm (Cornel y Krause, 2008). En los últimos años se ha abierto el campo de investigación del empleo de la nanofiltración (NF) (Semião y Schäfer, 2010) y este trabajo se enfocó en el tratamiento de agua por medio de este poro de membrana.

En comparación con un proceso biológico convencional, el sistema MBR produce un efluente de mejor calidad, al remover sólidos en suspensión, coloides, bacterias, virus y compuestos adsorbidos en la materia orgánica (Metcalf y Eddy, 2007). El reactor biológico funciona de manera similar a un proceso convencional de lodos activados, con la diferencia de que no ocurre una sedimentación posterior (Melin et al., 2006).

La tecnología MBR es un sistema comparable con los procesos en donde se emplea un tratamiento terciario (Cornel y Krause., 2008). La Figura 3.2 muestra las diferencias entre un sistema convencional, un sistema convencional con tratamiento terciario y un sistema MBR para tratamiento de agua residual. Es posible apreciar que la mayor diferencia es la cantidad de operaciones unitarias y que el MBR es el que cuenta con menor cantidad de estas (Cicek, 2002).

Las ventajas y desventajas de la tecnología MBR respecto al proceso convencional de lodos activados (Melin et al., 2006; Weiss y Reemtsma, 2008) se encuentran en la siguiente lista.

Ventajas

- ❖ Una alta concentración de Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mezclado (SSVLM) que varía de 10 a 20 g/L, empleando entonces un reactor de menor volumen.
- ❖ Menor espacio de instalación por ausencia de un sedimentador secundario.
- ❖ Menor producción de lodos por un mayor tiempo de retención de estos en el biorreactor (TRC).
- ❖ Remoción completa de sólidos suspendidos incluidas las bacterias y los virus (depende del tamaño de poro de la membrana empleada), sustituyendo un tratamiento de desinfección.
- ❖ Reducción de tiempo de retención hidráulica (TRH).

Desventajas

- ❖ Costos altos de instalación y mantenimiento de la membrana, causado por el ensuciamiento.
- ❖ Limitaciones de parámetros de operación de la membrana: temperatura, pH y presión de la membrana.
- ❖ Menor eficiencia de transferencia de oxígeno causada por altas concentraciones de SSVLM.

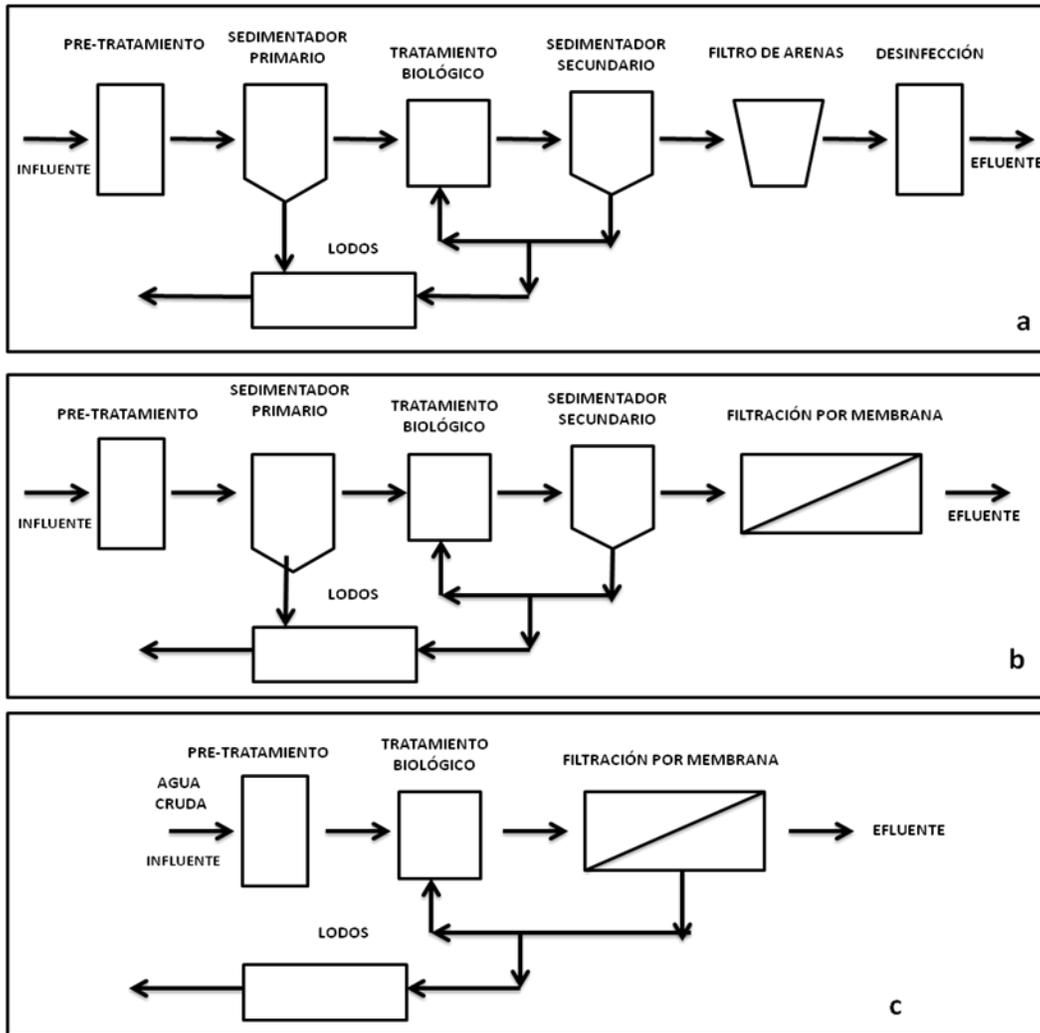


Figura 3.2. a) Tratamiento convencional; b) Tratamiento convencional con sistema terciario; c) MBR (Cicek, 2002)

En la Tabla 3.3 se muestra el valor resultante de diversos indicadores de contaminación removidos a través de lodos activados, de lodos activados con tratamiento terciario de membrana (MF y NF) y de MBR (MF y UF).

Tabla 3.3. Parámetros convencionales (Metcalf y Eddy, 2007)

Parámetro	Agua Cruda Típico/intervalo	Tratamiento convencional	MBR (MF* y UF**)	T. Terciario (MF y NF)
Sólidos Suspendidos Totales SST(mg/L)	390-1230	5-25	<2	≤1
Turbiedad (UNT)		2-15	<1	0.01-1
Carbono Orgánico Total, COT (mg/L)	80-260	10-40	0.5-5	0.1-1
Demanda Bioquímica de oxígeno, DBO (mg/L)	110-350	<5-25	<1-5	≤1
Demanda Química de Oxígeno DQO, (mg/L)	250-800	40-80	≤10-30	≤2-10
Nitrógeno Total NT (mg/L)	20-70	15-35	-----	-----
Nitrógeno amoniacal NH ₄ (mg/L)	12-45	1-10	<1-5	≤0.1
Nitrato NO ₃ (mg/L)	<1	10-30	-----	≤1
Nitrito NO ₂ (mg/L)	<1	0-trazas	0-trazas	0-trazas
Sólidos Disueltos Totales (SDT) (mg/L)		500-700	500-700	
Constituyentes en trazas (µg/L)	10-50	5-40	0.5-20	≤0.1
Fósforo Total (mg/L)	4-12	4-10	-----	≤0.5
Coliformes totales (NMP/100 mL)	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁴ -10 ⁵	<100	~0
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	10 ³ -10 ⁷	10 ⁴ -10 ⁵	<100	~0
Quistes de Protozoarios (NMP/ 100 mL)	10 ¹ -10 ⁴	10 ¹ -10 ²	0-1	~0
Virus (UFP/100 mL)	10 ¹ -10 ⁴	10 ¹ -10 ³	10 ⁰ -10 ³	~0

*MF= microfiltración;** UF= ultrafiltración

3.5 Configuración del sistema

La configuración del sistema está en función de la posición de la membrana, al interior o al exterior del reactor biológico. Las posibles configuraciones se describen a continuación.

3.5.1 Configuración externa de membrana Esta configuración también es llamada MBR con recirculación (Figura 3.3), su principal característica es que el licor mezclado se bombea desde el biorreactor hasta la unidad de membrana, que se encuentra en la parte externa del reactor biológico. La fuerza impulsora para la filtración es una presión positiva causada por la alta velocidad del flujo a través de la superficie de la membrana (Osorio, 2010).

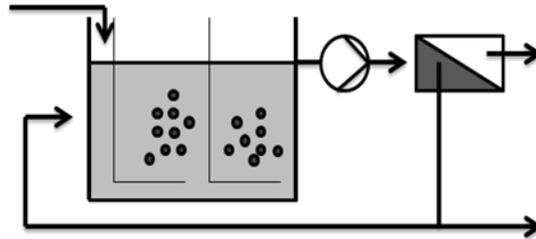


Figura 3.3. Configuración de biorreactor de membrana externa

3.5.2 Configuración sumergida de membrana

En esta configuración la membrana se encuentra dentro del reactor biológico en contacto con la biomasa. La fuerza impulsora a través de la membrana es una presión negativa o externa que presuriza en el lado filtrado de la membrana (Osorio, 2010). Un difusor en el fondo del reactor proporciona aire comprimido dentro del reactor que mantiene las condiciones aeróbicas, además de que las burbujas de aire al tener contacto con la superficie de la membrana disminuyen el ensuciamiento. Esta configuración se muestra en la Figura 3.4.

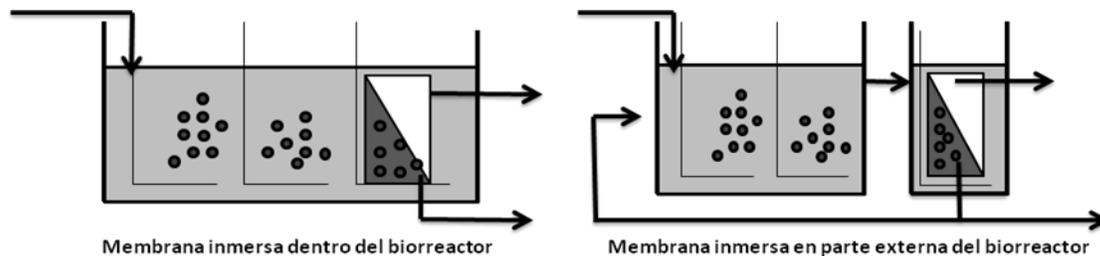


Figura 3.4. Esquema de la configuración de biorreactor de membrana sumergida

La configuración sumergida es comúnmente la más usada, por ser más eficiente en el consumo energético y tener menos problemas de ensuciamiento (Aileen y Kim, 2007). En la Tabla 3.4 se muestran las ventajas y desventajas principales de cada configuración.

Tabla 3.4. Características de cada configuración de MBR (Osorio, 2010)

Ventajas	Desventajas
Externa	
Mejor transferencia de oxígeno y menor costo de aireación.	Mayor costo de bombeo, al situarse la membrana en el módulo externo
Mayor filtrado y menor capital de inversión por una menor superficie de	Mayor frecuencia de lavado, por un ensuciamiento más frecuente

membrana	
Sumergible	
Menor costo de bombeo porque la membrana se encuentra dentro del licor Menor costo de operación por la menor frecuencia de limpieza al ser un flujo turbulento.	Mayor costo de aireación Se requiere mayor área de membrana incrementando el costo Mayor costo de inversión, por requerir una superficie mayor de membrana

3.6 Parámetros básicos en un biorreactor con membrana

Los factores básicos de un MBR son tres: a) factores biológicos; b) factores hidrodinámicos y c) tipo de membrana empleada; estos tienen influencia sobre los costos de inversión y operación (AWWA, 1998). A continuación se describe cada factor.

3.6.1 Factores biológicos

3.6.1.1 Estado fisiológico de la biomasa

La colonia biológica de un MBR es compleja, en su mayoría está compuesta por diversas especies de bacterias y microorganismos de mayor voracidad. Estas bacterias pueden estar de forma aglutinada en una estructura llamada flóculo o como células de forma libre, en general son microorganismos Gram negativos, por lo que su estructura de membrana contiene una capa exterior de sustancias poliméricas extracelulares (SPE). Estas sustancias, básicamente son proteínas y polisacáridos que influyen en la formación de flóculos (AWWA, 1998).

La biomasa inicialmente no es capaz de degradar a los micro-contaminantes orgánicos, pero tras un periodo de inducción, es decir, una aclimatación en donde ocurre un mayor tiempo de interacción de las bacterias con el sustrato, puede ocurrir una mayor biodegradación para algunos compuestos (Nyuk-Min y Tze-yung, 2007; Omil et.al., 2010).

3.6.1.2 Tiempo de retención hidráulico (TRH)

Es el tiempo que el flujo a tratar se encuentran en el interior del sistema biológico con el fin de favorecer la cinética de la biodegradación. Respecto a los micro-contaminantes orgánicos la literatura reporta que el TRH es directamente proporcional al grado de degradación (Weiss y Reemtsma, 2008).

Una manera de aumentar la biodegradación de los micro-contaminantes orgánicos es someter al sistema a un proceso de aclimatación. Una de las estrategias de aclimatación consiste en reducir paulatinamente el TRH del proceso de lodos activados partiendo de tiempos más largos al tiempo de degradación deseado. De esta forma se puede lograr la aclimatación de los microorganismos a compuestos de menor afinidad.

El TRH para la remoción de contaminantes orgánicos no polares⁴ y polares es de 7 a 14 horas (Weiss y Reemtsma, 2008). Con un TRH de 14 horas se reporta una remoción de 99.8% y 87.4% de ibuprofeno y diclofenaco, respectivamente en un sistema de MBR con microfiltración (Radjenovic et al., 2007b)

Hai et al. (2011) reportan para un sistema de fibra hueca de ultrafiltración y un TRH de 24 horas una remoción > 90% para el ácido salicílico, >90% para el ibuprofeno, 30% para el diclofenaco, 95% para la estrona un >95% para el triclosán y 85% para el nonilfenol.

3.6.1.3 *Tiempo de retención celular (TRC)*

Se define como el tiempo de residencia de la biomasa dentro del sistema biológico. El TRC en la tecnología MBR es mayor (de 20 a 30 días en promedio) que en los lodos activados (15 días en promedio), esto con el fin de favorecer el desarrollo de microorganismos (Omil et al., 2010).

La literatura reporta que el mínimo TRC para garantizar el crecimiento de los organismos capaces de biodegradar a los contaminantes emergentes es de 10 a 15 días (Omil et. al., 2010). Para productos farmacéuticos ácidos se reporta un TRC de 15 a 65 días y para los estrógenos entre 17 y 33 días (Clara et al., 2005). Cirja y colaboradores (2008) establecen que en el ibuprofeno tuvo una remoción >82% cuando se empleó un TRC de 82 días y el diclofenaco se removió entre 44-85% cuando el TRC fue de 190-212 días.

3.6.2 *Factores hidrodinámicos de la membrana*

Los factores clave de operación de la membrana son dos: el flux y la presión transmembrana, así como la relación entre ambos. Sus definiciones son:

3.6.2.1 *Flux*

El flux denotado como J es la cantidad de material que pasa a través del área de la membrana por unidad de tiempo. Las mediciones de este parámetro en unidades del Sistema Internacional son $[m^3/m^2s]$. En ocasiones cuando se emplea este término se hace referencia a la velocidad de producción de permeado o la velocidad de filtración (Metcalf y Eddy, 2007).

La cantidad de flux de permeado depende de las características del flujo de alimentación, del pre-tratamiento empleado y de las características de la membrana. El flux de la membrana se calcula por medio de la ecuación (1), donde Q_P es el flujo del permeado $[L/h]$, A es el área de la membrana $[m^2]$ y J_P es el flux del permeado $[L / m^2 h]$.

$$J_P = \frac{Q_P}{A} \quad \text{Ec. (1)}$$

⁴Los compuestos no polares tienen poca o ninguna solubilidad en el agua o sustancias polares.

3.6.2.2 Presión Transmembrana (PTM)

Esta presión se refiere a la fuerza motriz necesaria para filtrar los sólidos del líquido mezclado a través de la membrana, pudiendo ocurrir dos fenómenos: la extracción y la difusión de la biomasa. El resultado de esta fuerza motriz es el permeado, producto purificado, dejando en el rechazo los contaminantes de tamaño mayor al del poro. La PTM se calcula dependiendo del transporte del flujo en: filtración de flujo cruzado o filtración de punto final (Metcalf y Eddy, 2007, Mukiibi y Feathers, 2009).

Filtración de flujo cruzado o “Cross-flow”

Se produce cuando una parte proporcional del flujo de alimentación es convertido en permeado y otra parte en rechazo (o concentrado) y en esta filtración la PTM está dada por la ecuación (2); donde P_F es la presión de la alimentación en la membrana, P_R es la presión de rechazo del módulo de la membrana y P_P es la presión del permeado (normalmente la atmosférica), todas las presiones en [bar], esta PTM ocurre en los módulos de membrana externa.

$$PTM = \left[\frac{P_F + P_R}{2} \right] - P_P \quad \text{Ec. (2)}$$

Filtración punto final o “dead end”

Se produce cuando toda la alimentación se convierte en permeado y está dada por la ecuación (3), esta filtración ocurre en los módulos sumergibles.

$$PTM = P_F - P_P \quad \text{Ec. (3)}$$

Las filtración de flujo cruzado (a) y la filtración punto final (b), se muestran por medio de la Figura 3.5

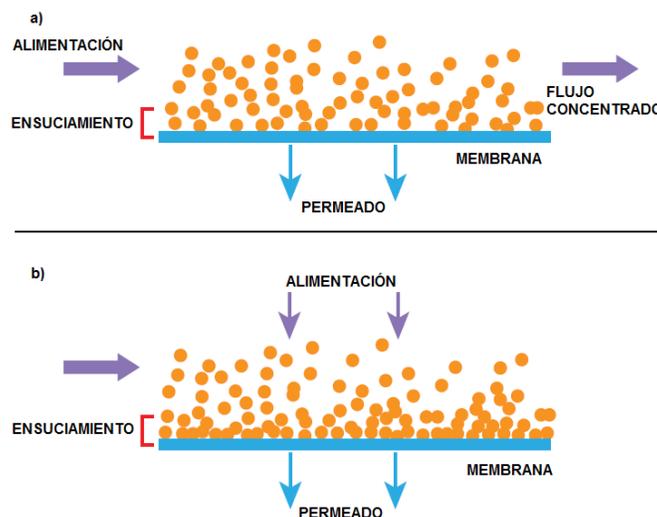


Figura 3.5. a) Flujo cruzado, b) Flujo punto final

El rechazo de los contaminantes propicia que sean retenidos en la superficie de la membrana provocando una reducción del flux, por lo que se puede operar el sistema de dos formas: a flux o a PTM constante. Cuando se opera a flux constante es necesario ejercer un incremento de la PTM para mantener este flux debido al ensuciamiento que ocurre. Cuando se trabaja a PTM constante se disminuye el flux, esto ocurre en mayor grado al inicio pero al transcurrir del tiempo se vuelve más gradual. Ambas formas de operación se observan en la Figura 3.6. En los MBR lo más común es operar a un flux constante y posteriormente determinar el valor apropiado de la PTM, de esta forma se asegura un rendimiento constante de la membrana. Cuando la operación se realiza a flux constante es recomendable considerar el valor del flux crítico y del flux sostenible.

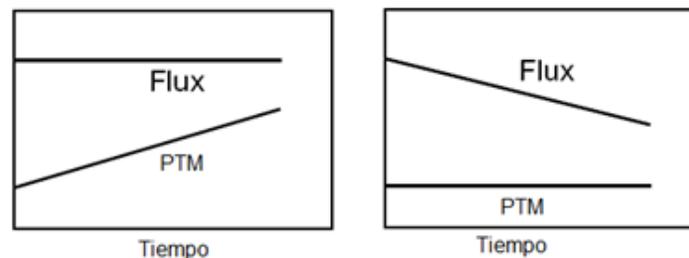


Figura 3.6. Dos formas de operar la membrana: a) flux constante y b) presión constante

El *flux crítico* es definido como el menor flux limitante, que crea un ensuciamiento irreversible en la membrana es decir, si se opera por debajo de este flux crítico el ensuciamiento puede minimizarse (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). Para determinar experimentalmente el flux crítico propio de la membrana, se realizan diversas pruebas, entre ellas las propuestas por Espinasse et al. (2002).

De forma general, esta experimentación consiste en: operar el sistema hasta flux constante a una presión de operación baja (P_0), seguido se opera de la misma forma pero con una presión mayor ($P_1, P_1 > P_0$), después se realiza otra corrida a una menor presión baja ($P_2 \sim P_0$), seguida de una presión de operación mayor ($P_4, P_2 < P_4 < P_3$) de nuevo, es decir, una presión alta y una baja por lo que las presiones se van alternando. Esto se ejemplifica en la Figura 2.7 (el lado izquierdo es perfil de presión a través del tiempo); durante cada cambio de PTM es necesario evaluar el flux. Con estos datos es posible calcular la permeabilidad hidráulica, que se describe más adelante.

Después se compara el flux en estado estacionario obtenido a diferentes PTM, esto es el flux de la P_1, P_2 y P_3 , lado izquierdo de la Figura 3.7 corresponden a los puntos 1, 2 y 3 del lado derecho de la Figura 2.7 y se determina el flux crítico. Se marca una recta entre el punto 1 y 2 (menor y mayor valor de flux), así como entre 2 y 3 (mayor y menor valor de flux), aquí se observa la disminución del flux a la misma PTM de operación (segmento a-

b) y es en ese punto donde se encuentra la presión con el ensuciamiento reversible (Espinasse et al., 2002).

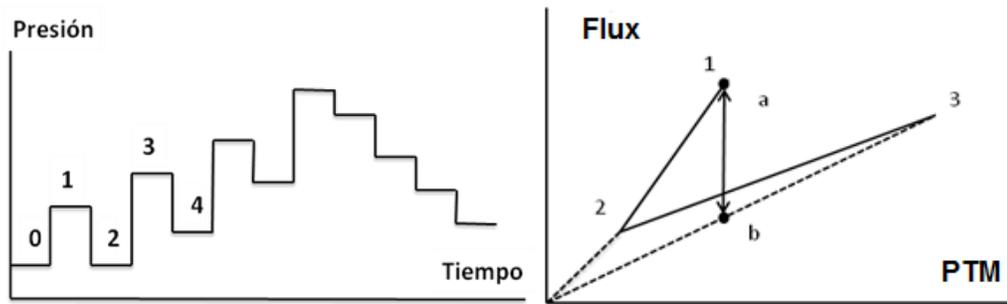


Figura 3.7. Esquema de variaciones de presión para determinación del flux crítico (Espinasse et al. 2002).

El flux sostenible o también llamado flux sub-crítico es definido como el flux para el cual la tasa de aumento de la PTM es aceptable, tal que la limpieza química no sea necesaria; debido a esto las pruebas de determinación requieren un mayor tiempo que para el flux crítico. En esta forma de operación, se debe decidir el período de filtración con base en el ensuciamiento antes de la limpieza, así como la estrategia para esta (Le-Clech et al., 2006). La Figura 3.8 muestra la representación gráfica del flux sostenible.

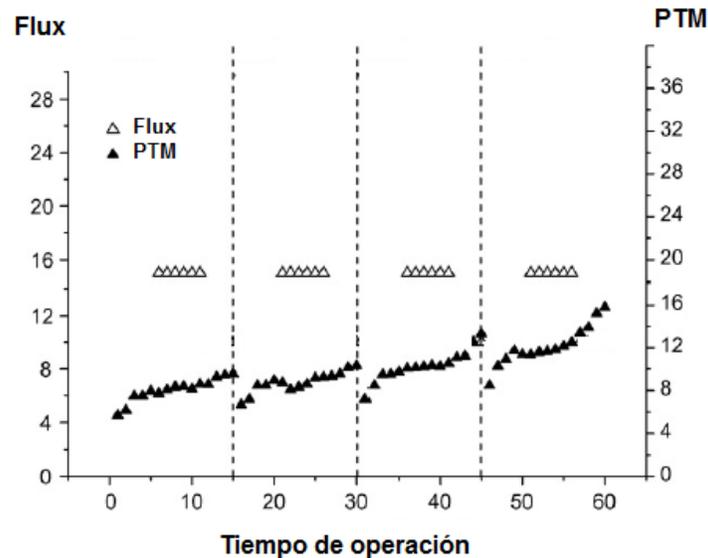


Figura 3.8. Flux sostenible (Bacchin et al. 2006).

La permeabilidad hidráulica (J_H) de una membrana se define como la relación entre el flux de operación y la PTM de operación, su ecuación se muestra en la ecuación (4) y sus unidades son $[L/m^2 h bar]$.

$$J_H = \frac{J_P}{PTM} \quad \text{Ec. (4)}$$

El porcentaje de rendimiento de la membrana esta dado por la ecuación (5), donde V_P es el volumen del permeado y V_F es el volumen de la alimentación (Metcalf y Eddy, 2007).

$$R (\%) = \frac{V_P}{V_F} \times 100 \quad \text{Ec. (5)}$$

3.6.2.3 Balance de masas.

El balance de masas que mencionan Metcalf y Eddy, (2007) para un flujo cruzado en la membrana se muestra en la ecuación (6) para el balance global y por componente mediante la ecuación (7). En estas ecuaciones Q_F es el flujo de alimentación, Q_P el flujo de permeado y Q_R el flujo de rechazo, así mismo C_R se refiere a la concentración en el rechazo.

$$Q_F = Q_P + Q_R \quad \text{Ec. (6)}$$

$$Q_F C_F = Q_P C_P + Q_R C_R \quad \text{Ec. (7)}$$

Carballa et al. (2007) reporta dos métodos para el balance de masas que determinan el flux másico empleando la ecuación (8); los métodos difieren en el cálculo de la fracción que es adsorbida a la biomasa. El primer método emplea la cuantificación de los micro-contaminantes en las fases y el segundo método considera la k_D ⁵ de cada compuesto

$$F = Q(S + X SST) \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde F es el flux másico del contaminante [ng/d], Q es el flujo de la corriente [m^3/d], X es la concentración del contaminante en la biomasa, S es la concentración del contaminante en la fase líquida y SST es la concentración de los sólidos suspendidos totales [kg/m^3].

Mediante la Figura 3.9 se puede observar el procedimiento para determinar el balance de masas por cada método. El primer método consiste en cuantificar la concentración de los compuestos en las fases líquidas que se refieren al influente (F_i) y al efluente (F_e) y también en la fase sólida que es la biomasa del biorreactor (F_b). El segundo método calcula la concentración en la biomasa empleando el coeficiente k_D (datos reportados en la literatura) y considerando la concentración determinada experimentalmente en la fase líquida.

⁵ K_d es el coeficiente de sorción, definido como el coeficiente de partición del compuesto entre el lodo y la fase líquida (Cirja et al., 2008).

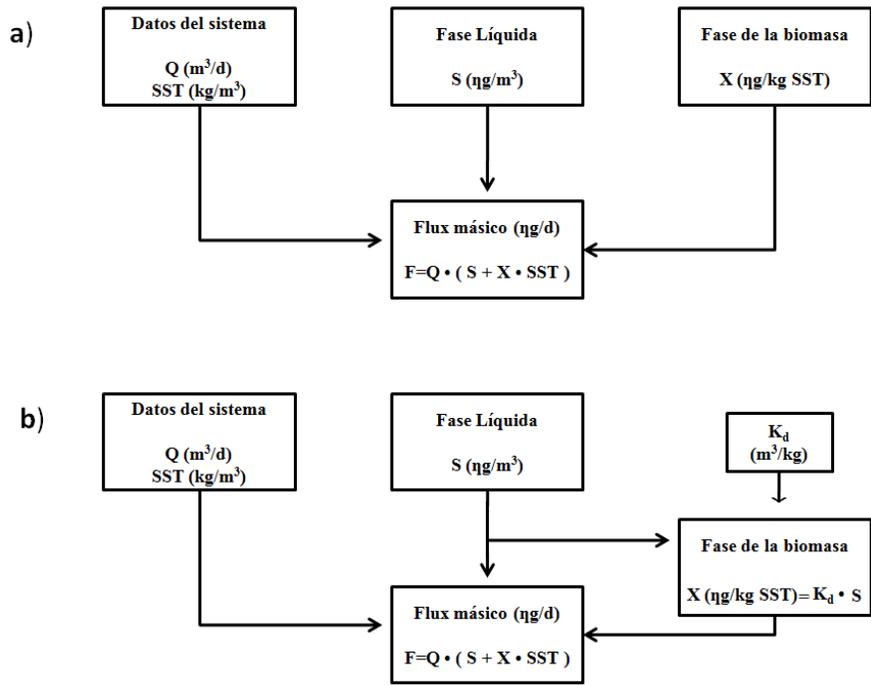


Figura 3.9. Esquema de los métodos de balance de masas

Posteriormente con estos valores se calcula el flux másico en cada corriente, determinado por las ecuaciones (9) a (11). Si el proceso es efectivo se tienen dos consideraciones: *a*) que en el flujo del efluente no hay una presencia de SST ni del contaminante (SST=0 y X_e=0) y *b*) que los SST en la biomasa son los presentes en el biorreactor.

$$F_i = Q_i (S_i + SST_i X_i) \quad \text{Ec. (9)}$$

$$F_e = Q_e (S_e + SST_e X_e) \quad SST_e = 0 \quad X_e = 0 \quad \text{Ec. (10)}$$

$$F_b = Q_p (S_e + SST_{MBR} X_b) \quad \text{Ec. (11)}$$

Estrada-Arriaga y Mijaylova, (2011) reportan que la remoción debido a la biodegradación (R_{bio}) y la sorción (R_{sor}) son calculadas empleando las ecuación (12) y (13).

$$R_{bio} = \frac{F_i - F_e - F_b}{F_i} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$R_{sor} = \frac{F_b}{F_i} \quad \text{Ec. (13)}$$

3.6.3 Membrana

Son diversas las membranas que se emplean en el tratamiento del agua, la elección de esta depende del tamaño de poro de la misma y del contaminante a remover. Uno de los problemas que se enfrenta en el uso de las membranas es el ensuciamiento, siendo un punto crucial la elección del protocolo de limpieza. A continuación se abundará sobre este tema.

3.6.3.1 Ensuciamiento de la membrana.

El ensuciamiento o “fouling”, término en inglés, se define como la formación indeseable de depósitos sobre la membrana. A este material depositado se le suele llamar “torta” (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). Cuando esta torta se encuentra en la superficie de la membrana y es posible de retirar empleando limpieza física, se denomina ensuciamiento reversible. Cuando el ensuciamiento es en el interior de los poros de la membrana se le llama ensuciamiento irreversible. Generalmente cuando esto ocurre se emplea limpieza química para su eliminación. Ambos tipos de ensuciamiento se ilustran en la Figura 3.10 (Meng et al., 2009).

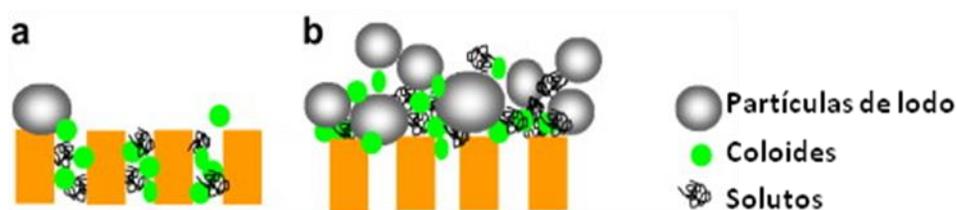


Figura 3.10. Ensuciamiento: a) bloqueo de los poros; b) torta (Meng et al. 2009)

En la mayoría de los casos el ensuciamiento provocado en las membranas por el tratamiento de agua es debido a la materia coloidal⁶. De forma general existen tres tipos de ensuciamiento en las membranas de nanofiltración (Al-Amoudi y Lovitt, 2007):

a) **Ensuciamiento inorgánico**, es cuando se depositan sales inorgánicas en la superficie de la membrana, en su mayoría como BaSO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 .

b) **Ensuciamiento orgánico**, debido a la Materia Orgánica Natural (MON) encontrada de forma natural como ácidos húmicos, proteínas y carbohidratos. El ensuciamiento causado por la MON se ve influenciado por las propiedades de la membrana como la rugosidad de la superficie, el tamaño de poro; tipo de carga de la membrana, densidad de la carga, las propiedades químicas de la alimentación, y la interacción entre los contaminantes y la

⁶ Coloides, son definidos como partículas finas suspendidas del orden de nanómetros a micrómetros; estos se dividen en inorgánicos (sales, metales y arcillas), en orgánicos (agregados naturales y orgánicos sintéticos), biológicos (bacterias y otros microorganismos).

membrana. El ensuciamiento causado es un ensuciamiento reversible en la mayoría de los casos que se puede disminuir por medio de limpieza hidráulica (Chang et al., 2002).

c) Bioensuciamiento, es causado por una biopelícula microbiana (microorganismos, bacterias y hongos en menor proporción) sobre la superficie de la membrana, seguido de su crecimiento y multiplicación en presencia de un suministro adecuado de nutrientes (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

3.6.3.2 Limpieza de la membrana

Se refiere principalmente a la disolución del material de la superficie de la membrana. Este procedimiento es afectado por diversos factores como: los productos de limpieza, la temperatura, el pH, la concentración de los productos de limpieza, el tiempo de contacto entre el producto y la membrana, la circulación del flujo de limpieza, a contracorriente (retrolavado) o a co-corriente (en el mismo sentido del flujo de alimentación), así como las condiciones de operación de la membrana (Al-Amoudi et al., 2007).

La limpieza puede ocurrir con un flujo de agua potable, agua de permeado o un flujo de aire produciendo una turbulencia y teniendo como resultado que las partículas adsorbidas son liberadas. Cuando esta limpieza no tiene un buen resultado se recurre a la limpieza química, que emplea cloro, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico o peróxido de hidrógeno. Cuando ocurre la limpieza química se espera se recupere completamente el flux de operación. Un inconveniente de la limpieza química es que por los agentes empleados se produce agua residual contaminada (Chang et al., 2002).

La Figura 3.11 ejemplifica el procedimiento de limpieza, los cuales se combinan a menudo. Se puede emplear una limpieza física hacia atrás seguido de un lavado químico hacia adelante para la limpieza de la suciedad de los poros. En la práctica, los métodos más adecuados se determinan por ensayo y error según la configuración del sistema (Meng et al., 2009).

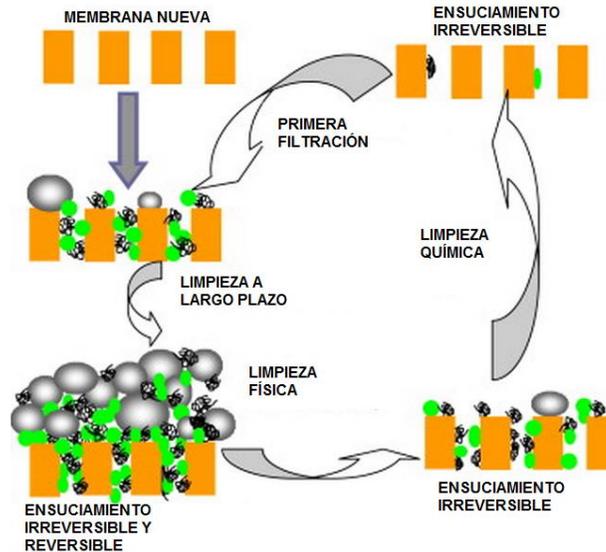


Figura 3.11. Representación de la limpieza del ensuciamiento (Meng et al. 2009)

La evaluación de las incrustaciones se puede realizar por medio de la ecuación (14), a través de FRR que es la razón de recuperación del ensuciamiento (debido a su término en inglés, fouling). La variable J_{w1} significa el flux empleando agua pura, J_p significa el flux después de la operación.

$$\text{FRR (\%)} = \left(\frac{J_p}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. (14)}$$

3.6.3.3. Vida útil de la membrana

Para este término no hay una definición general, pero se considera al momento cuando se requiere reemplazar a la membrana, porque el flujo de diseño ya no se puede garantizar o bien cuando ya la limpieza física y la química son insuficientes para recuperar el flujo deseado, esto es causado por el ensuciamiento. Así mismo, se sabe que este término está íntimamente relacionado a la disminución del flux, el mayor costo de la energía por una mayor presión empleada así como, el desgaste por el uso de productos químicos y por la presión ejercida (Fenu et al., 2012).

3.6.3.4. Membrana y microorganismos

Mediante la Figura 3.12 se puede observar que las bacterias ($>0.2 \mu\text{m}$) son retenidas por MF y NF. Mientras que los virus ($>0.01 \mu\text{m}$) son retenidos por NF, así que la membrana de NF sirve como medio removedor de estos microorganismos. En la Tabla 3.5 muestra el tamaño de microorganismos, así como la enfermedad que causa.

Tabla 3.5. Tamaño y enfermedades que causan los microorganismos (WHO, 2003)

	Ejemplos	Enfermedad que causa
Protozoarios (2-60 µm)	Cryptosporidium species Giardia lamblia Amibas	Criptospodiosis Giardiasis Disentería amébrica
Bacterias (0.2-10 µm)	Escherichia coli Salmonella Vibrio cholera	Diarrea E.coli / Gastroenteritis Fiebre tifoidea y tifoidea Cólera
Virus (0.01-0.03 µm)	Hepatitis A Rotavirus Poliovirus Enterovirus	Virus entéricos capaces de producir infecciones o enfermedades, se multiplican en el intestino y son expulsados por medio de las heces.

3.6.3.5. Membrana y micro-contaminantes orgánicos

La filtración que ocurre por medio de la membrana ya sea en sistema terciario o como MBR (MF y UF) no remueve por completo a los micro-contaminantes orgánicos. Se cree que esto no ocurre por la exclusión del tamaño, es decir, el contaminante tiene un menor tamaño comparado con el poro de la membrana (Omil et al., 2010).

Por medio de la Figura 3.12 se ejemplifica que el tamaño de los micro-contaminantes es aproximadamente de 0.2-1 nm y por otro lado, los tamaños de poro de las membranas de MF y UF son 50-10000 nm y 1-100 nm respectivamente.

Por lo tanto, el tamaño de poro es mayor y algunos micro-contaminantes atraviesan la membrana. Así mismo, se sabe que compuestos con un peso molecular mayor a 300 g/mol no atraviesen la membrana (Weber et al., 2004 y Kim et al., 2007).

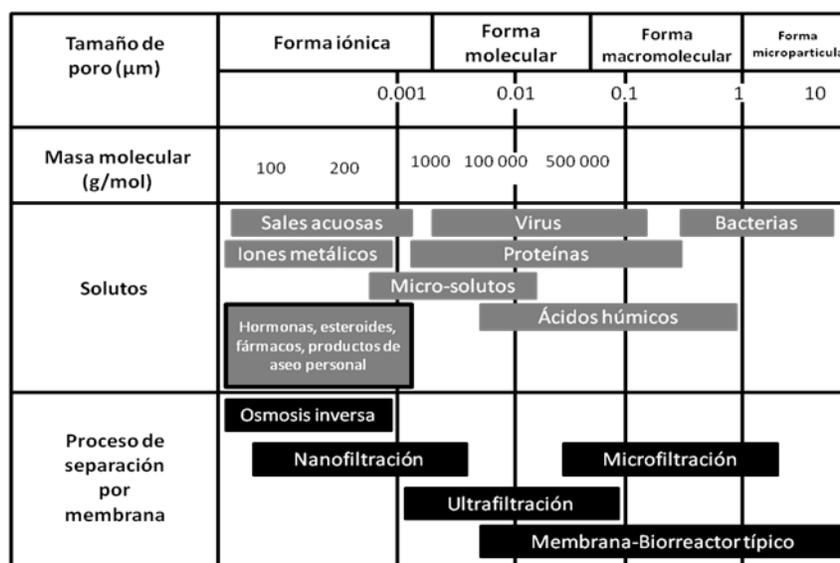


Figura 3.12. Membranas y dimensiones de contaminantes (Semião y Schäfer, 2010)

En algunos casos se reporta una remoción de los micro-contaminantes por MF y UF y se atribuye a la sorción que ocurre entre los compuestos y la materia particulada (Figura 3.13). Esta sorción tiene repercusión en el tamaño de la partícula, ya que aumenta su área, por lo que es posible que juntos sean de mayor tamaño y el compuesto sea retenido por la membrana (Semião y Schäfer, 2010).

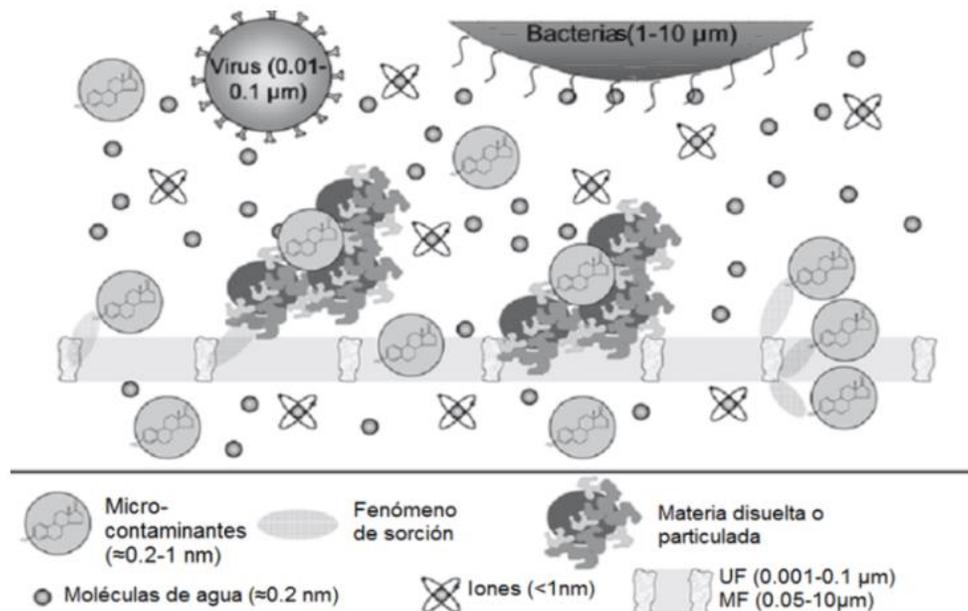


Figura 3.13. Tamaño de poro de membranas y de micro-contaminantes (Semião y Schäfer, 2010)

Los micro-contaminantes orgánicos, los virus y las bacterias son retenidos por las membranas de NF. Lo anterior dependerá del tamaño específico de poro de la membrana (<5 nm) y del tamaño de los micro-contaminantes que debe ser <1 nm (Semião y Schäfer, 2010). Lo que respecta a la determinación de la cantidad de compuestos orgánicos que quedan adsorbidos en la membrana pocos son los estudios reportados que cuantifican esta concentración (Semião y Schäfer, 2012); en general los trabajos reportados calculan esta adsorción como la diferencia entre la alimentación, el permeado y el rechazo (Yoon et al., 2006).

La remoción de micro-contaminantes orgánicos sigue siendo un desafío, pues sistemas MBR con membranas MF y UF pueden presentar remociones altas pero en gran medida dependen de factores como la formación de biopelículas y la presencia del material particulado. El uso de NF presenta retos en relación con la estrategia de operación para reducir el taponamiento, pero promete proporcionar agua de mayor calidad a la salida del tratamiento, por lo que su eficiencia de operación y de remoción de micro-contaminantes orgánicos representa una línea de estudio relevante.

4. METODOLOGÍA

A continuación se describe la experimentación que se realizó para cumplir con los objetivos de esta tesis. Adicionalmente se detallan trabajos previos que se consideraron inicialmente para el inicio del trabajo y actividades paralelas que se llevaron a cabo como la selección de los compuestos y el muestreo.

La metodología para esta tesis esta conformada de dos etapas. La primera etapa corresponde al estudio de la configuración externa y la segunda a la configuración de la membrana como proceso terciario.

La etapa que corresponde a la membrana externa, se realizó en tres secciones a saber: *I)* pruebas en reactor biológico aerobio, *II)* pruebas con módulo de membrana externa y *III)* pruebas en continuo de biorreactor con membrana externa (MBR).

En la segunda etapa, donde se evaluó la membrana como proceso terciario posterior a un tratamiento biológico, se realizaron pruebas del proceso en continuo con la mejor técnica de limpieza seleccionada en la primera etapa.

4.1 Selección de compuestos

Para la selección de los compuestos que se estudiaron se consideraron 4 factores:

- a) la presencia de los contaminantes en el agua residual de la Ciudad de México, en particular el influente de la PTAR “Cerro de la Estrella”.
- b) la cuantificación de los contaminantes en ambas fases (agua y lodo) por medio de las técnicas disponibles, descritas posteriormente.
- c) las diferentes propiedades fisicoquímicas entre los compuestos y
- d) la toxicidad y/o posibles daños a la salud.

4.1.1 Presencia de micro-contaminantes en agua residual de la Ciudad de México

Dentro de las investigaciones actuales que reportan la presencia de micro-contaminantes orgánicos en el Emisor Central (túnel del drenaje profundo de la Cd. de México) se encuentran: Siemens et al. (2008), Gibson et al. (2008), Chávez et al. (2011) y Estrada (2011). Los contaminantes reportados fueron: gemfibrozil, naproxeno, metopropol, clindamicina, bezafibrato, sulfasalazina, claritromicina, eritromicina, trimetoprim, ácido clofíbrico, ácido salicílico, ketoprofeno, bisfenol A, ButilBencilFtalato (BuBeF), Bis-2-etilhexilftalato (DEHF), 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol, carbamazepina, pentraclorofenol, 2,4-D, ibuprofeno, diclofenaco, nonilfenoles, triclosán, estrona y ácido salicílico. Cabe mencionar que los últimos 6 son los empleados en esta investigación.

4.1.2 Detección de los contaminantes en diversas matrices

La detección y cuantificación de los contaminantes se realizó por la técnica analítica empleando cromatografía de gases con detector de masas. Para las matrices: agua residual cruda, sobrenadante del reactor biológico, sedimentador secundario y permeado de la membrana se empleó la experimentación de Gibson et al. (2007) y para los contaminantes en la biomasa y en la membrana se empleó una modificación de la experimentación reportada por Durán-Álvarez et al. (2009). Estos protocolos se describen de forma general más adelante, en la sección 3.3.1.

4.1.3 Propiedades fisicoquímicas de los compuestos

La Tabla 3.1 muestra los usos, las propiedades fisicoquímicas⁷: pK_a , $\log K_{ow}$, solubilidad, constante de Henry, estructura y peso molecular de los compuestos seleccionados. Esta selección se realizó de forma que se tuvieran compuestos menores, iguales y mayores de $\log K_{ow}$ a 4, también que tuvieran diferentes valores de peso molecular abarcando de 100 a 300 g/mol, distintas solubilidad de muy baja hasta 150 mg/L y finalmente distintos grupos químicos en su estructura molecular, así que se tienen fenoles (triclosán y nonilfenol), ácidos orgánicos (diclofenaco, ácido salicílico e ibuprofeno) y cetona (estrona).

4.1.4 La toxicidad y/o posibles daños a la salud.

La toxicidad⁸ y los posibles daños que causan los compuestos seleccionados se muestran en la tercera columna de la Tabla 4.1. Debe considerarse que en la actualidad la evaluación de los posibles efectos de estos contaminantes es poco extensa y sólo incluye estudios de toxicidad en microorganismos y animales.

⁷ **Uso:** El diclofenaco, el ácido salicílico y el ibuprofeno son considerados fármacos, los nonilfenoles en producción de productos químicos, la estrona una hormona con atributos de disruptor endócrino y el triclosán un producto de aseo personal.

pK_a : Es la constante de disociación que representa la fuerza de disociación de las moléculas y repercute en el proceso de sorción, al presentarse iones libres.

Log K_{ow} : Se refiere de la tendencia de la sustancia a la hidrofobicidad; indica si un compuesto permanece en la fase acuosa o en la fase más hidrofóbica. La literatura reporta que los compuestos ejercen: baja adsorción potencial a la biomasa, si $\log K_{ow} < 2.5$, medio potencial de adsorción si el $\log K_{ow}$ está en el intervalo de 2.5 a 4 y un alto potencial de sorción si $\log K_{ow} > 4$ (Cirja et al., 2008).

Solubilidad: Esta propiedad refleja la afinidad del compuesto por el agua. El compuesto mas soluble es aquel que permanece en la fase acuosa y el compuesto menos soluble tenderá a la adsorción sobre la superficie de la membrana o de la biomasa.

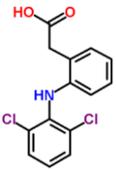
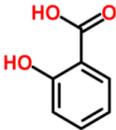
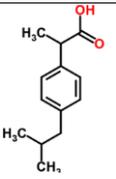
Estructura: Sirve para identificar a los átomos y enlaces que están presentes e interpretar la interacción con la membrana.

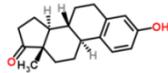
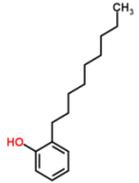
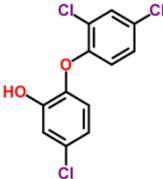
Constante de Henry (H): Representa la volatilidad de los contaminantes al ambiente. Si $H > 0.003$ es relevante para la eliminación de micro-contaminantes durante el tratamiento de agua residual (Cirja et al., 2008).

Peso molecular (PM): El peso molecular es la suma del peso atómico de cada átomo de la molécula.

⁸ **LD₅₀:** Dosis de una sustancia suministrada, con la cual bajo ciertas condiciones mata al 50% de los animales.

Tabla 4.1. Características de los compuestos seleccionados

Nombre	Uso	Toxicidad LD ₅₀ [Oral-ratón, mg/kg]	Efectos adversos ^f	pK _a	H [atm- m ³ /mol]	Solubilidad [mg/L]	PM [g/mol]	Log K _{ow}	Estructura ^e
Diclofenaco	Agente antirreumático, antiinflamatorio, acción analgésica para reumatismo, artritis reumatoide, artrosis.	390 ^f	La sobredosis causa pérdida de conciencia, presión intracraneal y neumonitis.	4.51 ^b	4.73E-012	50	294 ^b	0.7 ^b	
Ácido Salicílico	Prevención secundaria de enfermedad vascular cerebral reducción del riesgo de morbilidad, prevención de tromboembolismo o intervención vascular, reducción de un infarto.	891 ^f	Investigan un generador de efectos mutágenos y reproductiva.	2.97 ^c	1.42E-008	2.24	138.1 ^c	2.24 ^c	
Ibuprofeno	Se emplea en el tratamiento del dolor de cefalea, migraña, dolor muscular, dolor por traumatismo, resfriado común y para el alivio de la fiebre.	1255 ^f	Con sobredosis: dolor abdominal, náuseas, vómitos, letargo, vértigo, somnolencia, mareo, dolor de cabeza, pérdida del conocimiento, función hepática, insuficiencia renal.	4.91 ^b	1.52E-007	41.05	206.3 ^b	3.97 ^b	

Nombre	Uso	Toxicidad LD ₅₀ [Oral-ratón, mg/kg]	Efectos adversos ^f	pK _a	H [atm- m ³ /mol]	Solubilidad [mg/L]	PM [g/mol]	Log K _{ow}	Estructura
Estrona	Presencia de síntomas asociados con una carencia de estrógenos.	5000 ^h .	Los síntomas de sobredosis: náuseas, vómitos, sensibilidad en los senos, retención de líquidos, edemas, migrañas y cloasma. Puede afectar al sistema endocrino de los seres humanos y la vida silvestre, incluso a niveles muy bajos.	10.3 ^a	3.80E-010	146.8	270.4	3.13	
Nonilfenol	Se emplea en productos farmacéuticos, inhibidores de corrosión, pinturas, agentes de flotación, insecticidas, bactericidas y estabilizadores químicos	1300 ^f	Aparición temprana de la pubertad en niños expuestos, se cree puede causar desarrollo adverso al cerebro y pueden causar la neurodegeneración ^h , así mismo se han realizado estudios por su actividad estrogénica.	10.7 ^d	5.97E-006	1.57	220.3 ^d	4.8 ^d	
Triclosán	Indicado como dermolimpiador para la limpieza suave y profunda de la piel con acné, impétigo, y dermatitis atópica, acción de antibacterial	3,750-5,000 ^g	Altera la homeostasis de la hormona tiroidea y posiblemente el sistema reproductivo.	8 ^a	2.13E-008	4.621	289.6 ^a	4.76 ^a	

^{a)} Yoon et al. 2007; ^{b)} Snyder et al. 2007; ^{c)} Machatha y Yalkowsky, 2005; ^{d)} Fenjin et al. 2005; e) <http://www.chemspider.com/> f) <http://www.drugbank.ca/> g) Jia-Long et al. (2010); h) OEHHCA, (2009); h) <https://www.spectrumchemical.com>

Sin embargo, en el ambiente no están los productos de forma individual, se encuentran en forma de sustancias activa, de metabolitos y de productos transformados; en algunos casos se cree que de esta forma hay una mayor toxicidad, debido a los efectos aditivos (Santos et al., 2010).

En general, entre más bajo sea el valor LD₅₀, más tóxico es el compuestos. Según las clases de toxicidad, escala de Hodge y Sterner, los compuestos seleccionados tienen la siguiente clasificación: ácido salicílico, ibuprofeno, estrona, nonilfenol y triclosán son ligeramente tóxicos. El diclofenaco es moderadamente tóxico. Si bien estos compuestos no son altamente tóxicos, tienen efectos adversos importantes y su acumulación en los organismos y el ambiente son indeseables.

4.2 Muestreo

El muestreo se efectuó para dos matrices: agua residual cruda y lodos; ambas provenientes de la planta de tratamiento de agua residual “Cerro de la Estrella”. Esta planta se ubica a un costado del Cerro del mismo nombre, en la delegación Iztapalapa, siendo la segunda más grande del país, después de la planta de tratamiento Atotonilco, Hidalgo que se encuentra en etapa de construcción.

La planta del Cerro de la Estrella tiene una capacidad de 4 m³/s (caudal de diseño), el proceso biológico son lodos activados y cuenta con tratamiento terciario (cloración). El influente de esta planta, proviene de la estación de bombeo “Aculco” de la delegación Iztacalco, donde se conjunta el agua residual proveniente de las delegaciones Iztacalco, Venustiano Carranza, Xochimilco, Benito Juárez, Tláhuac y Milpa Alta. El efluente se reusa en áreas recreativas, parques, jardines, canales, camellones y en las zonas lacustres de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco (Magaña, 2007).

El agua residual que se utilizó para la alimentación del biorreactor, se tomó una vez por semana, el mismo día (miércoles a la misma hora, 10 a.m). La muestra fue tomada del sedimentador primario (Figura 4.1), en recipientes de polietileno previamente identificados y con capacidad de 20 L. Estos fueron trasladados al laboratorio del Instituto de Ingeniería y mantenidos a -4°C hasta su uso.

La biomasa se empleó para la inoculación del biorreactor del sistema terciario y para evaluar el taponamiento de la membrana. Para ello, se tomó licor mezclado del tratamiento biológico (lodos activados, Figura 4.1), se almacenó en un recipiente de polietileno, se traslado al Laboratorio del Instituto de Ingeniería, donde se mantuvo con un flujo de oxígeno y se usó a lo máximo en los 2 días siguientes.



Figura 4.1. Sedimentador primario (izquierda) y reactor biológico (derecha) de la planta de tratamiento “Cerro de la Estrella”

4.3 Primera etapa: Biorreactor con membrana externa

Esta etapa se enfoca a las actividades para obtener los parámetros hidrodinámicos de operación de la membrana y la limpieza adecuada para la membrana. Esto se determinó mediante tres actividades. La primera actividad es referente al estudio de las pruebas bióticas del biorreactor, es decir, la inoculación y la aclimatación de la biomasa para la remoción de micro-contaminantes orgánicos.

La segunda actividad se realizó una experimentación de forma aislada con el módulo de la membrana externa y simultáneamente se estudió la influencia de un pretratamiento (uso de floculante), estos resultados se compararon con los resultados en la ausencia del mismo pretratamiento. Finalmente la tercera actividad consistió en el acoplamiento del biorreactor con el módulo de membrana para la prueba de diferentes protocolos de limpieza. A continuación se describen a mayor detalle las tres actividades.

4.3.1 Pruebas bióticas en reactor biológico aerobio

El objetivo principal de esta etapa fue conservar la misma biomasa para su aclimatación al tipo de alimentación que se le suministra. El biorreactor empleado fue aclimatado en una etapa anterior (López, 2012). Esta experimentación que presidió a este trabajo se describe a continuación.

Inicialmente se comparó la concentración de los micro-contaminantes orgánicos en estudio de dos fuentes: 1) en la literatura para el agua residual del Emisor Central (conducto del drenaje profundo de agua residual de la Ciudad de México a Valle de Tula) y 2) datos determinados experimentalmente del influente de la PTAR del Cerro de la Estrella (mediciones reportadas en López, 2012).

Al no observar diferencias significativas, ya que poseen el mismo orden de magnitud las concentraciones de ambas fuentes se seleccionó el agua residual de la PTAR Cerro de la Estrella para el estudio (Los valores obtenidos se muestran en el Anexo II).

El reactor con la biomasa se inoculó y se iniciaron pruebas de aclimatación, con el fin de establecer la remoción de contaminantes y lograr su máximo desempeño. La experimentación consistió en agregar determinadas cantidades de los micro-contaminantes al agua residual empleada en la alimentación del biorreactor (Anexo III).

Por otro lado, con el fin de comparar si la presencia de floculante incrementaba la remoción de los micro-contaminantes, simultáneamente, se operó un segundo biorreactor donde se introducían distintas dosis de floculante. Para esto previamente, se realizó una experimentación en lote “pruebas de jarras” probando diferente grupos de floculantes que incluyeron catiónicos, de baja, media y alta densidad de carga (Zetag 8120, Zetag 8140 y Zetag 8190, de la marca Ciba®) con dosis de 1, 10, 30, 50 y 100 mg/L. De estas se determinó qué floculante y qué dosis contribuyó a un cambio significativo en el tamaño del floc biológico.

Una vez aplicados los floculantes dentro del biorreactor, los resultados mostraron que en general no favorecían al desempeño en la remoción de los micro-contaminantes y que en algunos casos la remoción de estos dentro del biorreactor era menor. El floculante que influyó de mayor manera (aunque aún marginal) en la remoción de los micro-contaminantes fue el Zetag 8140 a una concentración de 20 mg/L por día. Determinados estos resultados y los obtenidos en el biorreactor sin floculante se compararon y se concluyó que, si bien el Zetag 8140 no servía para la remoción significativa de los micro-contaminantes, se podría utilizar para la experimentación de reducción de taponamiento de membrana dado que no se presentó un decremento en la actividad biológica al será aplicado en la dosis mencionada.

El reactor utilizado en esta fase operó bajo un esquema de reactor biológico secuencial (*SBR*, por sus siglas en inglés, *sequential batch reactor*) o también llamada reactor en lotes, es decir, cada ciclo involucra la etapa de alimentación, reacción, sedimentación y vaciado (Figura 4.2). Las características del reactor biológico fueron: capacidad de 3 litros, temperatura constante de 20°C, contaba con un difusor de aire que mantuvo una concentración de 5.5 mg de O₂/L, la concentración SSVLM fue de 4.4 mg/L de en promedio y el pH controlado de 7.

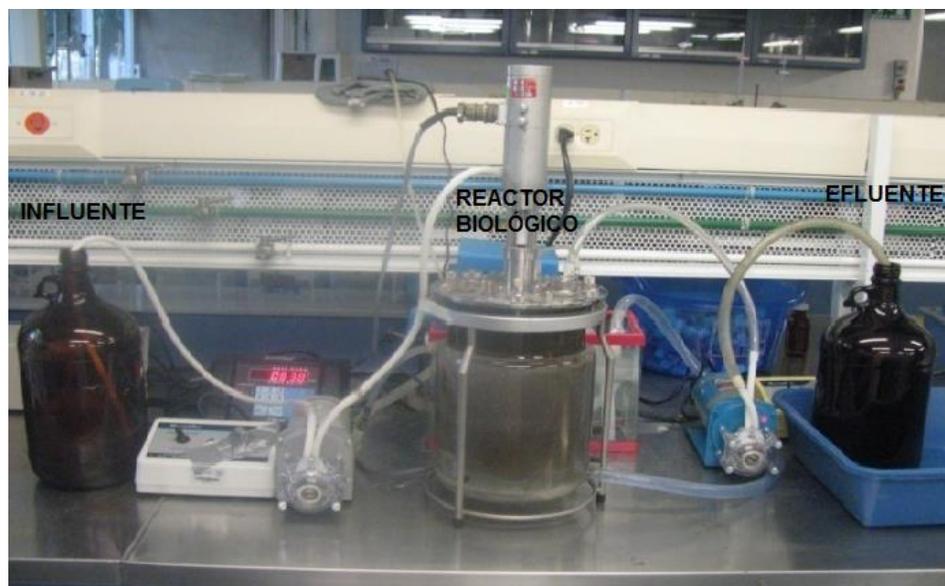


Figura 4.2. Reactor biológico secuencial en lotes

El primer ciclo tuvo un TRH de 21 días, los consecutivos de 13, 7, 5, 4, 3, 2 días, 24 y 12 horas. El TRC al final de esta etapa fue de 30 días. La reducción de ciclos se hizo paulatinamente, esto para no someter al sistema a un cambio drástico. La decisión de disminuir de nuevo el TRH dependió de las características obtenidas del efluente en relación con la presencia de micro-contaminantes. Los TRH subsecuentes a los ya mencionados fueron de 12, 8 y 4 horas. Los experimentos obtenidos desde este punto se reportan en esta tesis; es decir, un reactor biológico en lotes con un TRH de 8 horas para 3 L de flujo tratado y el proceso se opera sin floculante.

Se evaluó el desempeño en cada uno de los ciclos del reactor en lotes mediante los parámetros: absorbancia UV a 254 nm⁹, porcentaje (%) de transmitancia, remoción de DQO, remoción de COT, remoción de nitrógeno amoniacal (NH₄⁺).

Se determinaron estos parámetros por colorimetría a través de un espectrofotómetro Hach® DR5000. Las técnicas empleadas para cada parámetro se muestran en la Tabla 3.2.

Así mismo se midió la conductividad por medio de un potenciómetro Hach® *Sension 156* previamente calibrado. La cantidad de biomasa presente en el reactor se evaluó como Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mezclado (SSVLM) de acuerdo con los métodos Estándar (APHA, 2005). Cada parámetro se determinó por triplicado en cada medición.

⁹ La absorbancia a 254 nm proporciona una buena medida del nivel de sustancias orgánicas naturales presentes en agua, ya que las sustancias húmicas (principalmente fracción de la MON) absorbe a dicha longitud de onda. Para su determinación la muestra debe tener la mínima materia en suspensión, por lo que es necesario filtrarla (Rodríguez, 2003).

Tabla 4.2. Técnicas y métodos empleados

Parámetro	Método	Técnica
COT	Colorimetría	Handbook, HACH, 10128
DQO	Colorimetría	Handbook, HACH, 8231
Conductividad	Diferencia de potencial	APHA et al. 2005, 2510 A
Nitrógeno amoniacal	Colorimetría	Handbook, HACH, 8310,
pH	Diferencia de potencial	APHA et al. 2005, 4500-H, B
Micro-contaminantes en agua	Gibson et al. 2007	Extracción en Fase Sólida y Cromatografía gases-masas
Micro-contaminantes en biomasa	Durán et al. 2009	Extracción en Fase Sólida y Cromatografía gases-masas.

Posterior a experimentar el biorreactor en lotes, se comenzó a trabajar el biorreactor de forma continua (Figura 4.3), con las siguientes características: el biorreactor con una capacidad de 3 litros, temperatura constante de 20°C, con una concentración de 5.5 mg de O₂/L, la concentración SSVLM fue de 3.4 mg/L en promedio y el pH controlado de 7. En esta etapa, se colocó un sedimentador con el objetivo de recircular la biomasa al biorreactor de forma constante. A lo largo de la operación, debido a las pérdidas se agregó biomasa al biorreactor cada 3 semanas (provenientes del reactor biológico de la Planta de Tratamiento Cerro de la Estrella). A lo largo de fechas establecidas se determinó la concentración de los micro-contaminantes orgánicos en las fases acuosas y en la biomasa. Cada concentración de cada punto de muestreo se determinó por triplicado.

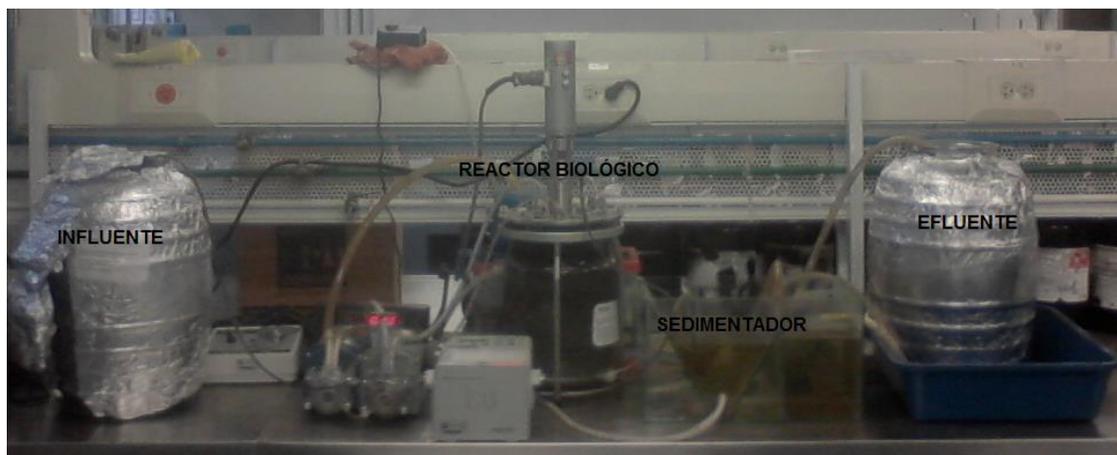


Figura 4.3. Biorreactor de lodos activados en continuo para tratamiento de micro-contaminantes

La determinación y cuantificación de micro-contaminantes en la fase acuosa se realizó siguiendo la metodología propuesta por Gibson et al. (2007). Bajo esta metodología se extrajo la muestra, se filtró y se hizo una extracción en fase sólida (SPE) por medio de un cartucho Oasis® HLB de 200 mg previamente acondicionado con acetona y agua acidificada.

Posteriormente, los compuestos fueron extraídos del cartucho por medio de disolventes orgánicos, seguido de una reacción de derivatización que permite aumentar su volatilidad. Finalmente la muestra se inyecta a un cromatógrafo de gases HP 6890N acoplado a un detector de espectrometría selectivo de masas marca HP 5973N. Todos los reactivos utilizados para extracción y procesamiento de las muestras del reactor fueron grado analítico y en el caso de los solventes, grado HPLC.

Para la fase sólida (muestras de lodos) se empleó una modificación de la experimentación reportada por Durán-Álvarez et al. (2009). Inicialmente se extraen 200 mL de la biomasa en el licor mezclado, después la muestra, se centrifuga durante 10 minutos a 2000 rpm, se decanta y se seca a 70°C durante 24 horas. Posteriormente la muestra de biomasa se dividió en dos (aproximadamente 500 mg cada muestra) y a cada submuestra se le agrega 1 g de tierra de diatomeas. Las submuestras se colocaron en celdas de acero inoxidable del equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE) y se realizó la extracción. El extracto obtenido se pasó a través de un cartucho Oasis® HLB. A partir de este punto la muestra se trata de la misma forma que una de la fase acuosa. Las condiciones del ASE, del cromatógrafo y los estándares empleados se muestran en el Anexo IV.

4.3.2 Pruebas abióticas en módulo con membrana externa

Esta etapa se realizó en dos fases. La primera fase consistió, en pruebas de membrana sin emplear floculante y en la segunda fase se experimentó de la misma forma pero con la adición una dosis de 20 mg/L del floculante Zetag 8140 dentro del proceso de lodos activados. Se decidió este floculante mediante pruebas anteriores, descritas en los antecedentes de esta experimentación. El propósito de esta etapa fue determinar si existía influencia de un pretratamiento para reducir el taponamiento de la membrana. La evaluación del desempeño del floculante se hizo comparando el valor del flux crítico y la evolución en la pérdida de flux de la membrana.

4.3.2.1 Selección de la membrana

Se consideró para la selección de la membrana la investigación realizada por Neira (2010). Este trabajo reporta pruebas con diferentes membranas de nanofiltración para la potabilización de agua de un manantial. Entre las membranas con las que se experimenta, la que mejor resultado tiene para la remoción de los micro-contaminantes orgánicos fue la membrana NF-270.

Por otro lado, la literatura reporta que esta membrana remueve un alto porcentaje (>80%) y una gran cantidad de contaminantes orgánicos (24 de 40 contaminantes) comparado con otras membranas en agua residual sintética (Abdulhakeem et al., 2010). En el Anexo V se muestra la ficha técnica de la membrana.

Para agua residual cruda no se tienen reportes en la literatura; en general los estudios reportados consisten en emplear como alimentación agua procedente de un tratamiento biológico o agua de un tratamiento biológico seguido de una UF y en ambos casos un tratamiento terciario de NF (Bellona et al., 2010 y Bunani et al., 2012).

Para la experimentación se empleó un módulo comercial de nanofiltración GE/Osmonics SEPA cell conformado por una membrana plana con flujo cruzado. Este módulo fue elegido por su fácil desmontaje y por la baja cantidad de energía requerida. El sistema contó con un tanque de alimentación con capacidad de 20 L, un rotámetro, válvulas para control del flujo y manómetros sobre la línea del permeado y del rechazo. El diagrama del sistema se muestra en la Figura 4.4.

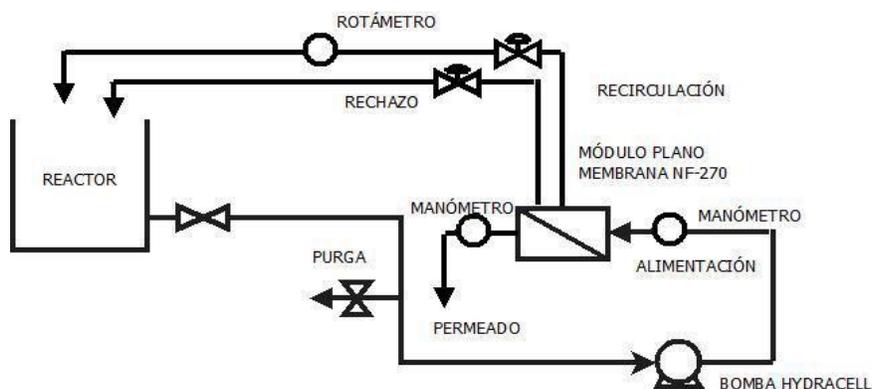


Figura 4.4. Diagrama de flujo del módulo Osmonics SEPA cell

La membrana Dow Filmtec NF 270, Dow está fabricada de un material conformado por películas finas mixtas alifático-aromáticas de poliamida; se puede operar en un intervalo de pH de 2 a 11 unidades, a temperaturas menores de 45°C, se puede operar a una PTM menor de 41 bares, su peso molecular de corte es de 150-430 g/mol (De la Rubia et al., 2008 y Yi-Li et al., 2007), posee un área superficial de 137.5 cm² y un diámetro de poro de 0.84 nm (Figura 4.5).



Figura 4.5. Membrana empleada, NF-270

4.3.2.2. Pruebas con membrana externa sin floculante

En esta parte de la metodología, se experimentó para obtener el valor del flux crítico empleando lodos activados. En general se determinó la relación flux vs PTM, el comportamiento del flux a una PTM constante y se representó a través de gráficas.

Se realizó como lo describe la metodología reportada por Espinasse et al. (2002). Se inició con la medición del flux permeado a una presión mínima de operación (< 1 bar) durante una hora. Después, el experimento se repitió pero con una presión mayor que la anterior (3 bar) y de nuevo se evaluó el flux permeado a una presión menor (2 bar).

Consecutivamente, se repitió esta actividad para una presión baja alternada con una mayor sin sobrepasar los 15 bar. El permeado se regresó al tanque de alimentación para evitar la concentración de los contaminantes y cuando el flux de permeado disminuyó en más del 10% a una misma presión se consideró que se había superado el valor crítico de operación de la membrana. Dicho procedimiento se realizó para seis presiones de operación diferentes, durante 9 horas. Finalizada esta parte de experimentación del flux crítico, se trabajó por encima y por debajo de la PTM donde ocurre el flux crítico para determinar el flux sostenible.

La determinación del flux sostenible consistió en trabajar a determinada presión de operación, por debajo y por arriba del flux crítico y se midió el flux permeado, esto se realizó por largos tiempos de operación y posteriormente se compararon estos resultados. Cuando se encontró un flux posiblemente sostenible se realizó la misma experimentación por un periodo de 24 horas para evaluar la pérdida de flux respecto a un mayor tiempo de operación.

4.3.2.3. Pruebas de membrana externa con floculante

Se repitió las primeras pruebas hechas con la membrana sin floculante (sección 4.3.2.2), pero en esta ocasión los lodos son mezclados con el floculante Zetag 8140 de la marca Ciba®, a una dosis de 20 mg/L (esta dosis ya estaba seleccionada mediante las pruebas previamente descritas).

El objetivo de este experimento fue estudiar si el floculante cambiaba el comportamiento del perfil de flux de la membrana. Por lo que se comparó el flux crítico obtenido en las pruebas con floculante y las pruebas obtenidas sin floculante. Después se determinó si bajo estas circunstancias había un mayor retardo en la aparición del flux crítico y se procedió a realizar las pruebas en continuo del MBR.

4.3.3 Pruebas en continuo de biorreactor con membrana externa

Esta etapa consistió en el acoplamiento de la membrana externa al biorreactor (Sección 4.3.1.) con el módulo de membrana (Sección 3.3.2.2) ambos previamente descritos, operando a las condiciones de la etapa anterior, es decir, trabajando a flux sostenible, sin exceder el flux crítico. En la Figura 3.6 se muestra el sistema conformado.

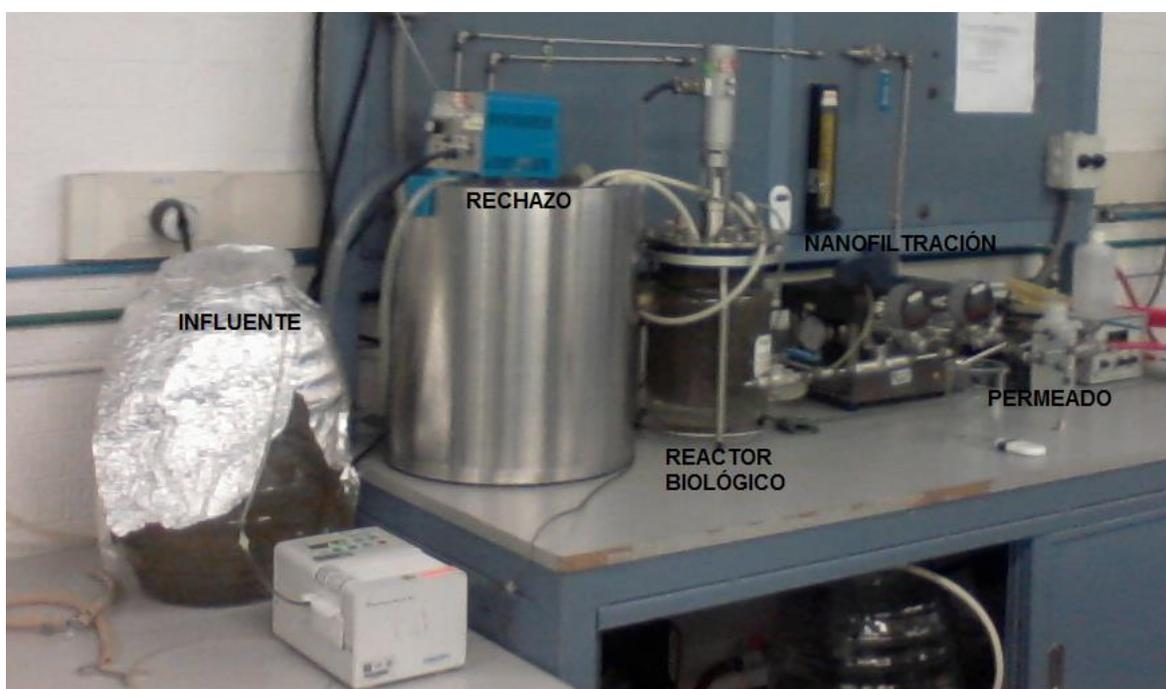


Figura 4.6. Biorreactor acoplado al módulo de membrana en configuración de membrana externa

Una vez bajo operación se determinó el tiempo de vida de la membrana en 9 periodos, que corresponden cada uno a una técnica diferente de limpieza. El tiempo total de operación del sistema MBR fue de 103 días. Es importante mencionar que el módulo de membrana utilizado no fue diseñado para tener retro-lavados, por lo que las técnicas de limpieza siempre se llevaron a cabo sobre la línea de alimentación/rechazo. En cada variación de limpieza se determinó el flux permeado obtenido y el tiempo de vida de la membrana, el cual se determinaba como concluido cuando el flux del permeado fuera 1 mL/min. En la primera evaluación se operó sin limpieza alguna y se observó la respuesta del equipo y de la membrana. La Figura 4.7 muestra un diagrama de las diferentes limpiezas empleadas.

- I. Agua a co-corriente y a contra-corriente, con diferente duración (2 periodos)
- II. Agua y aire a co-corriente y a contra-corriente con diferente duración (4 periodos)
- III. Aire a co-corriente (2 periodos)
- IV. Lavado químico con NaOH, a pH 11 (1 periodo)

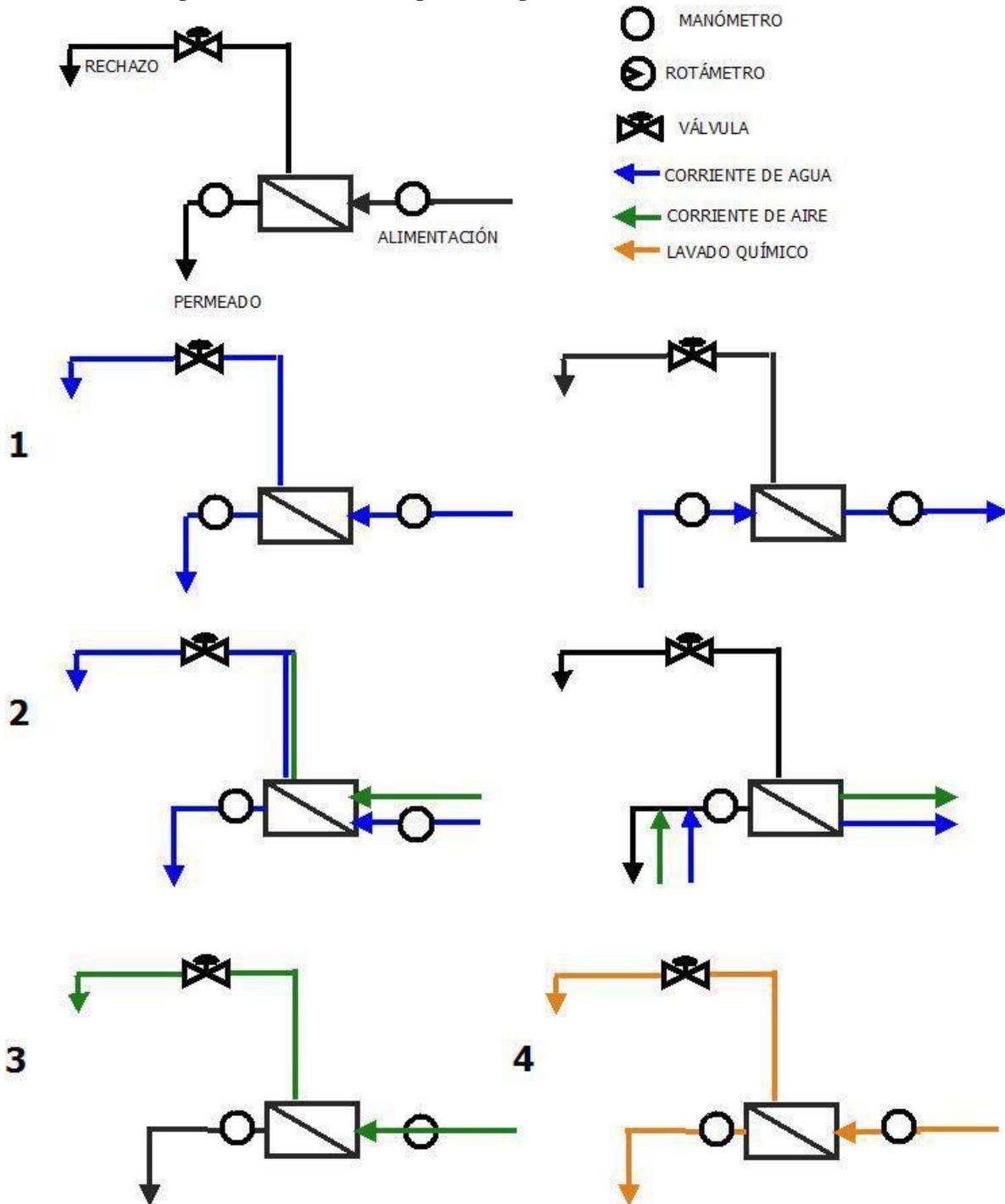


Figura 4.7. Diagramas de las limpiezas empleadas

Al inicio y al final de cada ciclo de limpieza se evaluaron los parámetros ya mencionados en la Tabla 4.2, sección 4.3.1 y se adicionaron los mostrados en la Tabla 4.3. Así mismo se hizo seguimiento de la concentración de los micro-contaminantes orgánicos para cada periodo de limpieza en las muestras líquidas (influyente y permeado) cada semana y en la biomasa cada tres semanas.

Tabla 4.3. Parámetros adicionales determinados en la etapa MBR

Parámetro	Método	Técnica
Turbiedad	Nefelometría	APHA et al. 2005, 2130
Color	Absorbancia	APHA et al. 2005, 2120 A
Nitratos	Colorimetría	Handbook, HACH, 8328

También se determinó la presencia de contaminantes retenidos en 5 membranas empleadas en el módulo, por medio de la técnica modificada de Durán et al. (2009) y reportado por Melo-Guimarães et al. (2013), sin embargo, no es posible diferenciar el ensuciamiento ocurrido en la superficie del ensuciamiento ocurrido en los poros.

Finalmente se realizaron en el Instituto de Fisiología Celular micrografías a través de un Microscopio Electrónico de Barrido para tres membranas empleadas durante la operación del MBR para la comparación de la superficie posterior a su uso (la preparación de las muestras se reporta en el Anexo VI).

4.4 Segunda etapa: Biorreactor con sedimentador y membrana como proceso terciario.

En este punto de la experimentación, al biorreactor de la primera etapa se le acopló un sedimentador con capacidad de 7 L. El tren de tratamiento consistió en un proceso biológico con un TRH de 8 horas, una sedimentación y finalmente un tratamiento terciario, todo operando bajo régimen continuo. El tratamiento terciario fue la nanofiltración empleando el módulo de la membrana plana, descrito previamente (sección 3.3.2.1). Al emplear la misma membrana y el mismo módulo es posible comparar el efecto de la configuración del sistema en la remoción de los micro-contaminantes orgánicos.

Esta etapa se operó durante 40 días con un flux sostenible y con la mejor limpieza seleccionada en la etapa MBR. Se evaluó diariamente el flux permeado y cada semana los parámetros fisico-químicos mostrados en las Tablas 4.2 y 4.3, así como los compuestos micro-contaminantes orgánicos en el agua cruda, en el sobrenadante del sedimentador, en el permeado y en la biomasa del biorreactor. La Figura 4.8 muestra el biorreactor con la membrana acoplado como sistema terciario.

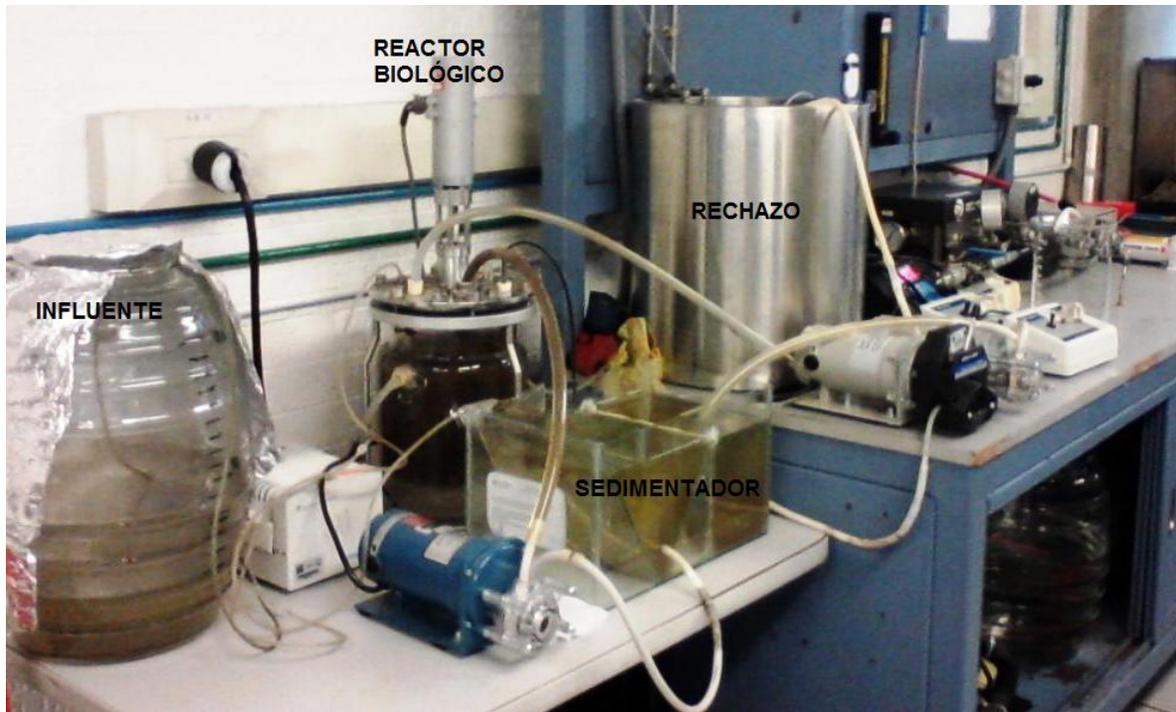


Figura 4.8. Imagen de Biorreactor con módulo de membrana como proceso terciario

Así mismo, para esta última etapa y de forma complementaria se determinó en el laboratorio de microbiología del Instituto de Ingeniería parámetros microbiológicos al agua de cada una de las etapas que componen el tren de tratamiento: influente, efluente del reactor biológico recolectada del sedimentador y del permeado. El muestreo se realizó en tres fechas distintas durante la operación de la membrana y cada determinación se realizó por triplicado. Los microorganismos evaluados se eligieron por ser indicadores de contaminación fecal y no fecal, así como para la evaluación de la retención y buen funcionamiento de la membrana. Los microorganismos evaluados y la técnica empleada se puede observar mediante la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Técnicas empleadas para la determinación de parámetros microbiológicos

Grupo	Microorganismo representativo	Técnica empleada
Bacterias, UFC/100 mL	Coliformes fecales <i>Streptococcus fecales</i> <i>Salmonella</i> spp.	Filtro de membrana 9222C,D,E APHA et al. 1998 NMX-AA-102-SEMARNAT-2006
	Esporas de <i>Clostridium perfringens</i>	<i>National Standard Method W 5 Issue 3. Of the Specialist and Reference Microbiology Division -Health protection Agency, 2004</i>
	Cuenta en placa (bacterias heterotróficas)	NOM-092-SSA1-1994, método para la cuenta de bacterias aerobias en placa.
Bacteriófagos Virus (UFP/L)	Bacteriófagos somáticos	Técnica de doble capa Norma ISO 10705 con <i>Escherichia coli</i> WG5
Protozoos, Quistes y Oosquistes/L	<i>Giardia lamblia</i> <i>Cryptosporidium</i> spp.	Método 1623 USEPA
Helmintos (HH/L)	Huevos de Helmintos	NMX-AA-113-SEMARNAT-1999

*UFC/L: Unidad Formadora de Colonia por Litro; UFP/L: Unidad Formadora de Placa por Litro; HH/L: Huevos de Helminto por Litro

Finalmente y como objetivo final de este trabajo se compararon los resultados de ambos sistemas (MBR y tratamiento terciario) con los requisitos contemplados en la normatividad vigente, la NOM-014-CONAGUA-2003 para la recarga del acuífero con agua residual tratada. Los parámetros comparados son los mostrados en la Tabla 3.5; los microcontaminantes orgánicos no están considerados en esta norma, sin embargo, se comparan con el valor considerado por la US-FDA, límite que se considera para la realización de pruebas.

Tabla 4.5 Límites máximos permisibles para la calidad del agua residual tratada¹⁰

Tipo de contaminante	Superficial / Subsuperficial	Directo
Microorganismos Patógenos	Remoción o inactivación de microorganismos entero patógenos	Remoción o inactivación total de microorganismos entero patógenos
Contaminantes regulados por Norma	Límites permisibles NOM-127-SSA-1994	
Contaminantes no Regulados por Norma	DBO ₅ ≤ 30 mg/L COT ≤ 16 mg/L	COT ≤ 1mg/L
Límites permisibles NOM-127-SSA-1994		
Turbiedad (UTN)	5	
Color (Pt-Co)	20	
Nitratos (mg/L)	10	
Nitritos (mg/L)	1.0	
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	0.50	
pH	6.5-8.5	
Compuestos fenólicos (mg/L)	0.001	
Límites permisibles NOM-014-CONAGUA-2003		
Organismos coliformes fecales	No detectable NMP/100 mL / Cero UFC/100 mL*	
Organismos coliformes totales	Ausencia o no detectable	
<i>E. coli o coliformes fecales u organismos termotolerantes</i>	Ausencia o no detectable	
<i>Cryptosporidium</i>	Ausencia o no detectable	
<i>Vibrio cholerae</i>	Ausencia o no detectable	
<i>Giardia lamblia</i>	Ausencia o no detectable	
Conteo de Bacterias Heterotróficas (HPC)	Ausencia o no detectable	
Legionella	Ausencia o no detectable	
Enterovirus	Ausencia o no detectable	

*NMP/100 mL (número más probable por 100 mL), si se utiliza la técnica del número más probable o UFC/100 mL (unidades formadoras de colonias por 100 ml).

¹⁰ Según la Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, los tipos de recarga artificial se clasifican en: a) Superficial: consiste en la recarga desde la superficie por infiltración en obras como: estanques o piletas de infiltración, inundación del terreno, cauces acondicionados, zanjas, sobre-riego o una combinación de ellas; b) Subsuperficial: consiste en la introducción del agua en la zona no saturada mediante pozos secos, zanjas o estanques profundos y c) Directo: consiste en la introducción directa del agua al acuífero por medio de pozos cuya sección abierta lo penetran parcial o totalmente.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección muestra los resultados obtenidos en la experimentación descrita en la sección de metodología. Estos se presentan de una forma en que se puede ir comparando al proceso MBR con el tren de tratamiento conformado por un biorreactor aerobio, sedimentador y membrana como proceso terciario. La sección se divide en cinco partes: I) los resultados de las pruebas bióticas en el reactor aerobio, donde se incluyen sus respectivos análisis fisicoquímicos y de contenido de micro-contaminantes orgánicos; II) los resultados de las pruebas realizadas en la membrana para la determinación de condiciones hidrodinámicas de operación (flux y PTM); III) los resultados de la limpieza adecuada por medio de las pruebas en continuo del MBR y de las pruebas del proceso terciario, a través de cuatro apartados: a) condiciones hidrodinámicas, b) resultados de parámetros fisicoquímicos, c) resultados de micro-contaminantes orgánicos y d) resultados microbiológicos; IV) la comparación entre los resultados de los procesos y la legislación vigente, y finalmente la sección V) describe el trabajo experimental de escalamiento del proceso.

5.1. Eficiencia de remoción del proceso biológico operado en lote y continuo

En este apartado se comparó la efectividad de los procesos biológicos (en lote y en continuo) a través de los parámetros fisicoquímicos y orgánicos. Cabe mencionar que la aclimatación del proceso biológico en lote, se llevó a cabo en un periodo de experimentación previo (López, 2012), por lo que esta investigación inició con los lodos utilizados en dicho trabajo.

5.1.1. Parámetros fisicoquímicos

5.1.1.1 Características del influente

Las características de la corriente de influente para el proceso biológico en lote fueron las siguientes: una concentración promedio de COT de 63 ± 20 mg/L, una DQO de 178 ± 90 mg/L, el NH_4^+ de 12 ± 1 mg/L, una absorbancia de 0.250 ± 0.031 1/cm y un porcentaje de transmitancia de $56.33 \pm 4.0\%$.

Cuando el proceso operó en régimen continuo, el influente empleado tuvo las siguientes características: un COT de 102 ± 29 mg/L, una DQO de 418 ± 185 mg/L, una concentración de 25 ± 2 mg/L de NH_4^+ , una absorbancia UV a 254 nm de 0.431 ± 0.157 1/cm y una transmitancia de 39.15 ± 12.1 %. Es decir, los valores de COT, DQO y NH_4^+ para el sistema continuo fueron mayores que para el sistema biológico operado en lote, debido a que corresponden a época de estiaje. Los valores de los parámetros medidos en todos los influentes utilizados en el estudio (el empleado para el proceso biológico en lote y en continuo) son consistentes con el intervalo típico de un agua residual doméstica (Metcalf y Eddy, 2007).

5.1.1.2 Parámetros medidos en el biorreactor

Otro parámetro que se evaluó en el proceso en lote y en continuo, fue el pH promedio en el biorreactor, cuyo valor fue de 7.55 ± 0.18 cuando se operó en lote y de 7.2 ± 0.06 para el proceso continuo. Se mantuvieron constantes los valores de OD, SSVLM y de temperatura, mencionados en la metodología. En ambos sistemas el pH se mantuvo constante y la tendencia fue ligeramente alcalina, lo que modificó su conductividad, resultando que en el primer caso fuera de $815 \pm 178 \mu\text{S}/\text{cm}$ y para el biorreactor continuo de $782 \pm 50 \mu\text{S}/\text{cm}$, con poca variación, tendencia que indica que el proceso continuo se encuentra estable (Chang et al., 2012).

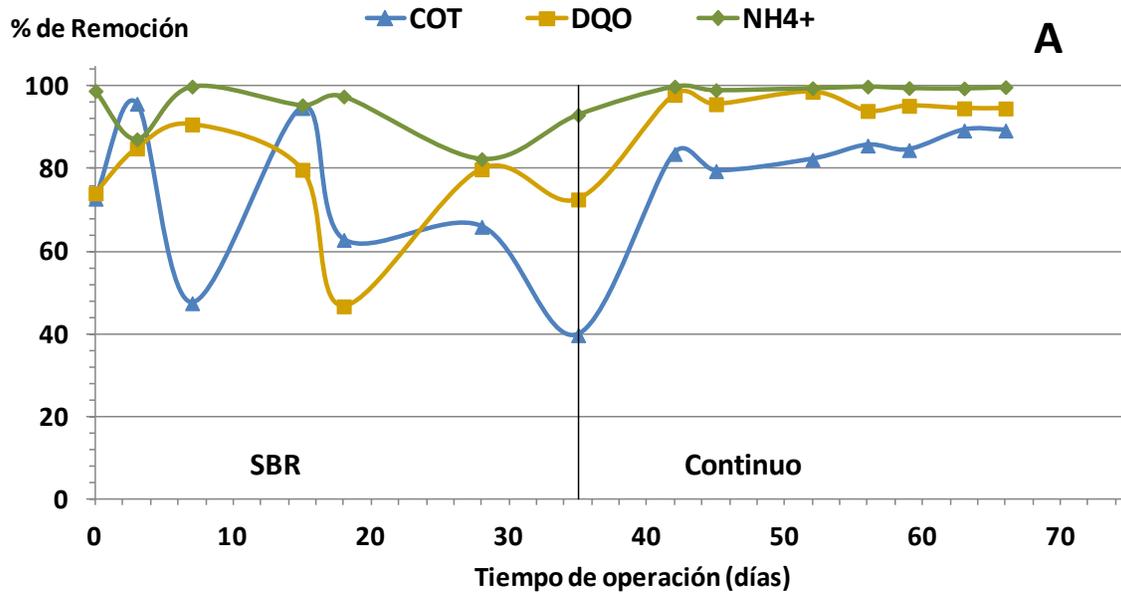
5.1.1.3 Características del efluente

La absorbancia al final de los ciclos en el proceso en lote, tuvo un intervalo de 0.2020 a 0.2935 $1/\text{cm}$ y para el efluente del proceso continuo de 0.03233 a 0.2610 $1/\text{cm}$, mientras que el porcentaje de transmitancia para el efluente obtenido en el proceso en lote varió de 61.2 a 79% y del continuo de 54.9 a 92.5%. Estos resultados indican de forma indirecta que ocurrió una disminución de concentración de los compuestos orgánicos y de la MON (de la Rubia et al., 2008).

Estos valores son mayores a los que se reportan en la literatura ($< 0.0646 \text{ } 1/\text{cm}$). Estas variaciones pueden ser atribuidas al incremento del TRC de los sólidos en el biorreactor, ya que mientras mayor sea el TRC las características de la biomasa se van modificando, ocurriendo así una acumulación de compuestos de alto peso molecular y de materia orgánica disuelta (Esparza-Soto et al., 2011).

La Figura 5.1A, presenta la remoción de COT, DQO y NH_4^+ a diferentes días de operación del biorreactor por medio de porcentaje y de valores de concentración. En ambas gráficas la parte izquierda representa las remociones cuando el sistema operó en lote, correspondiente a los TRH de 12, 8 y 4 horas. La parte derecha corresponde al reactor operando en continuo con un TRH de 8 horas para tratar 3 L. La línea recta paralela al eje de la remoción marca la separación entre las dos formas de operación del proceso, es decir, al día 35 se hizo el cambio de operación de lote a continuo.

% de Remoción de COT, DQO y NH₄⁺, del biorreactor



Concentración en T_F y en efluente del biorreactor

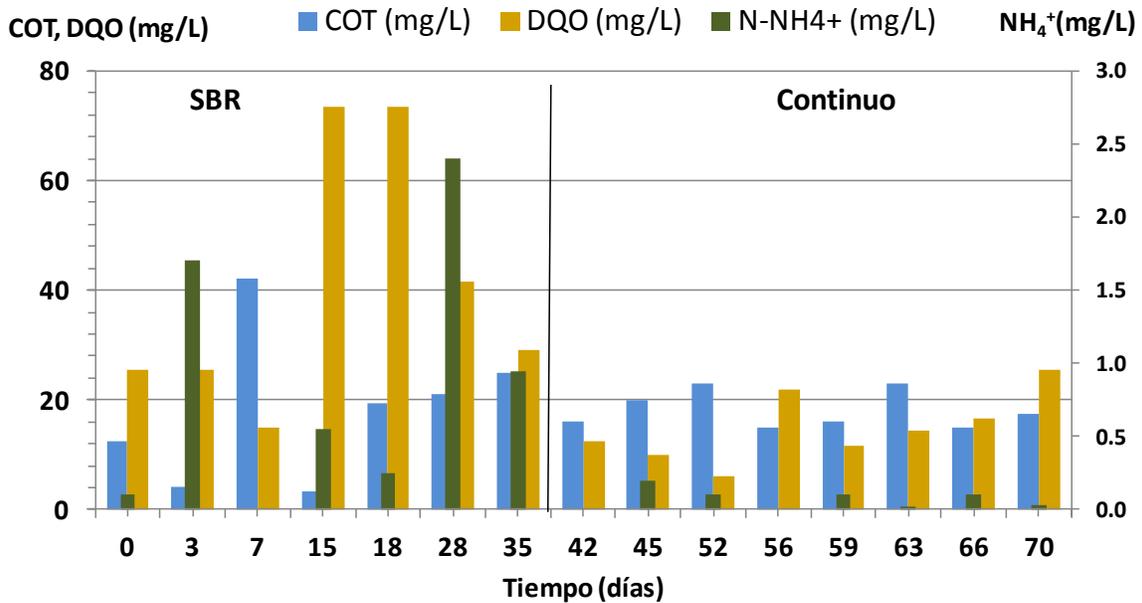


Figura 5.1. (A) Porcentajes de remoción y (B) valores de parámetros en proceso biológico en lote y en continuo

El parámetro que se determinó con menor porcentaje de remoción fue el COT. El proceso en lote no tiene una tendencia de remoción ya que en cada ciclo fue variable, sin embargo, siempre alcanzó una remoción mayor al 40%.

Cuando se operó de forma continua el comportamiento cambió y aumentó el porcentaje de remoción paulatinamente, del 40% al 80%, esto se atribuye a que al pasar al TRH de menor duración hay una caída temporal de la eficiencia y tras pasar al régimen continuo con un TRH de 8 horas, se presenta un lapso de estabilización del proceso en el que los microorganismos vuelven a presentar un periodo de aclimatación y/o especialización que lleva paulatinamente a una mayor transformación/degradación de los compuestos orgánicos (Stasinakis et al., 2009 y Huiliñir et al., 2012;).

En cuanto a la DQO el valor de la remoción se obtuvo mayor al 70% en el proceso biológico en lote. A medida que disminuyó el TRH, la remoción se mejoró y cuando el proceso se operó de forma continua, se logró un 90%. El comportamiento de NH_4^+ fue similar al comportamiento de la DQO, es decir, la remoción que se obtiene cuando se operó como proceso biológico en lote fue del 80% y aumentó al 100% cuando el proceso se operó bajo régimen continuo.

La buena actividad del biorreactor en continuo se observa por medio de una remoción constante y duradera de COT y DQO, a pesar de la variabilidad de concentración en la corriente de entrada. Esto se atribuye a la permanente disponibilidad de sustrato para los microorganismos, además de las características y niveles de microorganismos desarrollados, las condiciones de pH sin gran variación y a la temperatura constante (Huiliñir et al., 2012).

En la Figura 5.1 B se muestra la concentración de COT en el flujo tratado para el proceso biológico en lote tuvo valores muy variables entre 3 y 42 mg/L, mientras que para el proceso continuo la concentración del efluente tuvo un intervalo de 15 a 23 mg/L. La concentración resultante del proceso biológico en lote, está ligeramente por arriba de lo reportado por la literatura, que es de 10 a 40 mg /L mientras que en el proceso continuo está dentro del intervalo reportado (Metcalf y Eddy, 2007).

En cuanto a los valores de la concentración de DQO, para el proceso biológico en lote varió de 15 a 73 mg/L y para el continuo de 6 a 25 mg/L. Se observó que cuando el proceso trabajó en lote aumentó el intervalo de concentración. Comparando con lo que reporta la literatura (40-80 mg/L DQO) ambos valores se encontraron por debajo del nivel máximo (Metcalf y Eddy, 2007).

Las concentraciones de NH_4^+ se encuentran en el intervalo de no detectado (n.d.) a 2.4 mg/L en el proceso biológico en lote y para el proceso continuo de n.d.¹¹ a 0.2 mg/L. Ocurre también una mejora en la remoción cuando se opera de forma continua.

Ambos valores resultantes están por debajo de lo reportado por Metcalf y Eddy, (2007) para un tratamiento de lodos convencionales, que reporta una concentración típica de 1-10 mg/L (Metcalf y Eddy, 2007). En este caso sobre el NH_4^+ se muestra una alta actividad nitrificante, debido a que la transformación de este compuesto a NO_3^- , es beneficiado al no haber una variación de pH, al tener un alto contenido de oxígeno disuelto (5.5 mg/L) y un crecimiento de bacterias Nitrosomonas y Nitrobacter responsables de la reacciones y transformaciones (Rodríguez et al., 2011).

5.1.2 Micro-contaminantes orgánicos

Esta sección esta dividida en dos partes donde se analizan a los micro-contaminantes orgánicos, primero se discuten los resultados de la fase acuosa seguidos de los obtenidos en la fase de la biomasa.

5.1.2.1 Fase acuosa

Los valores de concentración obtenidos para el influente y el efluente se muestran en el Anexo VII. Los primeros resultados son presentados en la Figura 4.2, se graficó para los seis micro-contaminantes el porcentaje de remoción del proceso en lote con un TRH de 4 horas (menor TRH con que se operó en lote) y del proceso en continuo a lo largo de los 70 días de operación; la Figura 4.2A corresponde al ácido salicílico, el ibuprofeno y el diclofenaco; así mismo la Figura 4.2B corresponde a la estrona, el triclosán y los nonilfenoles.

Para el proceso en lote, la remoción del ácido salicílico no es constante, pero a partir del día 15, se observó que la remoción fue en aumento hasta mantenerse constante en el proceso continuo, así se obtuvieron remociones con incrementos entre cada medición: 0.8, 5.3, 33.6, 78 y 85% en el día 42 de operación, en ese momento ocurrió un decremento debido al cambio de modalidad del proceso y al suministro de biomasa; y a partir del día 49 se obtuvieron remociones superiores al 94% y en algunos casos hasta del 99%, al final del estudio. Las altas remociones obtenidas se atribuyen de acuerdo con Cirja et al. (2008) a que este compuesto posee en su estructura dos grupos hidroxilo (OH^-), que favorecen la biodegradación.

Para el ibuprofeno tampoco hubo una remoción constante durante el proceso en lote, pero a partir del día 15 la remoción aumenta hasta el día 42, debido al cambio de régimen y vuelve

¹¹ n.d. no detectado, con límites de detección de 0.0 mg/L a 2.5 mg/L.

a aumentar en el día 52 para el proceso continuo obteniéndose remociones mayores al 98%; estas altas remociones se atribuyen a que ocurre una biodegradación fácilmente por medio de la hidroxilación del grupo aromático no sustituido (Tadkaew et al., 2011).

Para el diclofenaco en el proceso en lote hubo una disminución de remoción al transcurrir los días, quizás debido a la sorción y sólo se obtuvo una remoción hasta del 90%; esta incompleta remoción se debe a que la biodegradación es difícil por la presencia del grupo amina y del ácido carboxílico del compuesto (Tadkaew et al., 2011).

Fármacos en el sistema SBR y continuo

% de Remoción

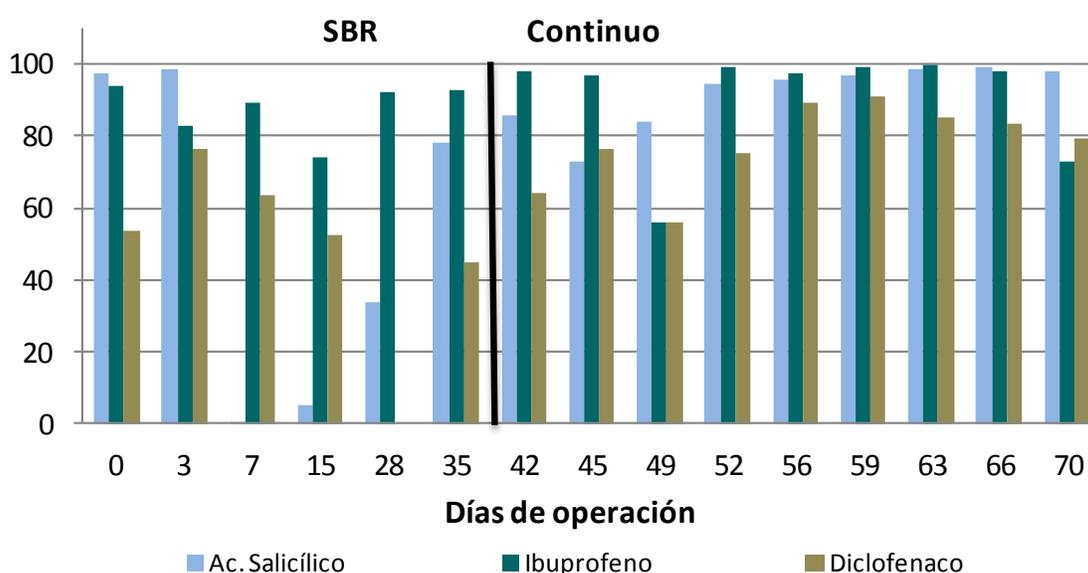


Figura 5.2A. Remoción de los micro-contaminantes en los procesos biológico en lote (SBR) y en continuo para Ácido Salicílico, Ibuprofeno y Diclofenaco.

Así mismo y continuando con los micro-contaminantes, mediante la Figura 4.2b es posible notar que la estrona no fue detectada en todos los casos en la fase acuosa¹², ya que se trabajó con la composición real del agua residual, sin fortificaciones. Pero para los días en que sí se detectó la remoción fue siempre del 100%, para ambos procesos. Es importante mencionar que cuando la concentración de estrona es ND se considera cero.

¹² Esta situación ocurrió debido a que la concentración está por debajo de los límites de cuantificación de la técnica empleada, los cuales son de 0.5 a 10 ng/L en agua sin tratamiento.

Fenoles y Estrona en los sistemas: SBR y continuo

% de Remoción

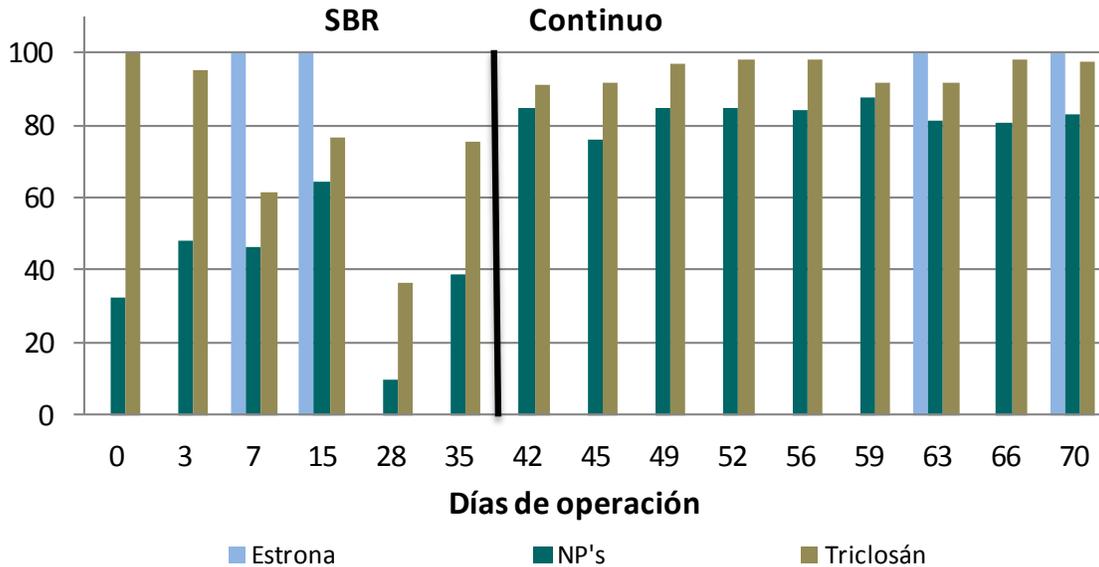


Figura 5.2B. Remoción de los micro-contaminantes en los procesos biológico en lote (SBR) y en continuo para los compuestos: Estrona, Nonilfenoles y Triclosán.

Esta completa remoción se entiende debido a que el TRC de la biomasa en el biorreactor fue de 30 días y de acuerdo con Clara et al. (2005) el mínimo TRC para obtener altas remociones de estrógenos están entre 17 y 33 días. Por otra parte, también se reporta en la literatura que la estrona es fácilmente biodegradable cuando se tiene alta presencia de las bacterias nitrificantes que son las responsables de la biodegradación de este compuesto (De Gussemme et al., 2009), sin embargo, estas bacterias se desarrollan a largo plazo en el biorreactor, por lo que probablemente el compuesto permaneció en la biomasa del biorreactor.

Para los nonilfenoles en el proceso en lote ocurrió una remoción menor al 60% y al transcurrir los días, esta remoción aumentó debido al cambio de régimen, donde se obtuvieron remociones mayores al 75%; la remoción de este compuesto no es una tarea sencilla porque su estructura de acuerdo con lo establecido por Cirja et al. (2008) contiene un grupo alquilo lo que implica rutas complejas de biodegradación, así que posiblemente este compuesto esté adsorbido en la biomasa del biorreactor.

Por último, para el triclosán cuando se operó en continuo, se obtuvo un intervalo de remoción del 85% hasta el 98%, por lo que se obtuvieron mejores resultados que para el proceso biológico en lote donde solo se alcanzó del 38% a 98% de remoción

Para todos los compuestos, la remoción fue mayor en el proceso continuo, esto como consecuencia de una biomasa ya aclimatada a la alimentación, que permitió las transformaciones, pero de igual manera debido a que el período de estabilización en el proceso continuo fue de un TRH fijo de 8 horas.

Así mismo, la remoción obtenida es determinada por la estructura química de cada compuesto. Por lo que se puede generalizar que si se tiene la presencia de un grupo hidroxilo o un compuesto no sustituido la remoción es mayor (ibuprofeno y ácido salicílico, 95%), que cuando los compuestos poseen grupos como ácidos carboxílicos o aminas (diclofenaco, 90%) y grupos alquilo (nonilfenoles, 75%) con una menor remoción.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Sipma et al. (2010) que concluyeron que los compuestos que posean en su estructura ésteres, nitrilos y alcoholes aromáticos tienen alta biodegradabilidad, mientras que las aminas aromáticas, yoduro, grupo nitro, cadenas largas y ramificadas, grupos azoicos y grupos halógenos aumentan la persistencia del compuesto.

5.1.2.2 Biomasa

El comportamiento de los micro-contaminantes en estudio, en términos de concentración en la biomasa a través del tiempo se muestra en la Figura 4.3 y en el Anexo VIII los valores puntuales. Para los fármacos ácido salicílico y diclofenaco se determinó que la mayor cantidad de compuesto queda adsorbido a lo largo del tiempo (aunque estos valores sean una fracción mínima del contenido total de su presencia de estos compuestos en el biorreactor), ello como resultado de una mayor interacción entre la biomasa y los compuestos (Sipma, 2010).

La máxima concentración que se acumuló para cada compuesto fue la siguiente: ácido salicílico 404 ng/g de SSV en 70 días, para diclofenaco 641 ng/g de SSV en 70 días¹³ y para el ibuprofeno 4100 ng/g de SSV en 56 días, para este último compuesto se observa una disminución ya que en el día 70 la concentración es <4000 ng/g de SSV, que representa una disminución del 3% en 14 días, no siendo significativa, al agregar nueva biomasa, para mantener la cantidad de SSVLM.

¹³ A los 15 días de operación la concentración del diclofenaco en los lodos está por debajo de los límites de detección (0.25 and 2.5 ng/g), debido a esto el valor no se puede observar en la gráfica.

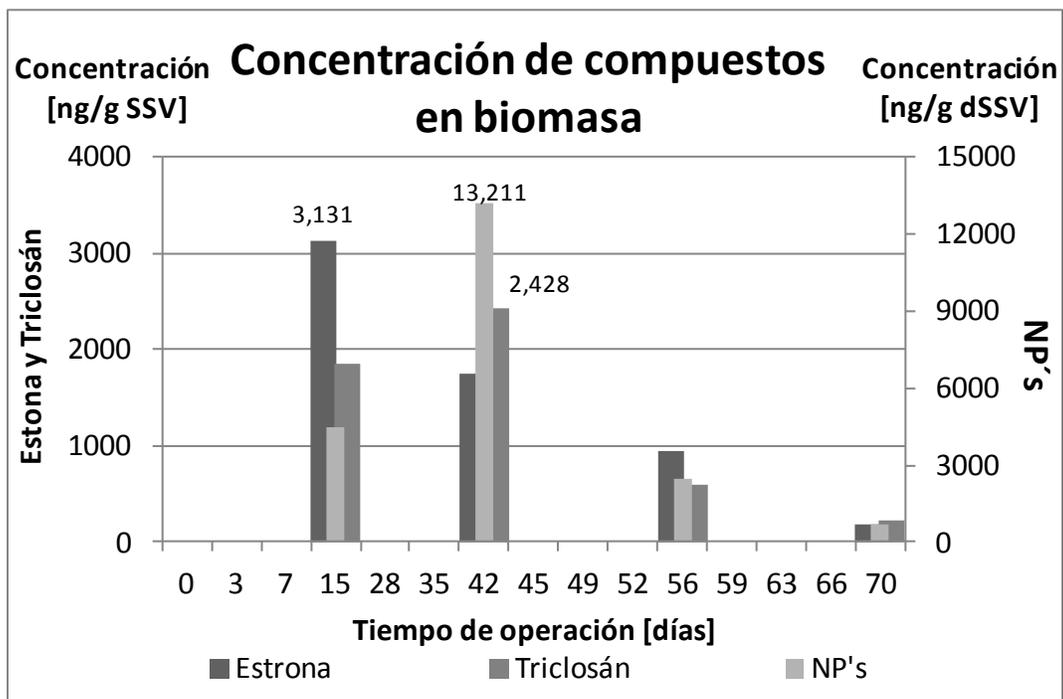
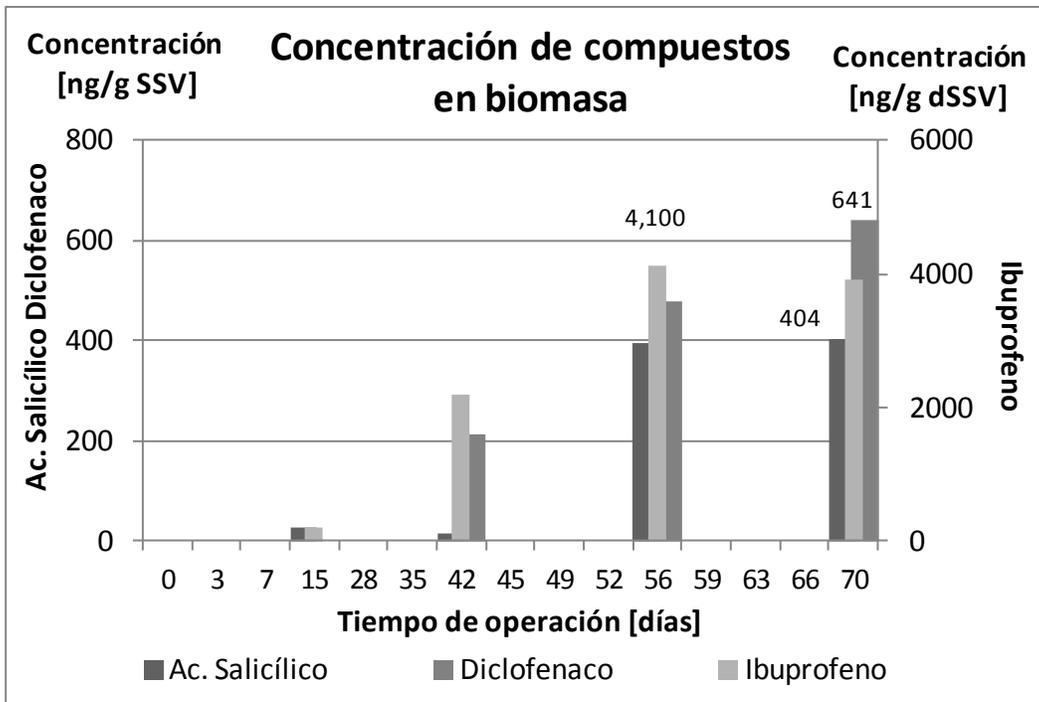


Figura 5.3. Presencia histórica de los micro-contaminantes en la biomasa

Para los otros tres compuestos, es decir, estrona, triclosán y nonilfenoles (NPs) su presencia en la biomasa sigue una tendencia inversa. La concentración máxima que se pudo retener en la biomasa para cada compuesto fue 3,131, 2,428 y 13, 211, ng/g d SSV para la estrona, triclosán y NPs respectivamente en el día 42 de la operación, y posteriormente ocurrió una disminución paulatina para los tres compuestos como resultado de la biodegradación del compuesto sobre la misma biomasa (Cirja et al., 2008; Urase et al., 2005). Estos resultados difícilmente se pueden comparar con la literatura ya que la mayoría de los estudios sólo muestran porcentajes adsorbidos mas no cantidades netas (Stasinakis et al., 2009 y Urase et al., 2005).

5.1.2.2.1 Balance de masas

Debido a que el tema pertenece a un área de estudio relativamente nueva, aún existen pocas aportaciones en la literatura sobre el tema específico de los balances de masas que distinguen entre la sorción y la biodegradación (Carballa et al., (2007), Suarez et al., (2010), Estrada-Arriaga y Mijaylova, (2011)) ya que la mayoría solo reporta una remoción global, por lo que en esta tesis se propone uno. Este balance distingue que fenómenos suceden en la remoción global ocurrida en el biorreactor, ya sean la biodegradación o la sorción y se calculó mediante las ecuaciones 14 a 18 donde las variables empleadas son las mostradas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Variables empleadas en el balance de masas

Variable	Significado
C_i	Concentración del contaminante en el influente (ng/L).
C_e	Concentración del contaminante en el efluente del proceso biológico, puede ser en el biorreactor en lote, biorreactor en continuo, biorreactor del MBR o en el biorreactor del Proceso Terciario (ng/L).
C_b	Concentración del contaminante en la biomasa del biorreactor (ng/L).
C_p	Concentración del contaminante en el permeado (ng/L).
C_r	Concentración del contaminante en el rechazo (ng/L).
C_b^i	Concentración del contaminante en la biomasa en el tiempo inicial (ng/L).
C_b^n	Concentración del contaminante en la biomasa en el tiempo "n" (ng/L).
C_{RS}	Cantidad de contaminante removido en esa etapa del proceso (ng/L), ecuación (14)
C_{RB}	Cantidad de contaminante adsorbido en la biomasa a través del tiempo, ecuación (15) para primer intervalo de tiempo y ecuación (16) para los siguientes intervalos de tiempo (ng/L).
X_a	Fracción adsorbida a la biomasa, ecuación (17)
X_b	Fracción biodegradada, ecuación (18)

Ecuaciones

$$C_{RS} = C_I - C_E \quad \text{Ec. (14)}$$

$$C_{RB} = C_B^n - C_B^i, \quad n > i \quad \text{Ec. (15)}$$

$$C_{RB} = C_B^m - C_B^n, \quad m > n > i \quad \text{Ec. (16)}$$

$$X_a = \frac{C_{RB}}{C_{RS} + C_{RB}} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$X_b = 1 - X_A \quad \text{Ec. (18)}$$

Consideraciones:

- ❖ Si, $C_B^m > C_B^n$, se considera que está ocurriendo una eliminación a través de la biomasa y se considera como sorción.
- ❖ Si, $C_B^m < C_B^n$, se considera que no está ocurriendo una sorción, por lo que $X_a=0$

Estos resultados corresponden a la relación de los compuestos estudiados con la biomasa del biorreactor, obteniendo con ello el fenómeno que predomina en la remoción de cada compuesto, es decir, se definió si la remoción fue a causa de la adsorción a la biomasa o debido a la biodegradación. Los resultados para el proceso continuo se muestran en la Figura 5.3, los cuales están en términos del porcentaje de la fracción adsorbida a la biomasa (% X_a , tonalidad más oscura) y la fracción de la biodegradación (% X_b , tonalidad clara), para la remoción total a lo largo del tiempo de operación.

En la Figura 4.3 se muestra el intervalo del porcentaje de adsorción que ocurrió para todos los compuestos en estudio. En el ácido salicílico el porcentaje de X_a fue de 0.0, 0.2 y 0.9%, por lo que la biodegradación correspondiente fue de 85.7%, 94.7% y 97.5%, para tener una remoción total de 85.7%, 95.6% y 97.7%, así que se establece que el fenómeno que predominó fue el de biodegradación para este compuesto.

En la remoción total del ibuprofeno el máximo porcentaje de adsorción que ocurrió fue del 56.5%, que disminuyó de valor al transcurrir los días y finalmente estos valores variaron. Finalmente la remoción final fue: el 10.2% la adsorción y el 62.7% de biodegradación; el comportamiento aquí determinado ha sido reportado por Urase et al. (2005), quienes establecen una sorción máxima al inicio de la operación de los procesos que va disminuyendo a través del tiempo para dar paso a una mayor biodegradación.

En el caso del diclofenaco se adsorbió un mínimo de 7.9% y un máximo un 10.9% lo que correspondió de un 56.6% a un 78.4% de biodegradación, estos valores son respecto al total del porcentaje obtenido en la remoción, obteniéndose finalmente una remoción total de un mínimo de 64.4% y un máximo de 89.6%; estos valores concuerdan con lo reportado por Urase et al. (2005), los cuales reportan una sorción para este compuesto del 4%.

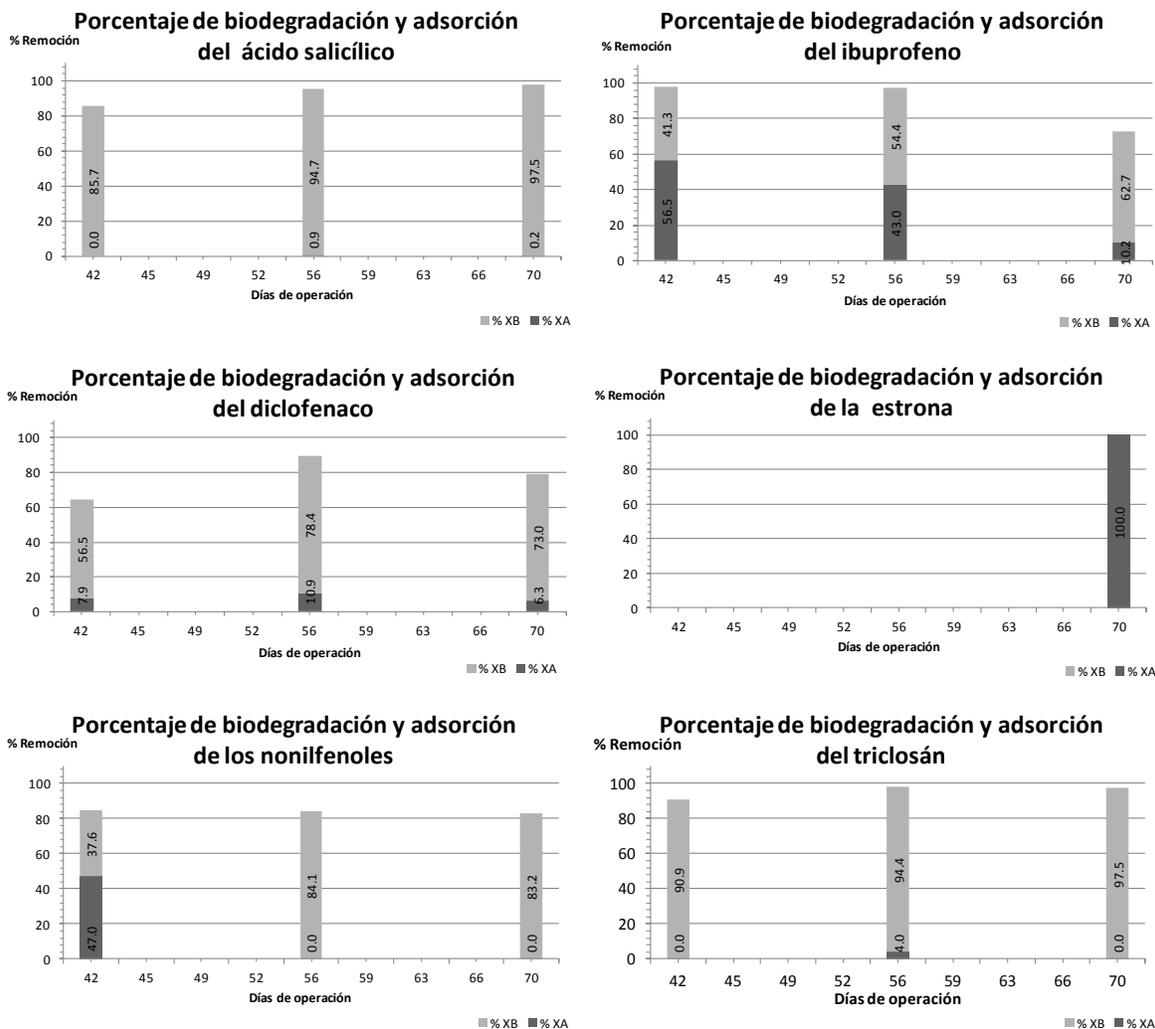


Figura 5.4. Adsorción-biodegradación de micro-contaminantes en el proceso continuo del biorreactor. La parte inferior de las columnas, de tonalidad más oscura corresponde a X_A (Fracción adsorbida) y la parte superior de tonalidad más clara corresponde a X_B (Fracción biotransformada).

Con base en los resultados es posible establecer que tanto para el ácido salicílico como para el diclofenaco en un proceso biológico continuo el fenómeno de biodegradación es el que predomina en su remoción; en cuanto al ibuprofeno, su remoción se vio influenciada por la sorción.

Si se comparan las tendencias de adsorción de estos compuestos a la fracción sólida con la propiedad $\log k_{ow}$ se obtiene que el ácido salicílico ($\log k_{ow} = 2.24$) < diclofenaco ($\log k_{ow} = 0.7$) < ibuprofeno ($\log k_{ow} = 3.97$), esto muestra que no hay una relación directa de la hidrofobicidad del compuesto con la tendencia a que ocurra la adsorción a los sólidos suspendidos para valores menores de $\log k_{ow} = 2.5$; sin embargo para el valor cercano a $\log k_{ow}$

$k_{ow} = 4$ ocurre una mayor sorción, como se esperaba. También se denota que el fenómeno de biodegradación predomina por encima del fenómeno de sorción.

Respecto a la solubilidad y la relación con la sorción, esta fue: el ácido salicílico (solubilidad= 2.24 mg/L) < diclofenaco (solubilidad=50 mg/L) < ibuprofeno (solubilidad=41.4 mg/L), por lo que tampoco existe una relación directa estrictamente, además de que esto se esperaba, ya que en todos los compuestos la concentración presente en el influente es menor a la solubilidad. Estas relaciones se muestran graficadas en el Anexo IX.

En relación con los otros tres compuestos, se encontró en el caso de la estrona que ésta queda adsorbida en la biomasa completamente, ya que para todos los casos en el efluente No fue Detectada (ND) y se considera como un 100% de remoción, aunado a que se halló en los sólidos y no en el agua para el único caso en que se detectó, por lo que la remoción se lleva a cabo por adsorción de manera significativa; pero la biodegradación puede ocurrir a largo plazo como se reporta en Urase et al. (2005) y Sipma et al. (2010).

Para los nonilfenoles se encontró una adsorción hasta del 47% del total de la remoción al inicio de la operación del proceso continuo, lo que significó un 37.6% de biodegradación para arrojar un 84.6% de remoción total, la cual se conservó en las siguientes determinaciones con 84.1% y 83.2%, los cuales fueron llevadas a cabo únicamente por biodegradación y sin detección de sorción.

El porcentaje mínimo de adsorción detectado es congruente a lo reportado con Stasinakis et al. (2009), que encuentran que el porcentaje de nonilfenoles adsorbido en la biomasa es del 5.4% donde en ambos la remoción es baja, sin embargo, este valor se reportó para un proceso en lote y no se tiene la experimentación en un mayor tiempo de interacción.

Respecto al triclosán se obtuvo que el porcentaje máximo de adsorción fue del 4.0%, lo que implicó un 94.4% de remoción por biodegradación, para un total de 98.4%. Este valor coincide con lo concluido por Ying y Rai (2007), quienes afirman que para este compuesto en un proceso continuo de lodos activados del 100% de la remoción, el 80% es debido a la biodegradación; también coincide con Stasinakis et al. (2009) que reportan una biodegradación del 96.8%.

Al comparar la tendencia de los compuestos a la adsorción con la propiedad k_{ow} , esta relación quedó de la siguiente manera: triclosán ($\log k_{ow} = 4.76$) < nonilfenoles ($\log k_{ow} = 4.8$) < estrona ($\log k_{ow} = 3.13$) y al igual que para los otros tres compuestos, esto muestra que no hay una total dependencia de su hidrofobicidad para determinar el destino del

compuesto, por lo que hace necesaria la implementación de estudios a nivel laboratorio para saber el grado de remoción esperado.

Respecto a solubilidad la relación con el grado de remoción fue: triclosán (solubilidad=4.6 mg/L) < nonilfenoles (solubilidad = 1.57 mg/L) < estrona (solubilidad=146.8 mg/L); por lo que para este parámetro tampoco ocurre una tendencia de aumento de adsorción mientras menor sea la solubilidad.

5.2. Pruebas de membrana para determinar condiciones hidrodinámicas

5.2.1 Flux crítico

La Figura 5.5 muestra la determinación del flux crítico realizada de acuerdo a lo descrito en la metodología. La parte izquierda de la figura corresponde al perfil de presión empleado en cada experimento y la parte derecha de la figura muestra la relación resultante entre la PTM y el flux. Así mismo, en la parte superior de la figura se muestran los resultados obtenidos para una membrana nueva y en la parte inferior los resultados para una membrana usada previamente. El flux crítico con una membrana nueva fue de 56.6 L/m²h a una PTM de 3.2 bar (equivalente a un permeabilidad hidráulica de 17.6 L/m² h bar) y al final del experimento se redujo hasta 27.4 L/m² h (permeabilidad hidráulica de 8.3 L/m² h bar). Para la membrana usada, se pudo observar que el flux es sólo de 20.5 L/m² h (2.7 veces menor que en la membrana nueva) y al finalizar el experimento de 15.8 L/m² h (3.6 veces menor que el flux inicial para la membrana nueva), todos los flux a una PTM de 3.3 bar.

La diferencia de flux entre ambas membranas se atribuye al ensuciamiento formado y a las variaciones propias que ocurren en el biorreactor como: la disminución de la concentración de la biomasa, la modificación del tamaño de los flóculos y de la concentración de las sustancias poliméricas (Van der Bruggen et al., 2002 y Drews, 2010)

De entre los valores de flux obtenidos se consideró como el flux crítico (para una membrana nueva 56.6 L/m²h), aquel que ocurra a una PTM de 3.2-3.3 bar, en los cuales se considera que ocurre un ensuciamiento irreversible. La literatura no reporta flux crítico de esta membrana, ya que los estudios se enfocan a agua destilada, por lo que no es posible comparar este resultado, aunado a que el valor y la definición del flux crítico es arbitrario y depende del método empleado para su determinación, por lo que solo se reportan intervalos de operación experimental (Neira, 2010).

Si bien este flux algunas veces no se puede determinar como flux de operación a nivel de planta sí se puede utilizar como una guía práctica para el diseño de la misma (Drews, 2010), por ello, este valor obtenido experimentalmente sirvió de guía para la operación del biorreactor con membrana que se operó en continuo (sección 4.3.3.1).

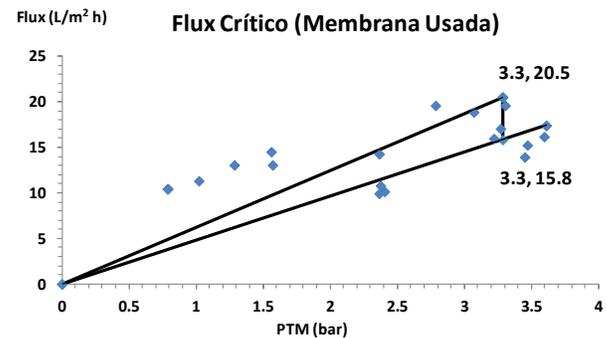
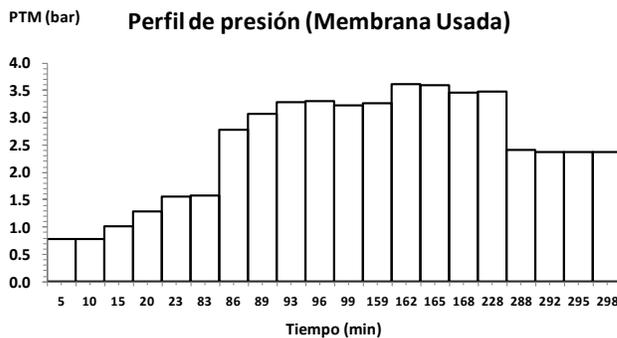
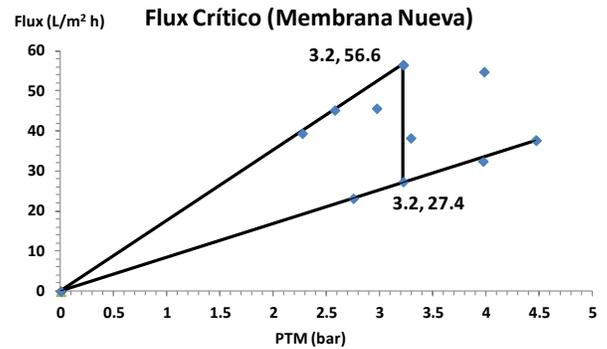
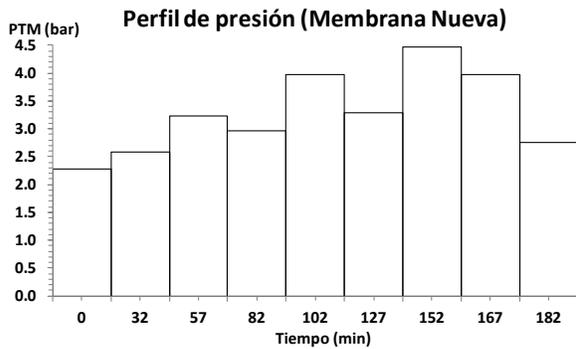


Figura 5.5. Flux crítico determinado experimentalmente para una membrana plana nueva y para una membrana plana usada

5.2 2. Flux sostenible

La Figura 5.6 muestra el flux obtenido en un tiempo largo de operación ($T_{operación}$) a diferentes PTM. El $T_{operación}$ fue hasta de 6 horas aproximadamente, con el fin de determinar la disminución de flux. La parte superior de la figura muestra los resultados obtenidos cuando se emplearon membranas nuevas y se compararon con los obtenidos para membranas usadas sin limpieza (parte inferior).

Los flux se obtuvieron a diferentes PTM, (3.53, 4.39, 5.02 y 7.92 bar), mayores a la presión del flux crítico (3.2 bar) y también se trabajó a valores menores de presión del flux crítico (0.79, 1.69, 2.28, 2.31, 2.32, y 2.58 bar). Los flux que se mantuvieron por mayor tiempo sin manipular la PTM fueron: a 0.79 bar con 10.85 L/m² h, a 1.69 bar con 26.8 L/m² h, a 2.32 bar con un flux de 42.74 L/m² h, a 2.58 bar con un flux de 50 L/m²h hasta disminuir a 30 L/m² h y a 3.53 bar con un flux de 10 L/m² h, todos por debajo del flux crítico, determinado previamente.

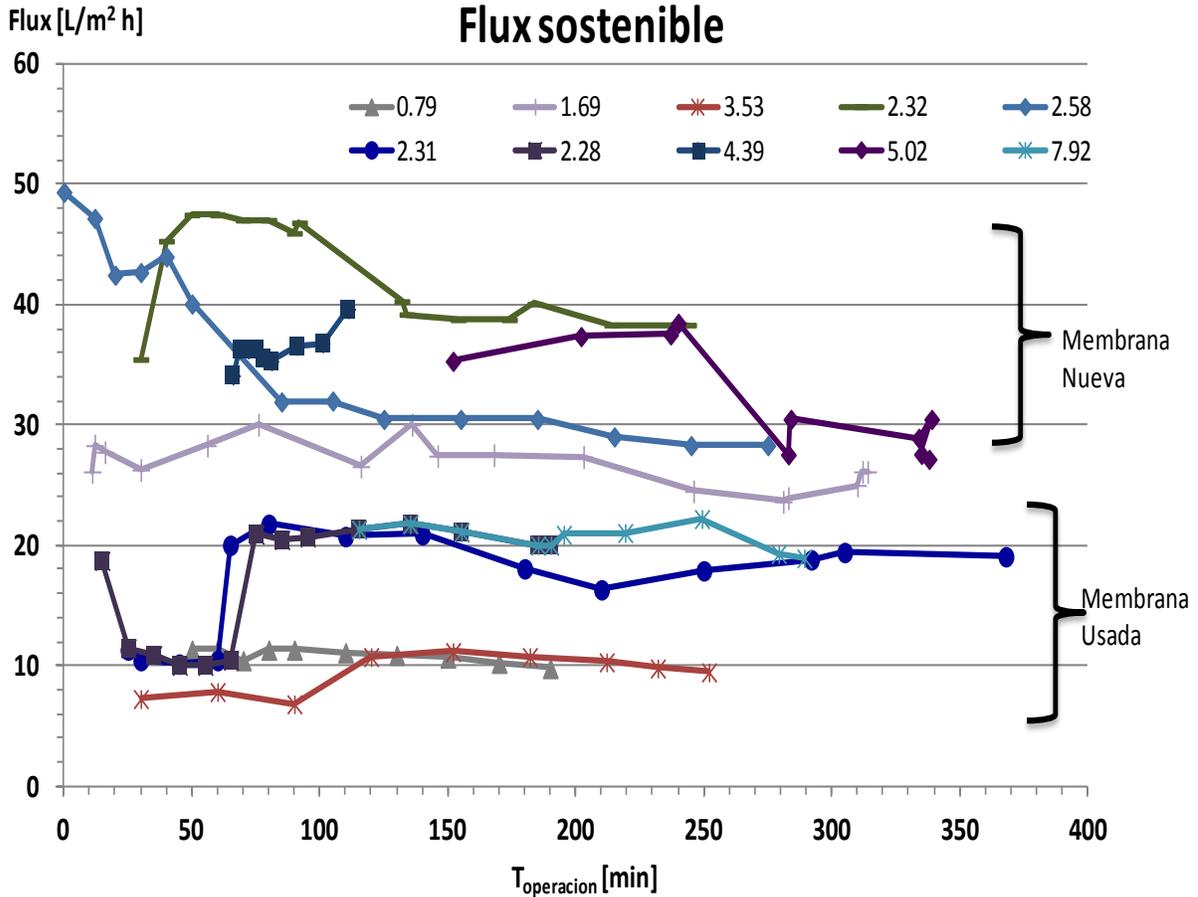


Figura 5.6. Determinación experimental del flux sostenible para membranas nuevas y usadas a partir de diferentes presiones de operación. Las PTM empleada en cada flux se observan en la parte superior del lado derecho de la figura.

De estos, el flux a la PTM de 1.69 bar y a la PTM de 2.53 bar, son los que tienen una mayor duración sin un gran porcentaje de pérdida del flux (5.7% de reducción del flux en promedio). Por lo se establece que en este intervalo de PTM se puede operar sin requerir una limpieza a corto plazo, de esta forma se puede filtrar por mayor tiempo de forma continua sin afectar el desempeño de la membrana. Además, es importante mencionar que esta es una zona segura de operación, ya que después de cierto tiempo se obtuvo un flux sin tanta variación (19-27 L/m² h) y por debajo de una PTM a la que pudo ocurrir un ensuciamiento irreversible, así que se asegura un tiempo de operación prolongado.

Si esto no ocurriera (una baja pérdida de flux) y se trabajara a un flux mayor (27 L/m² h), es decir por encima de este flux la velocidad de ensuciamiento sería económicamente y ambientalmente insostenible al obtener un flux bajo a altas presiones o el flux donde la

PTM aumenta gradualmente a una tasa inaceptable, de tal manera que limpieza química deba de aplicarse (Drew, 2010).

Los valores obtenidos en este estudio coinciden con los reportados en la literatura para agua residual con el mismo módulo y membrana, y concluyen que se debe operar el sistema por debajo de 3.0 bar, ya que en esta región se trabaja con la PTM controlada ya que si esto no ocurriera y se excediera esta presión ya no sería posible controlar el flujo a través de la presión (Aouni et al., 2011).

5.2.3 Pruebas de membrana externa con floculador

Por medio de la Figura 5.7 se compararon los resultantes obtenidos con el uso y ausencia del floculante Zetag 8140, el cual se introdujo en el biorreactor para interactuar con los lodos activados a una PTM de 2.17 bar durante 24 horas. Durante toda la operación el flux sin floculante (en promedio 23.5 L/m² h), tuvo una mayor magnitud de flux que cuando se opera con floculante (20.3 L/m² h), es decir, un 13.1%.

La disminución de flux en presencia de floculante se debió a una posible interacción entre la superficie de la membrana (con carga negativa) y el floculante, el cual es un compuesto de alto peso molecular de poliacrilamida sintética de media carga catiónica (Fernández et al., 2011). En general estudios donde se agregue floculante al biorreactor no se reportan en la literatura; sólo existen estudios donde se adiciona el floculante al agua y se concluye que el floculante podría conducir a una reducción del flux debido a que se modifica la carga e hidrofobicidad de la membrana reduciendo la permeabilidad, aunado a que las partículas en forma coloidal forman un material en forma de capa (ensuciamiento) en la superficie de la membrana (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

Debido a lo anterior y aunado a los resultados de remoción de micro-contaminantes con el floculante, se establece que en estas circunstancias el proceso no mejora ni se conserva más alto el flux de la membrana con la adición de este floculante a los lodos activados, por lo que en lo sucesivo se trabajó sin el floculante.

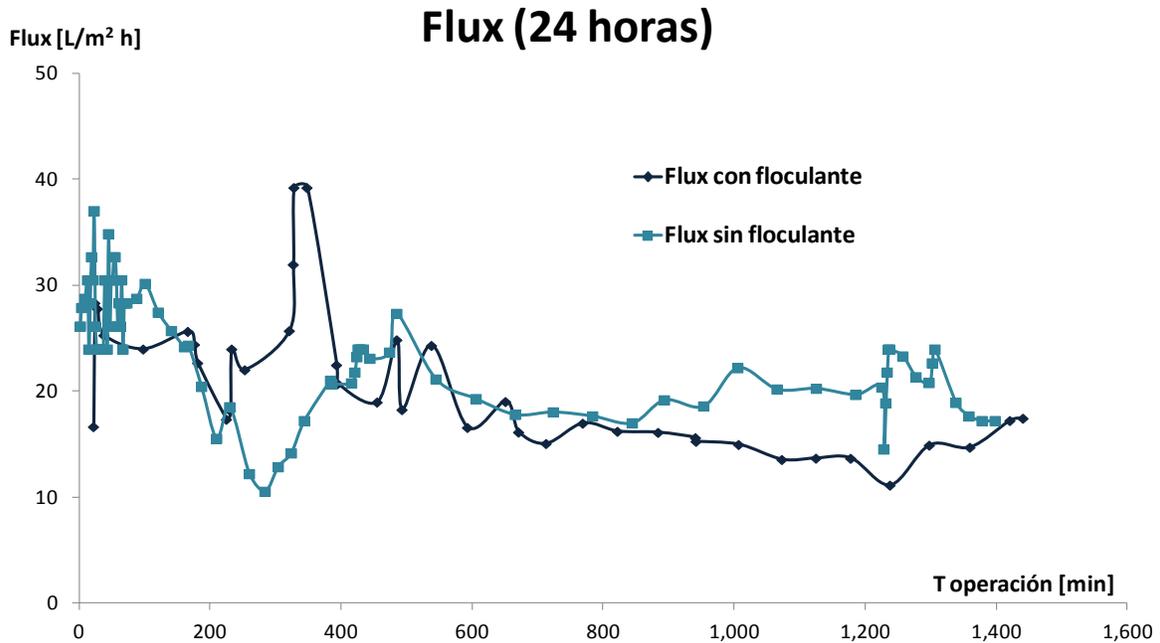


Figura 5.7 Pruebas de flux sostenible con y sin floculante catiónico de densidad de carga media

5.3 Proceso MBR y Proceso Terciario

5.3.1. Condiciones hidrodinámicas

5.3.1.1 Operación del Sistema MBR

Por medio de la figura 5.8a se muestran los resultados de flux obtenidos experimentalmente a través del tiempo de operación y considerando los diversos métodos de limpieza. Cada color significa un método de limpieza diferente, iniciando la experimentación con una membrana en la que no se realizó limpieza alguna. Cabe mencionar que el flux que se requería era de 27.2 L/m² h (para obtener un volumen de 3000 mL con un TRH de 8 horas).

Las condiciones de operación para las membranas fueron: un flux de 56.6 L/m² h y una PTM por debajo de los 3.2 bar. El valor donde se consideró la membrana saturada fue de 4.4 L/m² h y cuando se obtenía este valor se hacía un cambio de la misma, es decir, el tiempo de la membrana había concluido por lo que se seguía la operación con una membrana nueva y con un tipo de limpieza diferente. Durante la evaluación de la última limpieza, se realizó una limpieza química. Adicionalmente se le llevó a cabo una limpieza de aire permanente a co-corriente (día de operación 95). Posterior a esta situación, también se mantuvo el flux (10 L/m² h), sin aumentar en mayor magnitud la PTM. Cabe señalar que las válvulas del sistema carecieron de sistema automático de control, por lo que en ocasiones no fue posible mantener las presiones a un valor constante y algunas variaciones no críticas se presentaron.

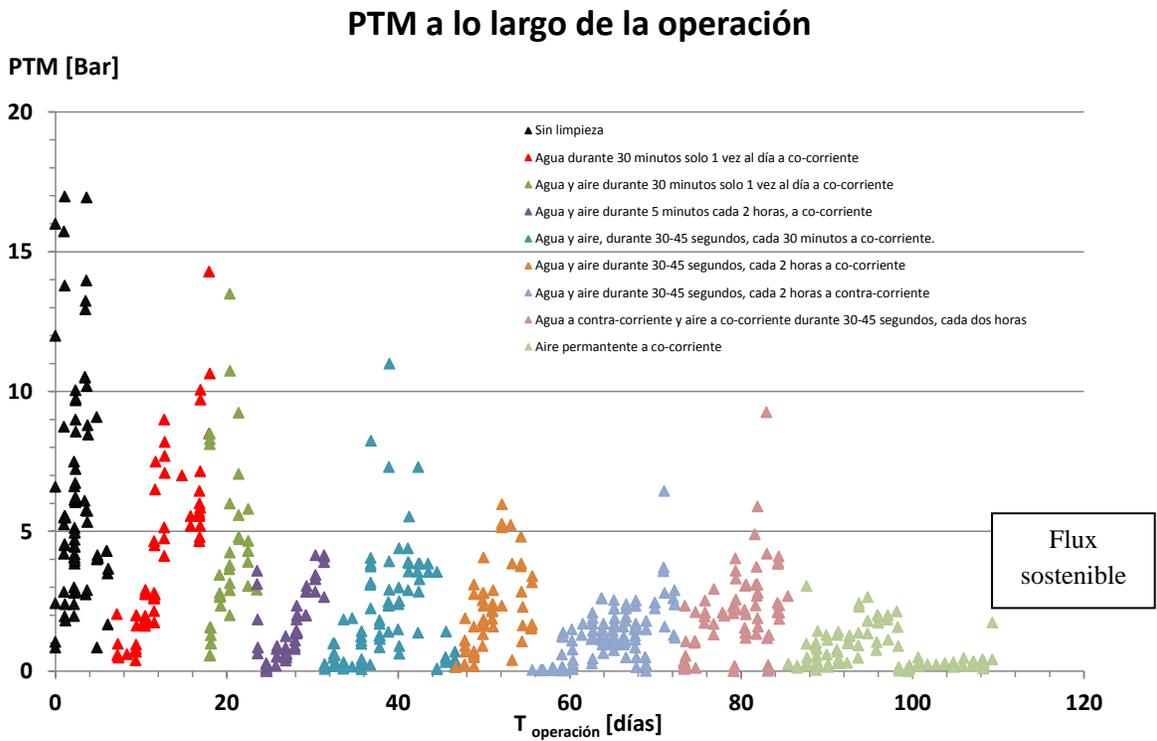
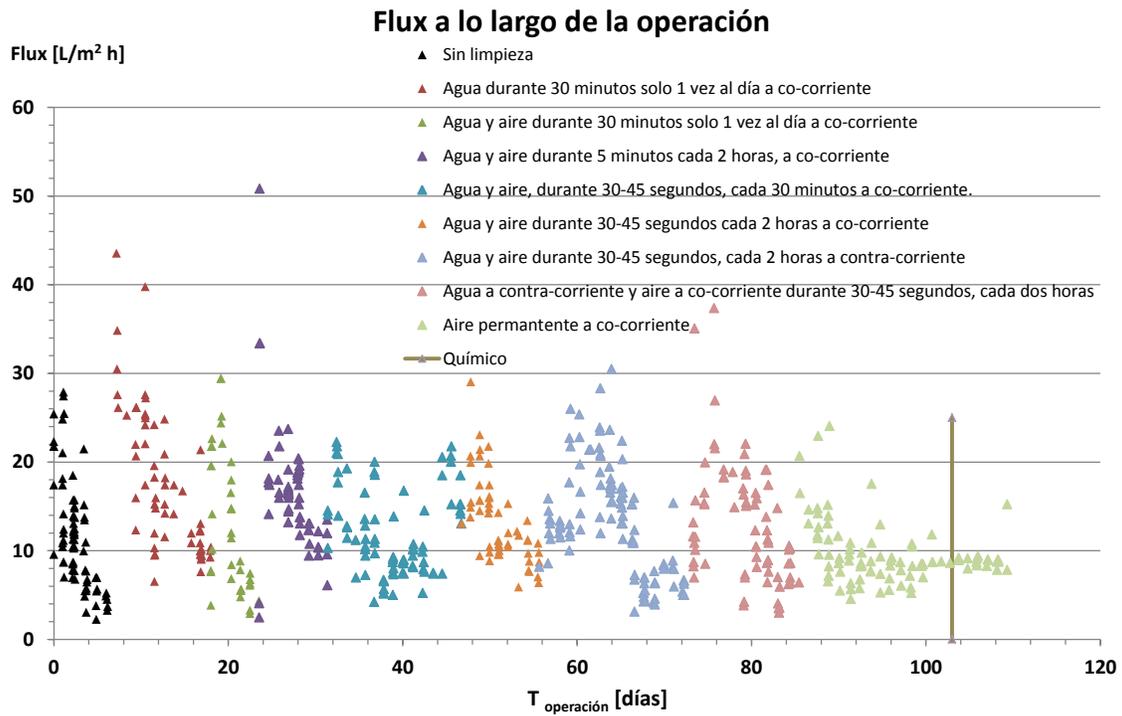


Figura 5.8 Flux y PTM a lo largo de la operación del proceso MBR

La Figura 5.8a (parte superior) es complementaria de la Figura 5.8b (parte inferior). En esta figura se representa la PTM en cada punto, donde se midió el flux a través del tiempo. En algunas limpiezas no se pudo evitar sobrepasar la PTM crítica. Cuando esto ocurrió, se bajaba la presión para que no se sobrepasara la PTM del flux sostenible: 0.79-3.53 bar, con un flux de 9 a 10 L/m² h, respectivamente. Durante la operación siempre se observó un aumento pequeño y constante de la PTM, presumiblemente debido al paulatino ensuciamiento dado al contacto entre la membrana y el lodo (Chang et al., 2002).

La obstrucción al módulo de la membrana por lodos, así como a la biomasa deshidratada depositada en los espacios libres del módulo, y el aumento del espesor de la capa sobre la superficie de la membrana a través del tiempo, provocaron una pérdida de superficie, lo que ocasionó una filtración por las orillas, que provocaba un movimiento de posición de la membrana e inducía a un aumento de PTM (Chang et al., 2002; Drews, 2010).

Aouni et al. (2011) reportan que al operar a altas PTM se produce un efecto de compactación de la membrana, lo que significa una reducción del flux, tal y como se observó en el experimento. No es posible establecer lineamientos generales sobre el ensuciamiento en la membrana, pero hay tres factores que influyen significativamente: las características de la biomasa, las condiciones de operación (lo que se evalúa con esta tesis) y las características de la membrana (Drews, 2010).

Se considera que este ensuciamiento presentado en la membrana ocurre mediante dos fases: la primera fase es el bloqueo debido a una adsorción de la suciedad en los poros superficiales de forma rápida y como consecuencia el decremento en el flux del permeado. La segunda fase es la formación de una biopelícula de suciedad orgánica (que comprende a los ácidos húmicos) y/o a la adsorción de materia orgánica e inorgánica, ambos fenómenos sobre la superficie de la membrana y como consecuencia la reducción del flux permeado. El mecanismo que se cree ocurre mayormente es la adsorción (Van der Bruggen et al., 2001 y 2002).

Los elementos que participan en este ensuciamiento no están comprendidos en su totalidad, sin embargo, se le atribuye a diversos factores como: la relación entre el tamaño molecular de los contaminantes del agua y el tamaño del poro de la membrana, a la hidrofobicidad, a los efectos de la concentración de polarización, a las interacciones con la membrana, a los compuestos solubles, a la temperatura y a las características químicas del influente (Simon et al., 2013; Aouni et al., 2011; Van der Bruggen et al., 2002).

También se sabe que gran parte del ensuciamiento es debido a la interacción de la MON del agua residual con otros contaminantes del agua. Se cree que la MON se fracciona en sus componentes hidrófilos e hidrófobos. La fracción hidrófoba tiende a adsorberse sobre la superficie de la membrana causando la disminución del flujo de permeado, mientras que la fracción hidrófila tiene el menor efecto. A manera de ejemplo en la Figura 4.9 se muestra dos membranas empleadas donde es posible observar el ensuciamiento formado.

A manera de ejemplo en la Figura 5.9 se muestra dos membranas empleadas donde es posible observar el ensuciamiento formado.



Figura 5.9 Membrana nueva (lado izquierdo) y membrana usada (lado derecho)

Respecto a las limpiezas, se establece que sólo cuatro limpiezas en general no sobrepasaron la PTM, que corresponde al flux crítico (véase Figura 5.8b, intervalo marcado por líneas rojas). Así pues, las condiciones a las cuales el sistema de membrana pudo operar a un flux sostenible fueron: a) agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente (\blacktriangle), b) agua y aire por 30-45 segundos a co-corriente (\blacktriangle), c) agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente (\blacktriangle) y d) aire permanente a co-corriente (\blacktriangle).

Se observa que tres de las cuatro formas de limpieza que no sobrepasaron la PTM correspondiente al flux crítico fueron a co-corriente; en esta dirección de limpieza el flujo transversal fluye a través de la membrana con una mayor rapidez que durante la operación, por lo que ocurre una turbulencia y un gradiente en la PTM, ocurriendo que las partículas adsorbidas en la membrana sean liberadas, sin embargo, esto no ocurre con las partículas que taponean los poros (Dow, 2013).

De forma contraria, es decir, cuando ocurre la limpieza a contra-corriente, un proceso de filtración inversa, se requiere una mayor cantidad de agua y se espera que las partículas adsorbidas se liberen. En este caso la presión en el permeado es mayor que en el interior de los poros de la membrana provocando una limpieza a través de la membrana y que los poros queden limpios; la desventaja en este tipo de limpieza es que disminuye la recuperación del proceso, por lo que debe ser durante el menor tiempo posible (Dow, 2013). Esto explica las menores magnitudes de flux para las limpiezas a contracorriente.

Un método adicional para este sistema fue el lavado con aire co-corriente permanente, debido a que con este tipo de limpieza se crea una mayor turbulencia en el módulo dando lugar a la limpieza de la membrana. Dado que el ensuciamiento fue fácilmente extraído de la superficie de la membrana por medio de métodos físicos se puede clasificar como ensuciamiento reversible. La mejor recuperación ocurrió posterior a la limpieza química, donde los poros ya estaban libres de ensuciamiento (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

Así mismo, la propensión al ensuciamiento podría cambiar como resultado del continuo bombeo o por la diferencia de características del influente, así que poco a poco en una operación a largo plazo en flujos muy bajos generó una “Torta” (Drews, 2010); por lo que donde se ejerció una mayor PTM ocurrió un mayor ensuciamiento y la cantidad de flux recuperado fue menor.

Kurt et al. (2012) estudiaron la limpieza en la membrana NF-270 y reportaron que cuando se tenía una limpieza física (agua potable) el 84% del ensuciamiento fue reversible, es decir, es posible recuperar el flux y esto coincide con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que se recuperaba el flux de operación, aunque a través del tiempo y por la limpieza empleada la recuperación disminuía.

En la Tabla 5.2 se muestran los promedios e intervalos de los parámetros hidrodinámicos (Flux y PTM), del porcentaje FRR (razón de recuperación del ensuciamiento) y de la vida útil de cada membrana empleada. El mejor intervalo obtenido en cuanto a magnitud fue el de agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente (16 L/m²h), sin embargo, el tiempo de vida de la membrana sólo fue de 8 días¹⁴, además de que la operación no se logró realizar por debajo del flux crítico. La única limpieza que pudo mantener por debajo de la PTM crítica fue la de aire, permanente a co-corriente. (1-3 bar). En general los demás valores son por arriba de 4-6 bar llegando incluso hasta 17-39 bar, este último estando al límite de la PTM que soporta el equipo.

Respecto al % FRR, cuando los valores son más cercanos, sin sobrepasar el 100% la limpieza empleada es más eficiente. Así mismo, cuando el valor del %FRR es mayor a 100%, el flux de permeado aumenta, sin embargo, esta recuperación pudo deberse a un daño en la superficie de la membrana, por las PTM a las que se operó. Ejemplo de lo anterior es la limpieza de agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente con la cual se obtuvo un %FRR de 167%, con altas variaciones de flux y operando a una PTM alta (1-11 bar). Además de que emplear estas condiciones también significó reducir la vida útil de la membrana provocando un mayor requerimiento de energía y un mayor costo

¹⁴ El tiempo de vida de la membrana se considera como finalizado cuando el flujo es de 1mL/min.

de operación del sistema e hizo necesaria la sustitución de la misma en un menor tiempo (Drew, 2010).

De modo que los valores promedio más altos de % FRR, sin sobrepasar el 100%, se encuentran bajo las siguientes condiciones de limpieza: agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente. (100 %), agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente (86%), agua y aire contra-corriente, aire a co-corriente, cada dos horas, por membrana (78%), agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente (75%) y aire, permanente a co-corriente (51%). Sin embargo, las cuatro formas de limpieza tienen intervalos muy de porcentaje de FRR muy amplios por lo que el flux de recuperación tiene variaciones sin una tendencia, así que si se emplea este tipo de limpieza no se tiene una seguridad del flux que se puede obtener ni de la misma recuperación de éste.

De forma contraria, las limpiezas menos eficientes fueron: agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente (28%) y agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente. (27%).

En resumen, las membranas con mayor vida útil se obtuvieron cuando se empleó aire, permanente a co-corriente permanente (24 días) y la limpieza con agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente (17 días). En contraparte las condiciones ineficientes de limpieza fueron cuando se agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente (tiempo de vida 6 días) y agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente (tiempo de vida 8 días).

Con base en lo anteriormente expuesto, se establece que la mejor limpieza fue aire a co-corriente permanente, al obtener un flux con menores variaciones a una PTM por debajo de la que ocurre el flux crítico, en condiciones sostenibles, es decir en una zona de seguridad y con un mayor tiempo de vida útil.

Tabla 5.2. Características de las membranas NF-270 empleadas para cada limpieza

Limpieza	Flux [L/m²h]	PTM [bar]	%FRR	Vida útil [días]
Sin limpieza	11 (2-28)	6 (1-17)	12 (3-27)	6
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	16 (7-28)	7 (1-39)	27 (2-92)	11
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	13 (3-29)	5 (1-14)	28 (3-98)	6
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	16 (6-51)	2 (1-4)	86 (9-185)	8
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	12 (5-22)	2 (1-11)	167 (7-820)	15
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente.	13 (3-30)	1 (1-6)	75 (12-504)	9
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente.	13 (3-30)	1 (1-6)	100 (12-812)	17
Agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada dos horas.	13 (3-37)	2 (1-9)	78 (9-592)	12
Aire, permanente a co-corriente.	10 (5-24)	1 (1-3)	51 (20-131)	24

5.3.1.1.1 Análisis estadístico de la relación entre DQO y limpieza empleada para la membrana

Para saber y analizar si hubo una relación entre las características obtenidas en el permeado y el tipo de limpieza, se realizaron pruebas estadísticas. Se emplearon los datos del proceso MBR. En la Tabla 4.3 se presenta el tipo de limpieza a la que fue sometida la membrana, el día de cambio de membrana y el número de mediciones que se hizo para cada limpieza.

Tabla 5.3 Limpieza y día de cambio de membrana

Limpieza	Vida útil (días)	Día de cambio de membrana	No. de mediciones
Sin limpieza	6	6	2
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	11	17	2
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	6	23	1
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	8	31	2
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	15	46	3
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente.	9	55	2
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente.	17	72	2
Agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada 2 horas.	12	84	1
Aire, permanente a co-corriente.	24	108	1

La evaluación estadística se realizó utilizando el software JMP7. Los resultados que proporciona el programa, se detalla en el Anexo X. Se realizó el análisis de varianza, bajo la premisa que la limpieza repercutía en la calidad del permeado.

El análisis del experimento se realizó mediante la Prueba de Tukey ¹⁵ con el objetivo de determinar qué tratamiento de limpieza era mejor para obtener una menor concentración de DQO como variable de respuesta, el experimento se realizó de forma no balanceada, ya que no se podía realizar en bloques al no contar con el mismo número de mediciones en todas las limpiezas. Para realizar por bloques y fuera homogéneo debió ser el al menos dos veces la medición de los parámetros para todas las limpiezas.

Los resultados de la prueba de Tukey, mostraron que todos los tratamientos son estadísticamente iguales, es decir, para la obtención de una menor concentración de DQO la limpieza no tiene una influencia. Debido a los resultados obtenidos, no es posible evaluar de forma estadística la mejor limpieza. Por esta razón se recurrió a otras formas de evaluar la mejor limpieza como el tiempo de vida de la membrana y el porcentaje de FRR, descritos en el trabajo.

¹⁵ Prueba de Tukey. También conocida como la prueba de la Diferencia Mínima Significativa Honesta y esta prueba estadística se realiza para la comparación múltiple con un valor de significancia de 0.05.

5.3.1.1.2. Micrografías de membranas

Esta prueba se realizó con el propósito de comparar visualmente las diferencias entre las morfologías en las superficies de las membranas, empleadas en el MBR. Estas imágenes se realizaron a través del Microscopio Electrónico de Barrido.

Las micrografías obtenidas corresponden a las membranas en donde se aplicaron los siguientes métodos de limpieza: agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente, agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada 2 horas y aire, permanente a co-corriente. En la Figura 5.10 se observa de la literatura la membrana NF270 virgen y las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 son las micrografías obtenidas, después de aplicar las limpiezas mencionadas.

Como se mencionó, en la Figura 5.10 que corresponde a la membrana virgen, es posible observar que la superficie no presenta daños ni deterioro sobre la superficie; la imagen de esta membrana sirvió para comparar los daños provocados por la PTM ejercida sobre las membranas empleadas.

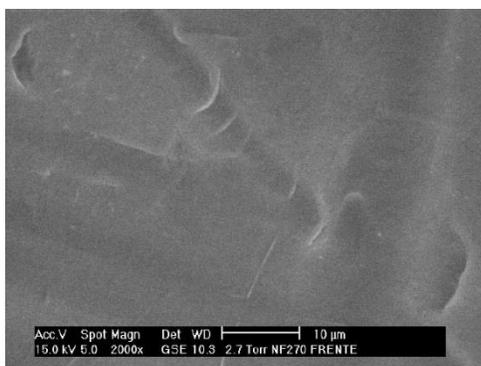


Figura 5.10 Micrografía de membrana NF270 sin utilizar, 2000x

Para la membrana en el cual el método de limpieza usado fue agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente, se observa que hubo un daño significativo sobre la superficie, (lado izquierdo de la imagen 5.11), pues la membrana presentó varias rupturas y alrededor de estas, un cierto deterioro. También se observa que este daño (mediante el lado derecho de la imagen 5.11) es profundo, pues hasta se logra ver la composición de la misma membrana, es decir, se observan las capas de las que está conformada. Este deterioro se debe a la alta PTM ejercida durante esta etapa de la operación (de 1 a 6 bar, datos de la Tabla 5.2).

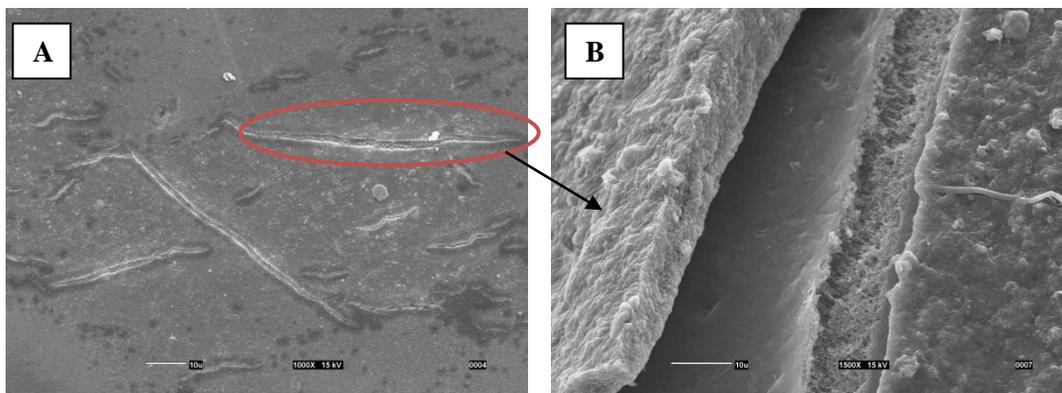


Figura 5.11 Micrografía de membrana aplicando el método de limpieza agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente: a) 1000x y b) 1500x.

Para la membrana donde el método de limpieza aplicada fue agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada dos horas, también se denota un daño sobre la superficie (lado izquierdo de la imagen 5.12), al igual que en la membrana anterior. Esta membrana también presentó varias rupturas, pero de menor intensidad que las observadas en la membrana A y entre estas rupturas se observa un daño en la superficie, como tipo grietas, lo que tuvo como consecuencias un permeado con contenido de contaminación, al no tener una buena filtración.

La diferencia entre las áreas de ruptura de la primera membrana y segunda membrana, puede deberse al tipo de limpieza empleada, en donde lo único que difiere es la dirección de la corriente del aire, por lo que puede ocurrir un mayor desgaste sobre la superficie. Respecto a la ruptura (lado derecho de la Figura 5.12) presumiblemente también se debe a la PTM ejercida durante esta etapa de la operación (de 1 a 9 bar, datos de la Tabla 5.2).

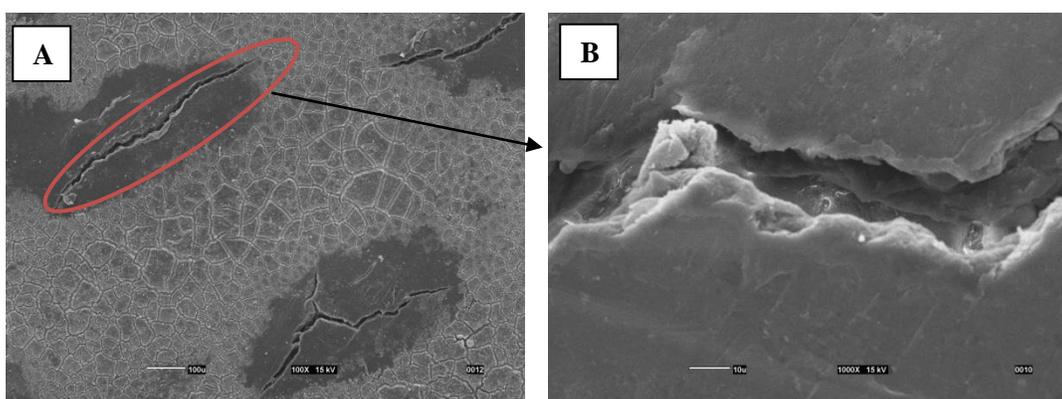


Figura 5.12 Micrografía de membrana aplicando el método de limpieza de agua contra-corriente y aire a co-corriente durante 30-45 segundos cada dos horas. : a) 1000x y b) 1000x.

Finalmente en la membrana donde se empleó el método de limpieza de aire, permanente a co-corriente, también ocurre un cierto deterioro en la superficie (lado derecho de la Figura 5.13), sin embargo, se observa un poco más de homogeneidad al no observarse dos morfologías distintas y no observarse rupturas como en las otras dos membranas; esto presumiblemente se debió a que en esta membrana se operó a una PTM por debajo de 3 bar, lo que previno un daño en la superficie de la membrana.

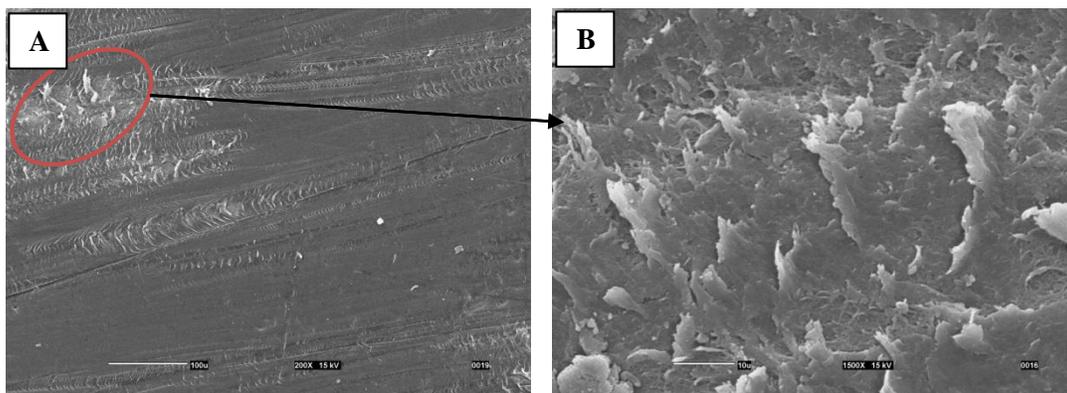


Figura 5.13 Micrografía de membrana con aire, permanente a co-corriente: a) 200x y b) 1500x

5.3.1.2 Biorreactor con sedimentador y membrana como proceso terciario.

Esta sección contiene los resultados hidrodinámicos del proceso terciario, donde la corriente a ser filtrada por la membrana procede del efluente de un proceso biológico con sedimentador. La Figura 4.14 muestra el flux y la PTM a los cuales se operó este sistema.

En esta etapa se trabajó por debajo de la PTM (3.3 bar), a la que corresponde al flux crítico (membrana nueva de 56.6 L/m² h y para membrana con ensuciamiento máximo de 27.4 L/m² h) y dentro de los primeros 10 días se obtuvo un flujo en promedio de 20 L/m² h, pero reduciéndose paulatinamente hasta un promedio de 5 L/m² h.

El proceso terciario de nanofiltración, se reporta más en la literatura que para el sistema MBR con NF, por ejemplo para un efluente biológico de una PTAR en Turquía se obtuvo un flux de 81 L/h m² pero a una PTM de 10 bar, sin embargo, la experimentación solo se realizó durante 6 horas (Bunani et al., 2012), así que es evidente que debido a una corta duración y una PTM alta el flux es mucho mayor. Otro caso son los trabajos obtenidos por Sanz (2007) para un efluente secundario, donde él empleó una PTM de 4 bar y obtuvo un flux de 30.21 L/m² h, por lo que este valor también es mayor, pero así también lo fue la PTM.

Los valores reportados en la literatura para un mismo sistema sobrepasan la PTM a la cual ocurre un flux crítico y quizás no sean condiciones de operación sostenible, sin embargo la información es escasa pues no se operaron a un tiempo tan prolongado como en este trabajo.

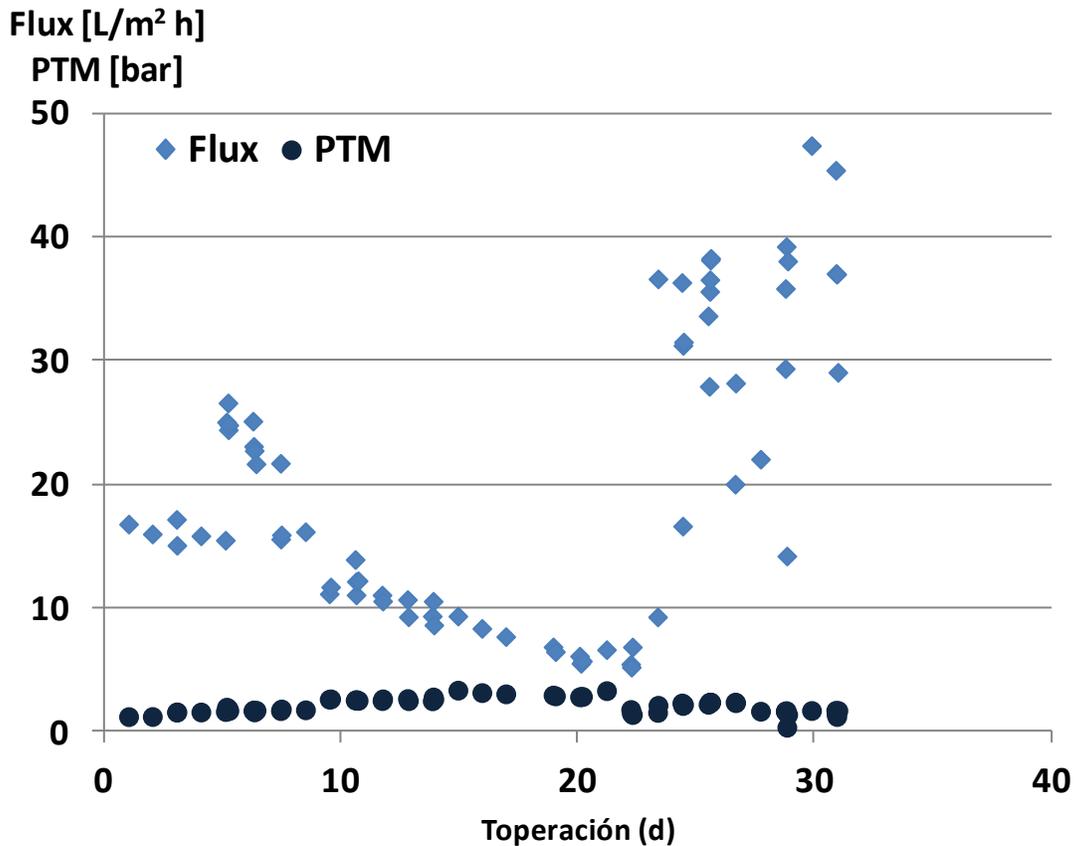


Figura 5.14 Condiciones de operación del proceso terciario

En la Tabla 5.4 se muestran las condiciones resultantes de la operación de los procesos: MBR y biorreactor aerobio con sedimentador y tratamiento terciario. También es posible notar que el porcentaje de recuperación debido a la limpieza fue del 40%, menor que el establecido en el sistema MBR, pero dentro de un intervalo menos variable. También se observa que el proceso terciario tiene una mayor vida útil la membrana (32 días) comparado contra el MBR (24 días). Este aumento en el tiempo de vida de la membrana es esperable y es mayor porque la carga orgánica con que llega el influente a la membrana en el proceso terciario es menor que en el proceso MBR, debido a la sedimentación intermedia en el primer caso.

Tabla 5.4 Condiciones de operación, %FRR y vida útil de la membrana en el MBR y en el proceso terciario. El primer valor es el promedio y los valores en el paréntesis es el intervalo de mediciones obtenidas.

Proceso	PTM [Bar]	Flux [L/m ² h]	% FRR	Vida Útil [días]
Biorreactor con sedimentador y nanofiltración	20 (5-77)	2 (0.5-3)	39 (8-98)	32
MBR	10 (5-24)	1 (1-13)	51 (20-131)	24

5.3.2 Parámetros fisicoquímicos

5.3.2.1 Características del influente

La Tabla 5.5 muestra las características del influente empleado a lo largo de la experimentación del proceso MBR (n=16), el empleado en el proceso terciario (n=6) y su comparación con la literatura; así mismo todos los variación de los parámetros graficados se muestran en el Anexo XI.

El pH fue ligeramente alcalino pero tiende más a la neutralidad y los parámetros COT, DQO, N-NH₄⁺ y NO₃⁻ se encuentran dentro de los intervalos reportados (Metcalf y Eddy, 2007) para un influente típico de agua residual doméstica de contaminación media en ambos casos. Debe notarse que la concentración de la DQO y el COT es mucho mayor en el proceso terciario debido a que era época de secas cuando se realizó este experimento. En el Anexo XI se muestran los valores obtenidos a lo largo de la operación mediante gráficas de cada parámetro.

Tabla 5.5 Características del influente empleado en el MBR y en el proceso terciario

Parámetro	Proceso MBR	Proceso lodos activados seguido de sedimentador y tratamiento terciario	Literatura
pH	7.4±0.2	7.5±0.3	
Conductividad [μS/cm]	673±109	855±168	
Absorbancia [1/cm]	0.458 ± 0.13	0.166±0.31	
Transmitancia [%]	36.2 ± 9.9	55.6±34.9	
Color [PI-Co]	175.3 ± 106.7	164±111	
Turbiedad [UTN]	56.9 ± 46	74.3 ± 84.3	
COT [mg/L]	100.9 ± 52.7	219.1 ± 384.4	80-260 ^a
DQO [mg/L]	185.0 ± 56.9	492.9 ± 169	250-800 ^a
N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	23.3 ± 18.4	20.4 ± 3.6	12-45 ^a
NO ₃ ⁻ [mg/L]	0.5 ± 0.5	0.6 ± 0.1	<1 ^a

^aMetcalf y Eddy, 2007

5.3.2.2 Características del efluente secundario y permeado

La Figura 5.15 muestra la apariencia del influente, del licor mezclado del biorreactor, del efluente secundario y del permeado. Es notable que a través de los tratamientos empleados mejoró la apariencia visual de la muestra.

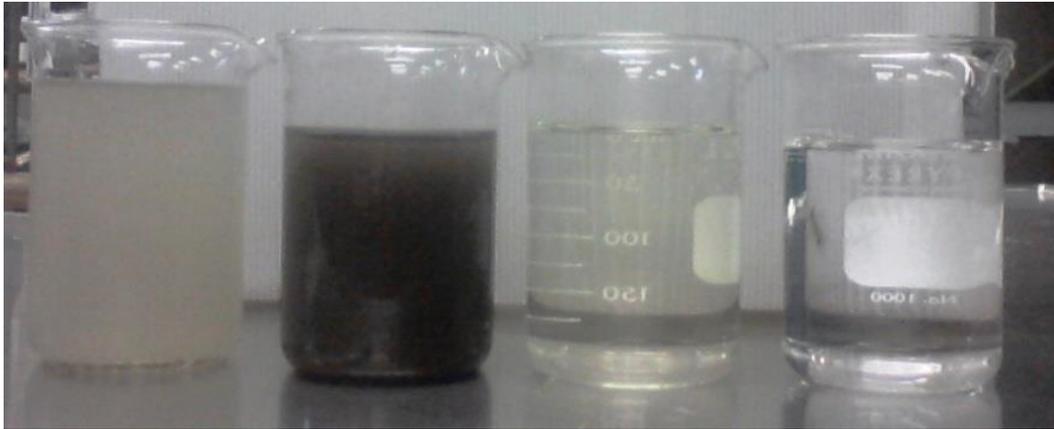


Figura 5.15. Apariencia física de las muestras estudiadas: influente, licor mezclado del biorreactor, efluente del biorreactor y permeado (de izquierda a derecha).

5.3.2.2.1 pH y conductividad

En el proceso MBR para el permeado, el pH resultante en promedio para las mediciones fue de 7.2 ± 0.8 . Respecto al proceso terciario, para el efluente secundario el pH fue de 7.5 ± 0.6 y para el permeado de 7.4 ± 0.8 , por lo que el valor se mantuvo constante en ambas etapas tendiendo a la neutralidad, por lo que se garantizó que los procesos biológicos no se vieran afectados y no ocurriera variación en el estado de disociación de los compuestos (Omil et al., 2010).

La conductividad en el permeado del MBR fue de $538 \pm 106 \mu\text{S}/\text{cm}$, por lo que la remoción de sales fue del 20%. Para el proceso terciario la conductividad en el efluente del biorreactor fue de $774 \pm 157 \mu\text{S}/\text{cm}$, lo que representó una remoción del 10% y para el permeado el valor fue de $644 \pm 221 \mu\text{S}/\text{cm}$, obteniéndose una remoción global (reactor biológico, sedimentación secundaria y NF) del 25%. Es posible que en el proceso MBR la remoción fuera menor debido a que dada la presencia de otros contaminantes en una mayor concentración, pudo existir una interferencia en la remoción de las sales mismas.

Los resultados obtenidos de salinidad son inferiores a los reportados en la literatura para esta misma membrana, ya que autores como Bellona et al. (2010) reportan una remoción del 50%. Sin embargo, en dicho estudio el influente pasaba por un número mayor de pre-tratamientos antes de la NF, entre ellos un proceso biológico y una microfiltración; por lo que la presencia de la MON del agua residual tratada era menor y no ocurrió una competencia (entre la MON y las sales, en la membrana).

Por otro lado la remoción reportada de sales por la empresa de fabricación de la membrana es del 40 al 60% (Dow, 2013), pero para estos valores sólo se realizaron pruebas para potabilización en la que se esperaría como influente un agua superficial y no un agua residual; por lo que se explica la baja remoción de sales determinada en esta investigación.

5.3.2.2.2 Absorbancia a 254 nm y porcentaje de Transmitancia

Para el permeado del proceso MBR el intervalo de la absorbancia a 254 nm fue de 0.04-0.27 [1/cm], siendo el promedio de 0.10 ± 0.05 [1/cm], y para el porcentaje de transmitancia de 69 a 90%, con un promedio de 81.9 ± 0.05 %. La reducción de la absorbancia a 254 nm es en promedio durante toda la operación de 78%, en un intervalo de 57% a 93%, la representación de estos valores se muestran en el Anexo XI.

Respecto al proceso terciario, en el efluente secundario el intervalo de la absorbancia fue de 0.0055 a 0.193 1/cm, en promedio de 0.123 ± 0.073 1/cm y finalmente para el permeado se obtienen valores como 0.0085 a 0.057 1/cm y un promedio de 0.035 ± 0.020 1/cm. En términos de porcentaje de remoción la reducción tras el proceso biológico es del 48.6 a 99.3%, con un promedio de 72.0 ± 16.7 % y en conjunción con la membrana la reducción fue de 65 a 99%, con un promedio de 91.8 ± 6.6 %.

El porcentaje de transmitancia en el proceso biológico fue de 63.5 a 98.8% y en promedio de 76.2 ± 13.5 %, y una vez acoplado a la membrana fue de 83.6 a 98.0%, con un promedio de 91.0 ± 4.7 %

Comparando los valores obtenidos de absorbancia a 254 nm al final del tratamiento en ambos procesos, los mejores valores se obtuvieron en el proceso terciario, con un 8.1% más de reducción que en el proceso MBR. La importancia de que este valor sea bajo y tenga una alta reducción radica en que es una medición indirecta de los compuestos de interés (micro-contaminantes orgánicos) según de la Rubia et al. (2008), entonces para el MBR se esperan reducciones mayores al 57% y para el terciario mayores al 65% hasta posiblemente su totalidad.

5.3.2.2.3. DQO

El permeado obtenido en el proceso MBR alcanzó una concentración mínima de DQO de 1 mg/L, pero así mismo se obtuvieron valores hasta de 24.5 mg/L, siendo el promedio de 11.9 ± 7.9 mg/L. En cuanto a las remociones, se obtuvieron de 62% al 99% de remoción, sin alguna tendencia a través del tiempo. El promedio de remoción fue de 92.6 ± 4.9 %, en un intervalo de 84.5 a 98.9%. Los valores se muestran en la Tabla 5.6, para una mayor facilidad de observar los datos y realizar la comparación.

Tabla 5.6 Valores de los parámetros en el permeado (Valores adaptados de Metcalf y Eddy, 2007).

Parámetro	MBR (MF y UF)*	MBR NF (n=16)**	T. Terciario (MF y NF)*	T. Terciario NF (n=6)**
Demanda Química de Oxígeno DQO, [mg/L]	≤10-30	11.9 ± 7.9	≤2-10	9.8 ± 4.5
Carbono Orgánico Total, COT [mg/L]	0.5-5	14.5 ± 3.4	0.1-1	6.0 ± 2.6
Nitrógeno amoniacal NH₄⁺ [mg/L]	<1-5	0.11 ± 0.3	≤0.1	0.02 ± 0.03
Nitrato NO₃⁻ [mg/L]	-----	20.18 ± 3.6	≤1	26.0 ± 2.4
Turbiedad [UNT]	<1	0.46 ± 0.3	0.01-1	0.12 ± 0.1

*literatura, **esta tesis

En el sistema que consta de sistema biorreactor, sedimentador y tratamiento terciario (NF), la concentración de DQO en el efluente del sedimentador fue de 2.5 a 14.9 mg/L con un promedio de 9.8 ±4.5 mg/L que correspondió del 78.1 al 97.3% y en promedio de 89.7 ±8.4% de remoción. Posterior a la nanofiltración, el permeado resultante tuvo una DQO desde un mínimo de 2.5 a 14.9 mg/L. Así, los tratamientos acoplados, el biológico, el sedimentador y la membrana fueron capaces de remover cantidades que representa del 93.1 al 99.6 % de remoción total de DQO; en promedio fue de 97.4±2.2 %.

En el permeado los valores menores de concentración de DQO se obtienen por medio del proceso terciario. Los valores de remoción obtenidos en ambos procesos son consistentes con los reportados en la literatura, donde los estudios reportados son escasos y los que se tienen solo son de diversas fuentes. Por ejemplo donde se empleó la misma membrana, por ejemplo para una experimentación donde se trató un influente de agua residual proveniente de la industria textil, la remoción de DQO reportada fue 98.4±1.5% (Kurt et al., (2012)). Es decir, en ambos trabajos la remoción fue alta sin embargo no se logra una remoción del 100%, por lo que todavía una concentración de DQO permanece en el permeado y esto puede deberse a que la membrana fue diseñada para influentes con una concentración de 7-12 mg/L y en nuestro caso la concentración de este parámetro se excede más de 10 veces más.

Así mismo, en la Tabla 5.6 se comparan estos valores con los de la literatura para agua residual doméstica con los valores promedio, considerando solo los valores donde no hubo rompimiento de membrana. Se puede observar que los valores de DQO en el permeado son mayores de los esperados, para el proceso MBR se esperaba un valor menor a ≤10-30 y este fue superado a diferencia de lo obtenido en el proceso terciario donde si se obtuvieron los valores esperados ≤2-10.

Para el caso del MBR donde se obtuvieron valores mayores a la literatura, esta alta concentración de DQO, se atribuyen a estrategia de limpieza empleada, la membrana no siempre operó de forma correcta al presentarse fisuras según el tratamiento de limpieza. La evidencia así mismo permite descartar que sea el proceso biológico el que presente alguna deficiencia ya que según los resultados obtenidos por este proceso, los valores están acordes con aquellos reportados en la literatura. El valor obtenido en el efluente biológico del proceso terciario fue de 13.55 ± 8.3 mg/L de DQO y la literatura reporta que debe estar en el intervalo de 40-80 mg/L (Tabla 5.7).

Respecto al proceso biológico con sedimentador y tratamiento terciario, los valores obtenidos por el sistema biológico son acordes con los reportados en la literatura (se muestran en la Tabla 5.7). Para la DQO se obtuvo un valor de 13.55 ± 8.3 mg/L y la literatura reporta que debe estar en el intervalo de 40-80 mg/L y el valor resultante (mostrado en la Tabla 5.6) fue debido a la membrana.

Tabla 5.7 Parámetros fisicoquímicos del efluente secundario (Metcalf y Eddy, 2007)

Parámetro	Tratamiento convencional	Efluente Secundario (n=6)*
Turbiedad [UNT]	2-15	1.23 ± 1.0
Carbono Orgánico Total, COT [mg/L]	10-40	13.55 ± 8.3
Demanda Química de Oxígeno DQO, [mg/L]	40-80	42.1 ± 30.1
Nitrógeno amoniacal NH_4^+ [mg/L]	1-10	0.6 ± 1.3
Nitrato NO_3^- [mg/L]	10-30	22.8 ± 4.4

5.3.2.2.4. COT

El permeado a lo largo de la operación del proceso MBR tuvo concentraciones de 9 mg/L a 24.5 mg/L, siendo el promedio de 14.5 ± 3.4 mg/L considerando solo los valores donde no hubo rompimiento de membrana; estableciendo un intervalo de remoción de 64.5 % a 94.7%, con un promedio de $80.9 \pm 9.0\%$, sin embargo, como en el caso de la DQO no hay una tendencia de mejora a través del tiempo.

Mediante el proceso biológico acompañado de una sedimentación se logró que el efluente tuviera concentraciones de 8.0 hasta 28.1 mg/L, con un promedio de 13.6 ± 8.3 mg/L representando del 78 hasta el 97% de todo el tren de tratamiento. Así que los tratamientos en conjunto removieron de 16.7 hasta 896 mg/L, por lo que la remoción resultante varió de 70 hasta 99%.

Comparando ambos procesos con relación a la cantidad de materia removida, los mejores resultados se obtuvieron para el proceso terciario. Si se comparan los valores de éste con

los reportados en la literatura, los resultados obtenidos están dentro en rangos similares, ya que Sanz (2007) reporta para un permeado que procede de agua industrial (petroquímica) remociones del 52% con la misma membrana. Así mismo, la empresa de fabricación de la membrana reporta un 99.6% que no fue posible obtener en este trabajo.

El valor de concentración que se obtuvo en esta tesis está dentro de los intervalos reportados para un agua residual tratada por lodos activados (véase Tabla 5.7) y los valores obtenidos en el permeado estuvieron por arriba de lo reportado en la literatura (Véase Tabla 5.6), por lo que se confirman las deficiencias de la membrana para algunas mediciones posteriores a algunos de los procedimientos de limpieza aplicados.

5.3.2.2.5. NH_4^+ y NO_3^-

En ambos procesos se midieron estas dos formas del nitrógeno inorgánico a través del tiempo y se observaron en el influente altas concentraciones de nitrógeno amoniacal y nula presencia de iones nitrato. De forma contraria en el permeado, posterior al tratamiento, se tienen condiciones de altas concentraciones de nitrato y bajas de nitrógeno amoniacal.

En efecto, los resultados obtenidos en el permeado para el MBR tuvieron una concentración de iones nitrato de 12 a 28 mg/L, con un promedio de 20.1 ± 3.6 mg/L y una concentración de nitrógeno amoniacal de n.d. a 1.1 mg/L con un promedio de 0.04 ± 0.3 mg/L, lo cual correspondió a una remoción de nitrógeno amoniacal de 93.6 a 100% y un promedio de remoción de $99.4 \pm 1.6\%$.

Debido a que en el MBR existe una agitación constante, una mezcla continua y no hubo la purga de sólidos en suspensión, fue posible un control de la población microbiana aunado a que la ausencia de un sedimentador evitó una pérdida de especies sensibles de crecimiento lento (bacterias nitrificantes, bacterias capaces de degradar compuestos complejos), así que estos pudieron desarrollarse, persistir en el sistema y transformar al nitrógeno amoniacal a nitratos (Cicek et al., 2002).

En el caso del proceso terciario los valores de NH_4^+ en el sobrenadante del sedimentador variaron de n.d. a 3.2 mg/L con un promedio de 0.1 ± 0.1 mg/L y en el permeado fue de n.d. a 0.07 mg/L, con un promedio de 0.02 ± 0.03 mg/L; lo cual produjo una concentración de nitratos en el permeado de 24 a 30 mg/L, con un promedio de 26 ± 2.5 mg/L. La remoción del NH_4^+ a causa del reactor biológico fue de 84.9 a 100%, con un promedio de 96.9 ± 6.7 mg/L y después de anexar la NF la remoción fue de 99.8 al 100%, con un promedio de $100.0 \pm 0.1\%$; de esta forma la mayor parte de la remoción se le atribuye al proceso biológico. Lo anterior se explica por la alta actividad nitrificante del biorreactor, debido a la presencia de bacterias nitrificantes (Nitrosomonas y Nitrobacter) responsables de la transformación (Rodríguez et al., 2011).

En general en la literatura no se reportan estos parámetros para MBR con NF empleados en agua residual doméstica; solo se reportan para MF y UF y se observan en la Tabla 4.5; que los resultados obtenidos en este trabajo fueron similares para el nitrógeno amoniacal.

Las concentraciones de nitrógeno amoniacal resultantes obtenidas por el proceso biológico están entre los intervalos que se reportan en la literatura. Los valores obtenidos por la membrana en configuración de proceso terciario, los valores de nitrógeno amoniacal y nitrato están dentro de estos valores (Tabla 4.6), sin embargo posterior a la nanofiltración, aunque los valores del nitrógeno amoniacal siguen en el intervalo, para los nitratos sobrepasa este intervalo. Respecto a esto último, la literatura marca que la remoción de nitratos a través de la nanofiltración debe ocurrir al ser un compuesto monovalente (>99.5%), sin embargo, cuando la concentración iónica aumenta, como en este caso de estudio, que se tienen concentraciones altas de nitrato ocurre el efecto de exclusión Donnan, esto es, hay una mayor cantidad de nitratos, que junto con su carga de anión se tiene un aumento de electrostática y se crea una repulsión con la membrana al poseer carga negativa también (Garcia et al., 2006).

También es importante mencionar que la aireación total existente en el biorreactor evito la formación de zonas anóxicas evitando el proceso de desnitrificación, por lo que únicamente se presentó la acumulación del nitrato, el cual no fue removido por la membrana, debido a lo mencionado anteriormente presentándose una concentración de nitrato en el permeado.

5.3.2.2.6. Color y Turbiedad

En el permeado del proceso MBR los valores del color determinados variaron de 1 a 15 unidades de Pt-Co, el promedio fue de 7.2 ± 4.2 unidades de Pt-Co, significando reducciones de 83% hasta 99.5% y en promedio de $93.7 \pm 5.1\%$.

Para el sistema conformado por biorreactor, sedimentador y membrana se obtuvieron los siguientes resultados: la concentración del color del efluente del sedimentador secundario fue de 20.5 a 29 unidades de Co-Pt, con un promedio de 24.6 ± 3.1 mg/L que representa de un 62.3 a 93.6 %, con un promedio de 79.8 ± 11.3 de remoción. Para el permeado la concentración fue de 3.5 a 13.5 unidades de Co-Pt, con un promedio de 8.8 ± 4.2 mg/L, lo que equivale a una remoción total de 84.2 a 98.4% y un promedio $91.8 \pm 6.6\%$.

En este parámetro se obtuvo una mayor reducción que en los otros parámetros evaluados atribuido al tamaño de las sustancias que producen el color. En general, se sabe que el color lo aportan compuestos como los ácidos húmicos, los cuales tienen pesos moleculares que

van de 12,000-80,000 g/mol (Van der Bruggen et al., 2001), un tamaño relativamente grande comparado con el poro de la membrana (< 200 g/mol).

En la literatura, para este tipo de membrana se reportan reducciones de color de $98.6 \pm 1.5\%$ empleando un influente de los residuos de una industria textil (Kurt et al., 2012); estos valores son similares a los reportados en esta tesis. Por su parte Bunani et al., (2012) reportan que para un proceso terciario se obtiene una reducción de 99.1% de color en agua residual doméstica. Finalmente, la empresa de fabricación reporta una retención del 97 al 98%. Debido a lo anterior los valores obtenidos en la experimentación están acordes con lo reportado en la literatura.

En relación al parámetro de la turbiedad, en el permeado del proceso MBR fue de 0 a 1.1 UTN, con un promedio de 0.46 ± 0.3 UTN, lo que correspondió a remociones de 82.7 a 99.5 % respectivamente, con un promedio de $94.7 \pm 5\%$.

En el proceso terciario por su parte, en el efluente biológico se tuvo una concentración de 0.55 a 3.17 UTN, con un promedio de 1.2 ± 1.0 UTN, que corresponde del 87.2 al 99.5%. Para el permeado la turbiedad final fue de 0 a 0.3 UTN, con un promedio de 0.1 ± 0.1 mg/L; esto corresponde a un 99.3 hasta un 100%, con un promedio de $99.8 \pm 0.26\%$.

Considerando lo anterior, se establece que en el proceso terciario ocurre una mayor reducción. Se debe señalar que la turbiedad, es ocasionada por la presencia de partículas suspendidas, coloides y materia orgánica de gran tamaño (>10 nm) y debido al tamaño del poro de la membrana (0.84 nm) es muy difícil que se permeen (Metcalf y Eddy, 2007 y Semião y Schäfer, 2010). Comparando con la literatura los valores obtenidos de turbiedad, Bunani et al. (2012) reportan un 62% de reducción de este parámetro mientras que Kurt et al (2012) para agua residual de una industria textil lograron reducir el $98.6 \pm 1.5\%$; por su parte Sanz (2007) reporta una remoción del 100% para agua residual proveniente de una petroquímica. Por lo que los resultados obtenidos en esta tesis fueron acordes a lo marcado en la literatura para este parámetro y si se comparan son buenos al obtener casi un 100% de remoción.

5.3.3 Micro-contaminantes orgánicos

5.3.3.1 Fase acuosa

Esta sección contiene los resultados obtenidos en las fases acuosas (efluente del sedimentador y permeado) y la remoción resultante para los micro-contaminantes orgánicos a lo largo de la operación del proceso MBR y del proceso terciario. Los valores de las concentraciones del influente y del permeado se muestran en el Anexo XI.

Los estudios establecen que los fenómenos involucrados en la remoción de micro-contaminantes orgánicos en el sistema de nanofiltración aún no son completamente entendidos, por lo tanto, es difícil predecir la eliminación de estos correctamente. Solo se reporta que la remoción de estos compuestos mediante membranas se ve afectada por la ocurrencia de: la adsorción (fenómeno dominante), las interacciones de carga entre el contaminante y el material de la membrana, y la presencia de otros componentes en solución, tales como MON u otros contaminantes, por lo que la predicción de la retención es una tarea difícil, debido a las diversas interacciones que ocurren en el proceso (Semião y Schäfer, 2009), sobretodo en estudios con agua real. Así, la remoción por nanofiltración puede tener particularidades para cada compuesto.

5.3.3.1.1 Presencia del ácido salicílico, diclofenaco e ibuprofeno en el proceso MBR

En la Figura 5.16 se presentan las remociones a lo largo de la operación del proceso MBR el ácido salicílico mantuvo una remoción promedio de $96.7 \pm 14.3\%$. Esta remoción obtenida es mayor a la obtenida por el biorreactor continuo, en la aclimatación de los lodos activados donde fue del $91.5 \pm 8.9\%$ (resultados de la sección 5.1.2).

La mayor remoción del ácido salicílico en el proceso MBR se debe a que éste comparado con el reactor biológico continuo, posee una operación unitaria de NF, es decir, hay una barrera adicional para incrementar la retención de los micro-contaminantes orgánicos (Melin et al., 2006).

En cuanto al ibuprofeno este se removió en promedio $98.7 \pm 1.5\%$ en el proceso MBR y comparando este valor con el obtenido en el proceso biológico continuo de la aclimatación de la biomasa fue de $91.8 \pm 11.8\%$ por lo que se obtuvo una remoción ligeramente mayor.

Este incremento de remoción en el MBR también se debe, como era de esperarse, a la presencia de la membrana. El rechazo de la membrana para el compuesto ibuprofeno, se debió principalmente a la exclusión de tamaño (206 g/mol), seguido de los efectos electrostáticos (por ser un compuesto iónico) y en menor grado por los efectos de la polaridad ($kow=3.97$) según Yangali-Quintanilla et al. (2009).

Finalmente para el diclofenaco se obtuvo una remoción promedio $76.1 \pm 15\%$; este valor similar que en el proceso continuo biológico (aclimatación de biomasa), ya que en este último se obtuvo un $77.7 \pm 11.5\%$, por lo que no difiere mucho el valor, a pesar del incremento de las operaciones unitarias de sedimentador secundario y nanofiltración.

Para el diclofenaco las variaciones de remoción en el MBR se debieron al método de limpieza empleado durante esos días de operación (sin limpieza para el día 6, Agua durante

30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente para el día 17; agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente para el día 23; agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente para el día 31 y agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-corriente para el día 64), es decir, la membrana empleada en esos días corresponde al grupo de membranas que tuvieron altas variaciones de PTM, lo que pudo haber ocasionado un incremento del tamaño de poro (Purkait et al., 2005), y por ende la presencia en el permeado de este compuesto.

% Remoción

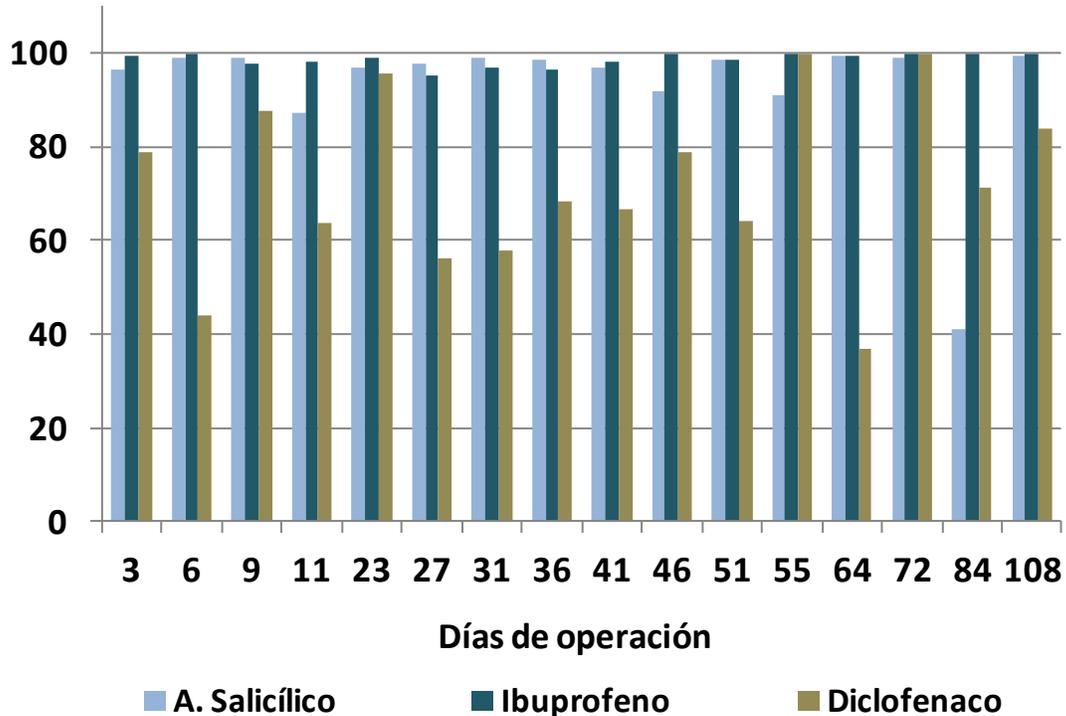


Figura 5.16 Remoción de fármacos en el MBR

5.3.3.1.2 Presencia de la estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso MBR

En la Figura 5.17 se muestran las remociones obtenidas durante la operación del MBR para la estrona, los nonilfenoles y el triclosán. Para la estrona, al igual que en el proceso biológico continuo en la aclimatación de la biomasa, no fue posible determinar en todos los casos la concentración a lo largo de la operación, pero cuando se determinó, en su mayoría las remociones obtenidas fueron del 100%, valor igual al determinado en el biorreactor continuo (100%).

Esta remoción se atribuye por completo a la sorción y lenta biodegradación de la estrona; con base en los resultados analizados en el biorreactor continuo. Para los días 9 y 72 la

remoción fue muy por debajo de lo esperado y esto se debe a la limpieza empleada, como lo ocurrido con el diclofenaco en el MBR, lo que implica que el compuesto tiende a permanecer en el licor mezclado (baja biodegradación) en la medida que la membrana no presente fisuras.

Así mismo cuando la remoción de la estrona es a través de la NF, Yangali-Quintanilla et al. (2009) reportan que ocurre una adsorción de este compuesto a la membrana por la formación de puentes de hidrógeno con la poliamida (material de la membrana), y por otra parte Semião y Schäfer (2009) también reportan que esta adsorción es posible al ser tan bajas las concentraciones de este compuesto en la alimentación, respecto a los otros contaminantes, por lo que existen los suficientes sitios disponibles para que esta se presente.

Los nonilfenoles presentaron remociones de 39 hasta el 99%, con un promedio de 93.3 ± 12.3 . La variabilidad de remoción para este tipo de compuesto a lo largo de la operación fue por la misma causa que en el caso del diclofenaco donde las mínimas remociones corresponden a las limpiezas no favorables. El valor promedio obtenido en el MBR fue mayor que para el proceso biológico continuo ($82.9 \pm 3.3\%$), tal como se esperaba por la presencia de la membrana de NF (Melin et al., 2006).

Para el triclosán, la mínima remoción se presentó en el día 46, momento en el cual la limpieza de la membrana era agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente, punto de operación en el cual se tuvo una de las membranas menos eficientes y en donde la PTM creció en niveles por encima del crítico. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtuvo una remoción del 94% al 100%, y en promedio ($96.1 \pm 9.6\%$) estos valores son mayores que para el biorreactor continuo ($95.0 \pm 3.3\%$).

Para todos los micro-contaminantes orgánicos la remoción fue mayor en el proceso MBR que para el proceso biológico tal como era de esperarse; Nghiem y Coleman (2008) han reportado que el mecanismo que predomina para este tipo de compuestos y las membranas de NF es la exclusión por tamaño, seguido de una sorción a la membrana (por su alta hidrofobicidad, $\log k_{ow}=4.76$), aunado a que en el proceso MBR se operó a PTM mayores que en el proceso terciario por lo que la remoción disminuyó (Nghiem et al., 2004).

% Remoción

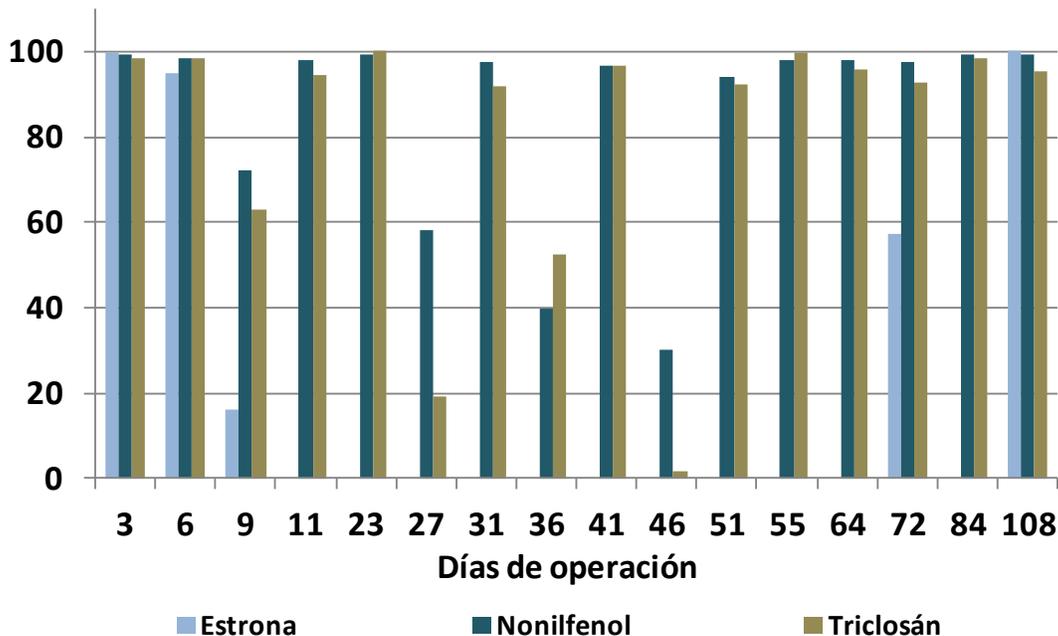


Figura 5.17 Remoción de micro-contaminantes en el proceso MBR

5.3.3.1.3 Presencia del ácido salicílico, diclofenaco e ibuprofeno en el proceso biorreactor con sedimentador y nanofiltración.

A continuación se describe la remoción obtenida a través del proceso donde se emplea la nanofiltración como tratamiento terciario. En el Anexo XII se muestran los valores de la concentración del influente, del efluente secundario y del permeado.

Mediante la Figura 5. 18 se muestra la remoción obtenido a lo largo de la operación. En la gráfica la parte inferior de la columna de tonalidad más clara representa la remoción realizada por el tratamiento biológico y la parte superior de la columna el incremento de remoción debido a la presencia de la nanofiltración, así mismo en la parte superior de la columna mediante números se muestra la remoción total.

Para el caso del ácido salicílico primera columna de cada grupo de tres columnas se debe notar que el proceso biológico continuo obtiene una mayor remoción que el proceso biológico del tren de tratamiento con membrana como proceso terciario, esta diferencia se debe a que la biomasa empleada en el proceso terciario tenía un TRC de 24 días, y que en sistema biológico continuo un TRC de 30 días. En cuanto a esto, se debe denotar que en un inicio la biomasa no degrada a los contaminantes, pero mientras ocurre un mayor tiempo de

interacción de las bacterias con el sustrato, ocurre una mayor biodegradación (Nyuk-Min y Tze-yung, 2007).

Por otra parte, el incremento de remoción obtenida en el proceso terciario comparado con el MBR se atribuye a lo siguiente: la remoción llevada a cabo por la membrana se ve influenciada por la mayor presencia de MON; que posee la capacidad de establecer interacciones hidrofóbicas que ocasionan una capa de ensuciamiento que se adhiere sobre la superficie de la membrana, y donde puede ocurrir una competencia por los sitios disponibles entre la MON y los micro-contaminantes orgánicos.

En el proceso terciario la concentración de la MON disminuye (COT en el efluente del proceso biológico para la posterior nanofiltración del proceso terciario fue de 13.55 ± 8.3 mg/L y el COT del influente para el MBR es de 100.9 ± 52.7 mg/L) y es mucho menor la MON disponible, por lo que el ácido salicílico que no se biotransformó tienen una mayor oportunidad de ser adsorbidos por la membrana y por ende una mayor retención (Semião y Schäfer, 2009; Yangali-Quintanilla et al., 2009).

Para el ibuprofeno se alcanzó una remoción promedio del $100 \pm 0\%$ debido al tratamiento biológico, a la sedimentación y a la nanofiltración. Si se comparan estos valores con los obtenidos en el proceso biológico continuo (91.8 ± 11.8) y con los del proceso MBR (98.7 ± 1.5), la remoción mayor se obtuvo por medio del proceso terciario, situación similar a la ocurrida para el ácido salicílico, debido a la misma razón, a una operación unitaria adicional, además de una menor cantidad de contaminantes en competencia por los espacios disponibles en la membrana.

Para el diclofenaco, el sistema biológico tuvo menor eficacia, ya que sólo obtiene remociones apenas por arriba del 20%, sin embargo, la membrana hace su función de retener un mayor porcentaje de este compuesto, con una remoción total mayor del 43.5%, siendo el promedio de $93.2 \pm 2.9\%$. En este caso la mayor parte de la remoción también se debe al proceso biológico del 25 al 65%, el cual es menor comparado con el obtenido en el proceso biológico continuo ($77.7 \pm 11.5\%$).

Comparando estos resultados con los valores promedio obtenidos en el proceso biológico continuo de la aclimatación de la biomasa ($77.7\% \pm 11.5$), en el proceso MBR (76.1 ± 15.0) y para el proceso terciario ($75.2 \pm 25.3\%$), la mejor remoción se obtuvo por medio del biorreactor seguido de la sedimentación y la nanofiltración. Esto se debió a que este compuesto al tener una baja sorción a la biomasa, según los resultados del análisis en el proceso continuo (sección 5.1.2.1), una alta solubilidad (50 mg/L) y un alto peso molecular (294 mg/L), no está siendo retenido por la membrana, dada su presencia en el permeado.

Respecto al peso de corte molecular de esta membrana los valores reportados son muy variados de 150 a 430 mg/L (De la Rubia et al., 2008) y el valor del diclofenaco está en el extremo alto, por lo que valores más cercanos a 300 mg/L se consideran más confiables como peso molecular de corte para la membrana NF-270.

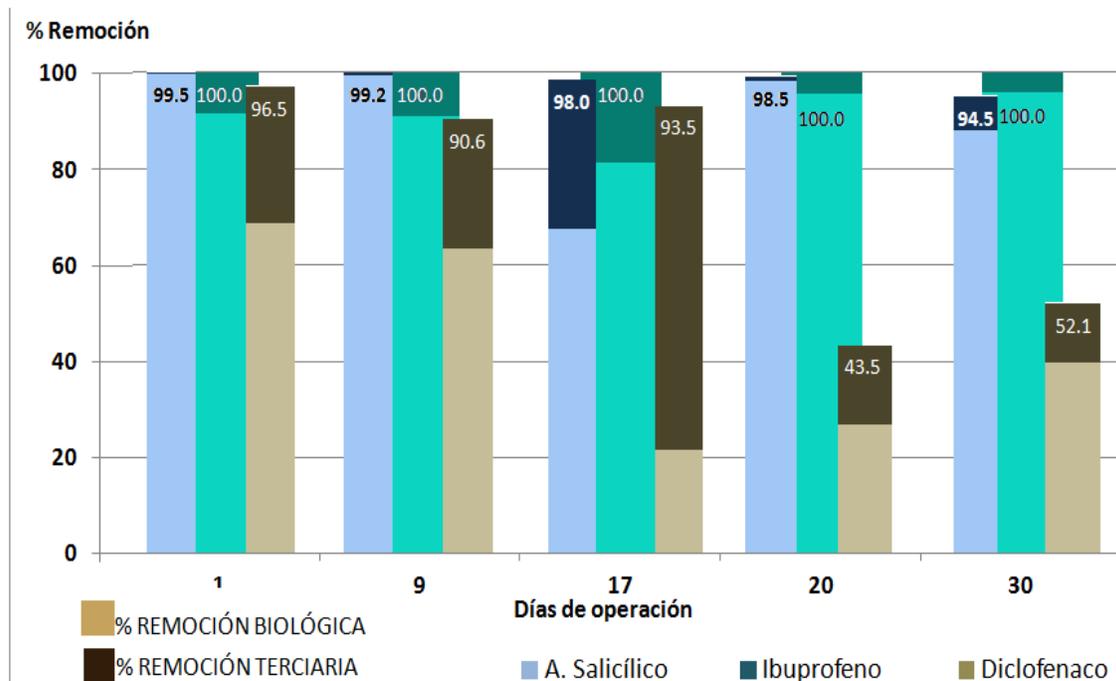


Figura 5.18 Remoción de fármacos en el proceso terciario

5.3.3.1.4 Presencia de la estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso terciario

La Figura 5.19 muestra la remoción obtenida para el proceso terciario. Esta se grafica en función de los días de operación del mismo. La estrona tuvo una remoción global del 95 al 97.2%, la cual fue incrementando al transcurrir los días. En el primer día fue menor al 10%, pero para el día 17 de operación la remoción biológica fue >82%, sin embargo, posteriormente se presentaron otras variaciones.

Para los primeros días de operación las bajas remociones que ocurren en el proceso conformado por biorreactor, sedimentador y nanofiltración corresponden a un TRC de X días. Si se compara esto con lo reportado por Clara et al. (2005) que se requieren entre 17 y 33 días para obtener altas remociones se entienden las bajas remociones obtenidas.

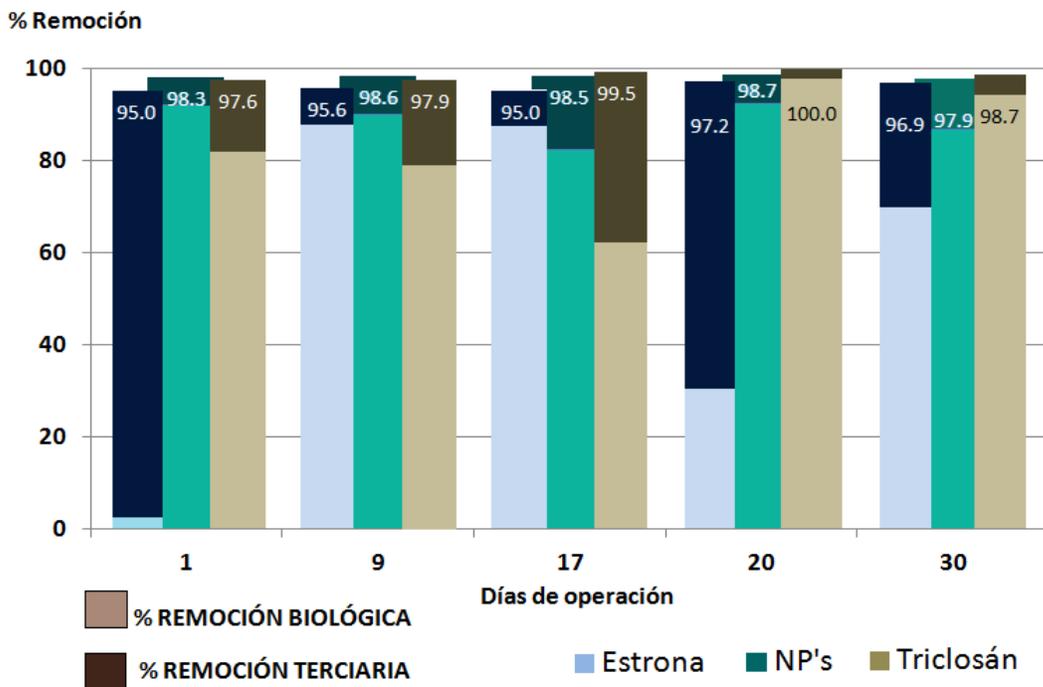


Figura 5.19 Remociones para estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso terciario

Cuando no ocurre una biodegradación total del compuesto, la membrana fungió como una barrera efectiva. Comparando las remociones promedio de estrona en el proceso terciario (95.9 ± 1.0), en el proceso biológico continuo de la aclimatación de la biomasa (100%) y en el proceso MBR (98.1 ± 2.9) la menor remoción fue para el terciario, debido a que no hubo una aclimatación previa de la biomasa. Se obtuvo una remoción mayor en el proceso MBR que en el terciario debido a la ausencia de sólidos en suspensión en este último, es decir, se sabe por los resultados previos que este compuesto tiende a la sorción en la biomasa (sección 5.1.2.2) y, dada la menor presencia de estos en el proceso terciario y que el agua a filtrar es el efluente clarificado, se pudiera estar previniendo una mayor remoción por sorción en el proceso terciario.

Para los nonilfenoles se tuvo una remoción promedio del 98.4% en el proceso terciario, donde más del 85% correspondió a una biodegradación y donde el aumento de la remoción total ocurre gracias a la NF. En este proceso la mayor parte de la remoción se le atribuye al reactor biológico lo cual se apoya con los resultados del proceso continuo del biorreactor donde se determinó que la remoción fue debido a la biodegradación (sección 5.1.2.2.1). Comparado con el proceso del biorreactor en continuo, en el cual solo se logró una remoción promedio del 82.9%, y con el MBR donde se obtuvo 93.3%, en el proceso terciario se tuvo una mayor remoción (98.4%).

Respecto al triclosán la remoción total fue del 97.6 al 100%, de la cual al menos 65% corresponde a remoción por reactor biológico. Esto concuerda con lo obtenido en el proceso biológico continuo, donde la mayor remoción del triclosán es debido a la biodegradación. Para la remoción global, donde se suma la contribución de la membrana NF, los valores obtenidos son similares a los del proceso MBR donde se obtuvo en promedio 96.1% de remoción.

Entonces si se comparan las remociones de los 3 procesos, en el proceso terciario se tuvo una mayor remoción (98.7%), seguido del MBR (96.1%) y el que menor tuvo fue el proceso biológico continuo solo (91.8%). Las mayores remociones se atribuyen a la presencia de la NF, como era de esperarse. Para los nonilfenoles y para el triclosán se obtuvo una mayor remoción en el proceso terciario y se debe a que hay una menor presencia de MON y por ende una menor competencia por los espacios disponibles en la biomasa y la membrana (Semião y Schäfer, 2009; Yangali-Quintanilla et al., 2009; Nghiem et al., 2004).

Finalmente, mediante la Tabla 4.8 se hace una comparación de la remoción para todos los compuestos, a través de lo reportado en la literatura para procesos homólogos a los estudiados en esta tesis (valores denotados con el subíndice “p”). En el proceso biológico continuo se obtuvieron valores por arriba de los reportados para el ibuprofeno, el diclofenaco, la estrona y el triclosán. En el proceso MBR donde la membrana es de NF no se tienen estudios para comparar, y en el proceso donde se emplea la NF como proceso terciario, para el ácido salicílico, el ibuprofeno, el nonilfenol y el triclosán se obtuvieron remociones mayores. El aumento de remoción en ambos procesos se pudo deber a la aclimatación previa de los lodos y en parte también al menor tamaño de poro de la membrana empleada, comparado con el típico MBR que utiliza MF y/o UF.

Tabla 5.8 Remociones comparativas de micro-contaminantes orgánicos de procesos reportados y los resultados de esta tesis

Compuesto	MF y UF (Proceso terciario)	MBR MF-UF Membrana externa	Proceso biológico continuo*	MBR NF Membrana Externa*	NF (Proceso terciario)*
Ácido Salicílico			91.5±8.9 ^p	96.7±14.3 ^p	92 ^k 97.9±2.0 ^p
Ibuprofeno	<10 ^b	99 ^e 99 ^f 85 ^g 99 ^m 97 ⁿ	91.8±11.8 ^p 82.5 ^m	98.7±1.5 ^p	99 ⁿ 10 ^a 100±0 ^p
Diclofenaco	<10 ^a <10 ^b 20 ⁿ	50 ^e 65 ^f 76 ^g 87.4 ^m	77.7±11.5 ^p 50.1 ^m 96.7 ^o	76.1±15.0 ^p	<10 ^a 93 ⁿ 93.2±2.9 ^p
Estrona	42 ^a 91 ^b 100 ⁿ		100.0±0 ^p	98.1±2.9 ^p	5 ^a 99.6 ^d 20 ^j 95.9±1.0 ^p
Nonilfenoles (NP's)	100 ⁿ	70-99 ^c 94 ⁱ	82.9±3.3 ^p 99.3 ^o	93.3±12.3 ^p	93.8 ^d 97 ^h 98.4±0.3 ^p
Triclosán	85 ^a 88 ^b 17 ⁿ		95.0±3.3 ^p 91.8 ^o	96.1±9.6 ^p	90 ^a 98.7±1.0 ^p 85 ⁿ

a) Yoon et al. (2007), b) Snyder et al. (2007); c) Wintgens et al. (2004); d) Weber et al. (2004); e) Clara et al. (2005); f) Radjenović et al. (2009); g) Clara et al. (2004); h) Kim et al. (2007); i) Wintgens et al. (2002); j) Yoon et al. (2006); k) Katsuki Kimura et al. (2003); l) Barrios (2013); m) Radjenović et al. (2007); n) Alturki et al. (2011); o) Tadkaew et al. (2011); p) esta tesis.

5.3.3.2 Biomasa y membrana

En esta sección se muestran los balances de masa para el proceso MBR y terciario, para lo cual se emplearon las ecuaciones 17, 19 y 20 (Tabla 5.9). En este balance se determinó la concentración en la membrana cuando terminó su vida útil.

Tabla 5.9 Variables para el balance de masa

Variable	Significado
C _m	Concentración del contaminante en la membrana en (ng/L).
X _a	Fracción adsorbida a la biomasa, ecuación (17)
X _b	Fracción biotransformada, ecuación (19)
X _m	Fracción en la membrana, ecuación (20)

Ecuaciones

$$X_a = \frac{C_{RB}}{C_{RS} + C_{RB}} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$X_m = \frac{C_m}{C_i} \quad \text{Ec. (19)}$$

$$X_b = 1 - X_a - X_m \quad \text{Ec. (20)}$$

5.3.3.2.1 Presencia del ácido salicílico, diclofenaco e ibuprofeno en la biomasa y en la membrana

Mediante la Figura 5.20 se muestra el porcentaje de la fracción adsorbida, el porcentaje de la fracción biotransformada y el porcentaje de la fracción contenida en la membrana a través del tiempo para los dos sistemas con NF, el sistema MBR (parte izquierda) y NF (parte derecha), los datos sólo se graficaron cuando se obtuvo la cuantificación de los micro-contaminantes en la biomasa.

Respecto al ácido salicílico en el MBR, la mayor remoción se atribuye a la biodegradación en todas las mediciones, al ocurrir una adsorción en la biomasa sólo del 0.2% para el inicio de la operación y con nula presencia en la membrana. Este porcentaje es igual al último obtenido en el proceso biológico continuo y posteriormente ya no ocurre una sorción.

Respecto al proceso terciario donde se experimentó con una biomasa sin previa aclimatación, igualmente ocurre una sorción, pero posteriormente no se detectó la presencia del compuesto en la biomasa hasta el día 30 de operación. La presencia de este compuesto en la membrana al igual que en el proceso MBR fue nula. Esto se atribuye a que la mayor parte del compuesto fue eliminado por biodegradación. Así, se establece que en los tres procesos el fenómeno que predomina para la remoción del ácido salicílico es la biodegradación.

Para el ibuprofeno en el proceso MBR, en la mayoría de los casos la biodegradación es el proceso que predomina para la remoción de este compuesto, aunque sí ocurre una sorción más importante de 48 a 49.5% que, sin embargo, se ve reducida a lo largo de la operación. En la membrana fue nula la adsorción de este compuesto.

Comparando este comportamiento con el presentado en el proceso biológico continuo donde se determinó un porcentaje de máxima adsorción de 56.5% (sección 5.5.5.2), la biodegradación fue el fenómeno que predominó en la eliminación del ibuprofeno en el proceso MBR, al ser la máxima adsorción de 49,5%, lo que se atribuye a que la biomasa en el proceso MBR tiene una mayor interacción con los compuestos, por el menor tamaño de los flóculos resultando un área de superficie mayor para la sorción (Cicek et al., 2002).

En el proceso terciario, el ibuprofeno presentó un aumento pequeño en el porcentaje de remoción por sorción pues fue del 1.2% al 7.9% hacia el final de la operación, pero no prevaleció una tendencia de aumento significativa. Su presencia en la membrana fue nula. Si se comparan los fenómenos en los tres procesos (biorreactor biológico continuo, biorreactor con nanofiltración (MBR) y biorreactor con proceso terciario de nanofiltración (PT)) la mayor remoción del ibuprofeno se lleva a cabo mediante la biodegradación.

En relación con el diclofenaco, en el proceso MBR no se detectó ni en la biomasa ni en la membrana. Por ende, su remoción se atribuye a la biodegradación en su mayoría, lo cual es acorde con lo que se reportó para el sistema biológico continuo. En el proceso terciario, sólo se detectó en la biomasa en el último día de operación. Así pues, para los tres procesos el fenómeno que predominó fue la biodegradación, reteniéndose en la membrana sólo los compuestos con una masa molecular mayor a 294 g/mol y difíciles de biodegradar.

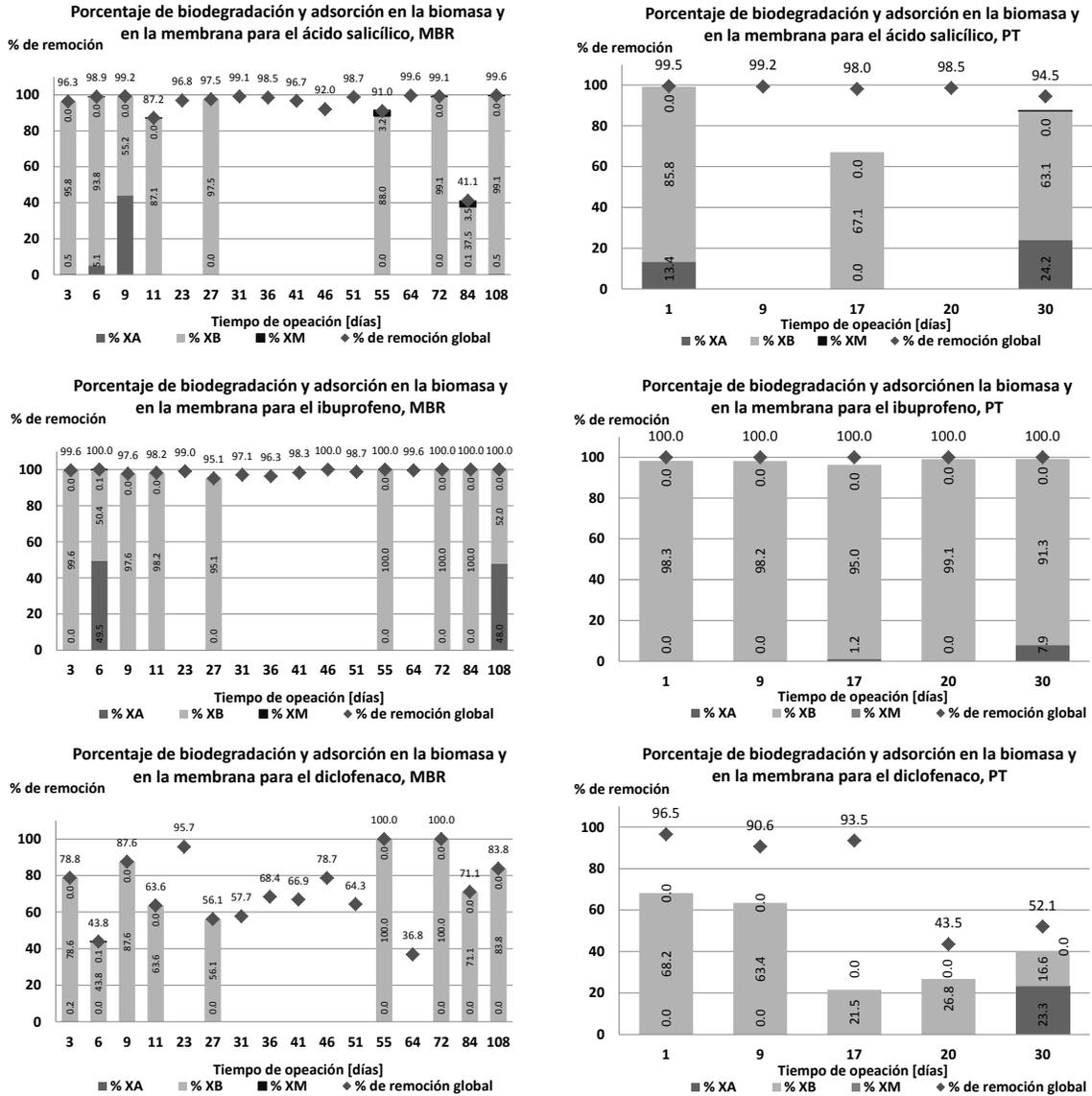


Figura 5.20 XA (adsorción), XB (biodegradación) y XM (membrana) para ácido salicílico, diclofenaco e ibuprofeno en proceso MBR y en proceso terciario (PT)

5.3.3.2.2 Presencia de la estrona, nonilfenoles y triclosán en la biomasa y en la membrana

La Figura 5.21 muestra los porcentajes de las fracciones adsorbidas a la biomasa y a la membrana y la fracción de la biodegradación para la estrona, los nonilfenoles y el triclosán a lo largo de la operación de los dos procesos: el MBR (lado izquierdo) y el terciario (que se define en las gráficas como PT, lado derecho).

En el MBR, se cuantificó la estrona en la biomasa, en un 11.3% al principio de la operación y un 6.5% al final de la operación, por lo que el mecanismo que predominó para la remoción fue la degradación, ya que este compuesto no fue detectado en la membrana. La

sorción en la membrana es descrita en la literatura como una acumulación de los micro-contaminantes sobre las “películas” formadas en la membrana, posteriormente puede ocurrir una biodegradación en la biopelícula cuyo mecanismo aún no se comprende en su totalidad (Schäfer et al., 2010). Este resultado se repitió de manera similar en el proceso terciario para la estrona.

Para los nonilfenoles se detectó en la biomasa una tendencia de disminución, pero predominando la biodegradación. Este micro-contaminante también se detectó en la membrana en los últimos días de operación de la misma (11, 55, 72 y 84), por lo que este compuesto no continúa con la biodegradación sobre la membrana, lo cual coincide con lo obtenido en el proceso biológico y reafirma la baja degradabilidad de los nonilfenoles. En el proceso terciario sólo ocurre la biodegradación y la sorción, pero no se tiene concentración en la membrana.

Por último para el triclosán, en el proceso MBR su presencia se detectó en la biomasa en diferentes proporciones; también se detectó su presencia en la membrana (5.21) pero en una cantidad menor al 25.3%. Esto puede deberse a que ocurre una sorción a la membrana, lo cual concuerda con Nghiem y Coleman (2008), que reportan esta sorción en una gran cantidad debido a la alta hidrofobicidad del triclosán ($\log k_{ow}=4.86$), aunado a una difusión de este compuesto a través la membrana. Es de notar que en el día 72 de operación hay un porcentaje de 46.6% de adsorción en membrana, la cual estuvo en contacto con el proceso durante 17 días, lo que permite asegurar que la biodegradación sobre la membrana es significativamente menor.

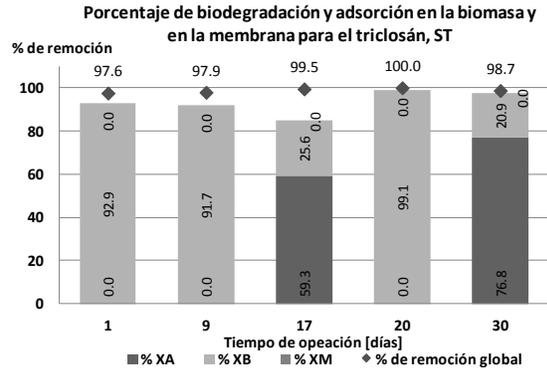
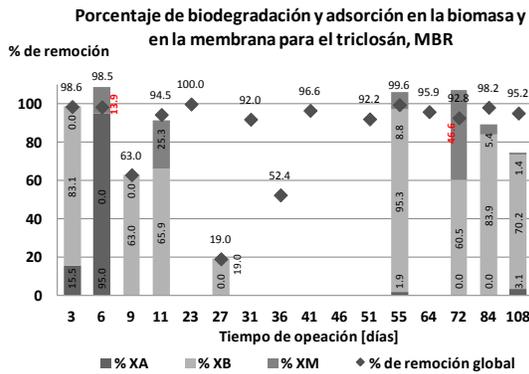
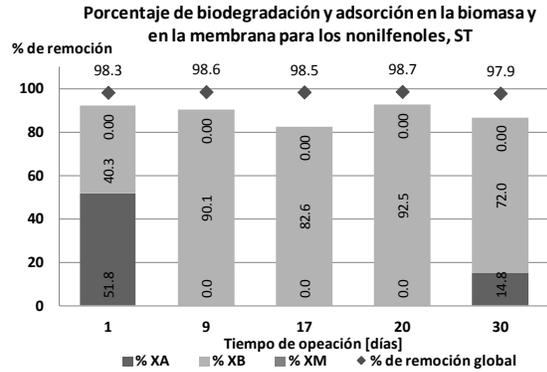
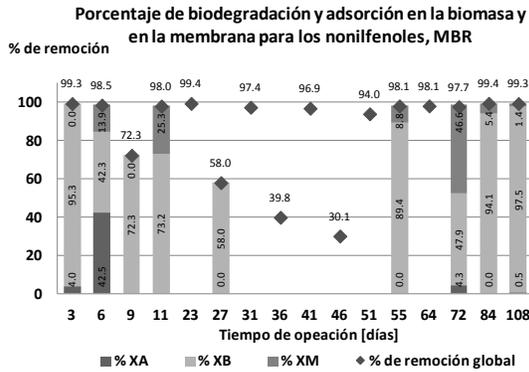
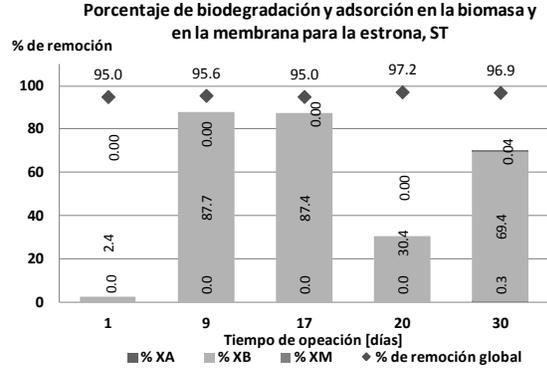
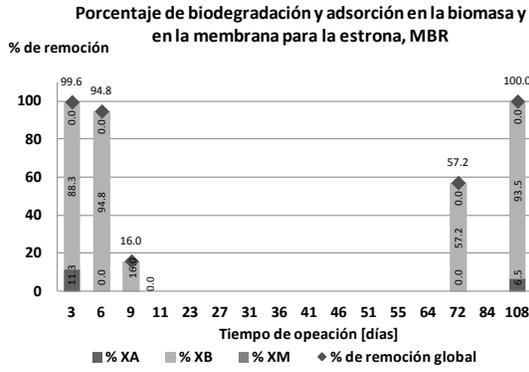


Figura 5.21 Porcentaje comparativos de adsorción en fenoles y hormona en proceso MBRy en proceso de NF como tratamiento terciario (PT)

5.3.4. Pruebas microbiológicas

Esta sección muestra los resultados del contenido de los microorganismos evaluados en tres fechas de muestreo durante la operación del proceso terciario y se discuten por los distintos grupos presentes: bacterias, bacteriófagos, protozoos y huevos de helmintos. Las bacterias evaluadas fueron: Esporas de *clostridium perfringens*, bacterias heterotróficas, *salmonella spp.*, *estreptococos fecales* y coliformes fecales (Figura 5.22).

Para la concentración de las esporas de *clostridium perfringens* en el influente fue de 8.9×10^6 UFC/100 mL, en el efluente de 1.5×10^4 UFC/100 mL y finalmente para el permeado tuvo una concentración de 3 UFC/100 mL, siendo una disminución de órdenes de magnitud y obteniéndose una remoción total de 4.8 unidades logarítmicas, se debe notar que el propósito de esta bacteria fue ser índice de reducción de protozoos parásitos (Ottoson y Stenström, 2003), aunado a que la presencia de sus esporas es un indicador de la eficiencia del tratamiento ya que son estructuras muy resistentes tanto a estos como al estrés ambiental (Grabow et al., 1978; Bisson y Cabelli, 1980).

Debido al tamaño de este microorganismo (de 2000 a 3000 nm) se esperaba la remoción total de esta bacteria, ya que la remoción en NF se basa en su exclusión por tamaño, por lo que su presencia en el permeado pudo deberse a un falla en la fabricación de la membrana o a un problema en la integridad de la misma. Se descartan problemas de operación, debido a que la membrana de NF trabajó a PTM bajas, lo que hace improbable el rompimiento de esta durante la operación.

Para las bacterias heterotróficas la concentración en el influente fue de 8.5×10^5 UFC/100 mL posterior al tratamiento biológico, y tras la sedimentación hubo una concentración de 4.6×10^3 UFC/100 mL. Finalmente en el permeado se determinó una concentración de 18 UFC/100 mL, lo que significó que en todo el proceso se alcanzó una remoción de 4.7 unidades logarítmicas. Por medio de esta bacteria se evalúa la operación unitaria de filtración (Friedler et al., 2006) y debido a su presencia en el permeado se puede atribuir que tiene un daño la membrana.

En el caso de la *salmonella spp.* en el influente tuvo una concentración de 1.895×10^5 UFC/100 mL, en el efluente de 4.6×10^3 UFC/100 mL y en el permeado no se detectó, presentando una remoción total en el sistema. El valor obtenido esta dentro de lo reportado en la literatura, que establece valores entre 4 y 7 unidades logarítmicas de remoción (Metcalf y Eddy, 2007). Se espera que la membrana pueda tener un eficiente funcionamiento para la remoción de esta bacteria.

De acuerdo con Ottoson y Stenström (2003), se determinaron *estreptococos fecales* como índice de reducción de bacterias patógenas. Estas bacterias fecales tuvieron una concentración de 4.4×10^5 UFC/100 mL en el influente, en el efluente de 6.33×10^5 UFC/100 mL, para finalmente no fueron detectadas en el permeado, resultando una remoción >7 unidades logarítmicas. El tamaño de esta bacteria oscila entre 0.2 y 10 μm , así que debido a su tamaño no se encontraron en el permeado.

Respecto a los coliformes fecales, los cuales fueron medidas como un indicador de la contaminación fecal (Ottoson y Stenström, 2003) se obtuvo una remoción >6.5 unidades logarítmicas, debido a que la concentración en el influente fue de 8.9×10^6 UFC/100 mL, 1.51×10^2 UFC/100 mL en el efluente y 3 UFC/100 mL para el permeado. Los valores son coherentes con reportados en literatura, ya que de acuerdo con Metcalf y Eddy, (2007) un sistema de Osmosis Inversa remueve de 4 hasta 7 unidades logarítmicas. La mayor parte de la remoción se atribuye a la interacción de la bacteria con la constante entrada y por el retorno de los lodos activados al biorreactor, lo que propicia una adsorción y un asentamiento en el sedimentador pero una remoción incompleta, debido a que las coliformes (Zhang y Farahbakhsh, 2007) fueron aportadas por el ensuciamiento de la membrana.

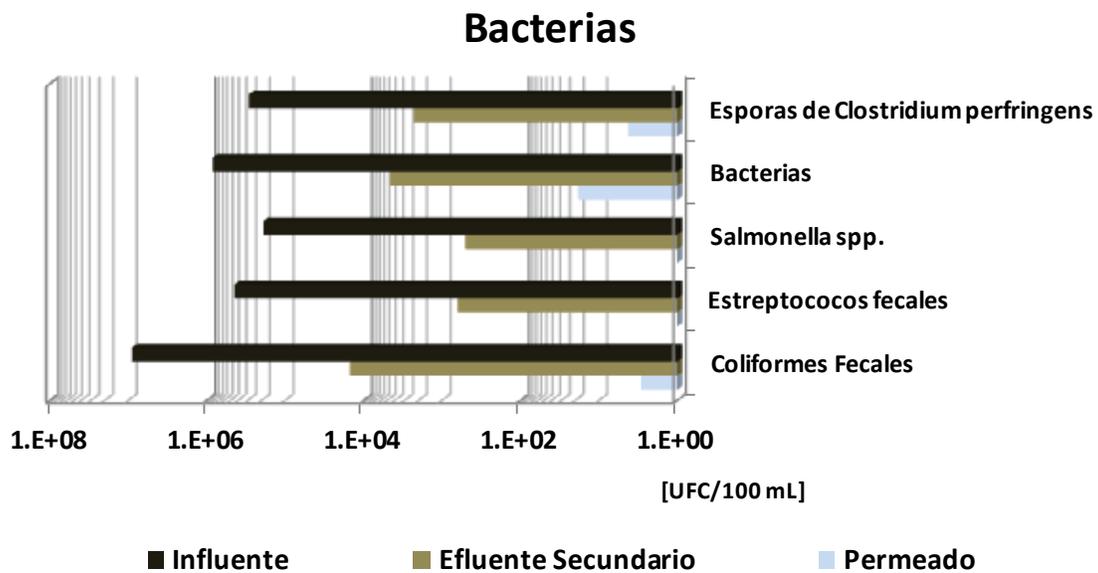


Figura 5.22 Bacterias evaluadas en el proceso terciario

Así mismo se midió el grupo de los bacteriófagos y los resultados fueron: en el influente 1×10^6 UFP/100 mL, en el efluente secundario 1×10^4 UFP/100 mL y para el permeado en 3.3 UFP/100 mL, estos valores se muestran en la Figura 5.23, con una remoción de 5.16 \log_{10} . Se midió este microorganismo como índice de reducción de rotavirus (Ottoson y

Stenström, 2003, Zhang y Farahbakhsh, 2007), con un tamaño entre 20 y 200 nm, lo que permite inferir que la membrana de NF retendrá la bacteria y el agua será filtrada.

La literatura reporta para MBR con UF y MF una remoción de 2.7 Log₁₀ (De Luca et al., 2013), y comparado con los resultados obtenidos en esta tesis con una membrana de remoción NF, sí se obtuvo una mayor remoción, sin embargo, se esperaba que no se detectara el microorganismo en el permeado. Esta remoción de bacteriófagos en los procesos de biorreactor con membrana se atribuye principalmente a la reducción de tamaño de poro provocada por la biopelícula desarrollada sobre la superficie de la membrana (De Luca et al., 2013) y esto pudo ser por particularidades de la biopelícula o la superficie de la membrana empleada.

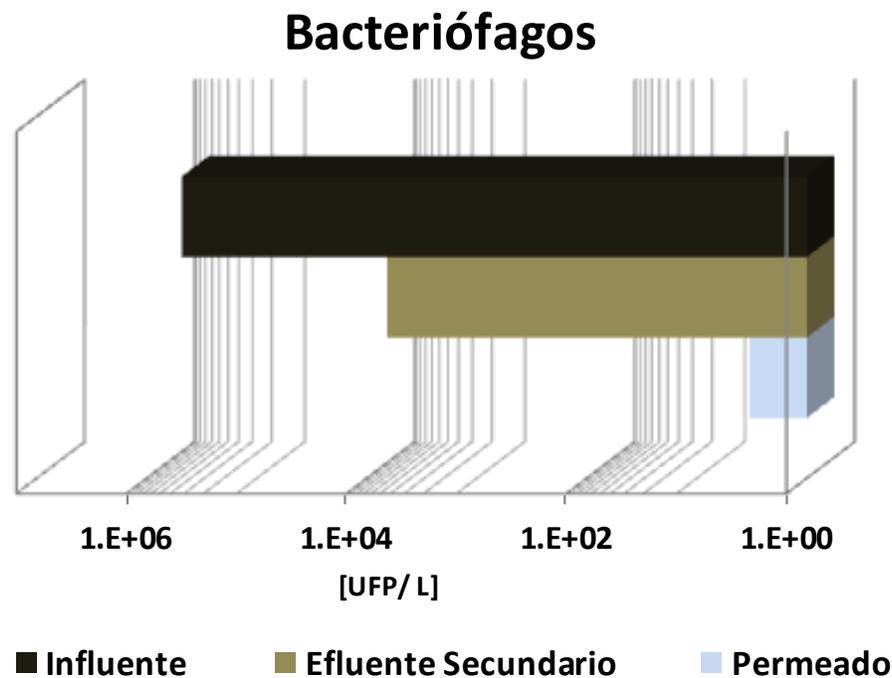


Figura 5.23 Bacteriófagos evaluados en el proceso terciario

También se midieron los protozoos, a través de la *Giardia* y *Cryptosporidium* spp. ya que son organismos celulares de importancia médica y están recomendados como buenos evaluadores de calidad de procesos de filtración a nivel internacional (Nolde, 1999).

La *Giardia* estuvo en una concentración de 103.5 Quistes/L en el influente; para el efluente de 14.3 Quistes/L y en el permeado de 1.6 Quistes/L, representando una remoción de 1.8 log₁₀.

En el caso de *Cryptosporidium* spp. se obtuvo una concentración de 64.8 Quistes/L en el influente, de 8.1 Quistes/L para el efluente y de 1.5 Quistes/L en el permeado, obteniendo una remoción de 1.6 log₁₀, valor muy bajo comparado con datos de la literatura. Metcalf y Eddy (2007), reportan para una membrana de NF una remoción de 4 a 7 log₁₀, por otro lado Ottoson et al. (2006) reportan para un MBR, donde la membrana es de MF, reportan una remoción para la giardia de 3.8 log₁₀, ambas remociones de la literatura mayor a la obtenida para este estudio, por lo que se confirma la falla en la morfología de la membrana.

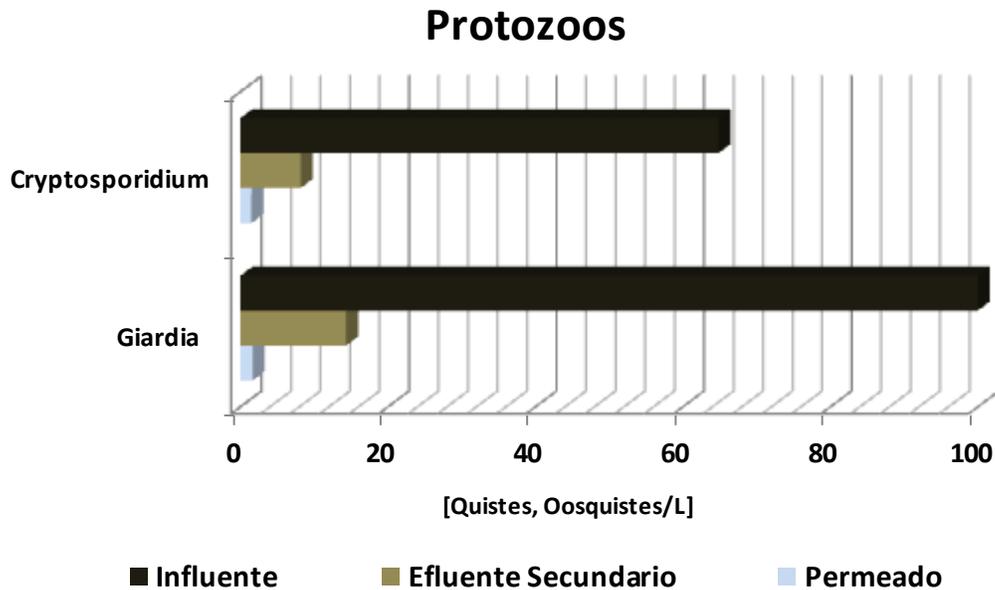


Figura 5.24 Protozoos detectados en proceso terciario

Finalmente los huevos de helmintos, empleados como indicadores de calidad de filtración (WHO, 2006), resultaron en el influente con una concentración de 3.1 HH/L, para el efluente secundario de 1.9 HH/L y para el permeado de 0.4 HH/L, lo que equivale a una remoción de 1.9 log₁₀.

Este microorganismo tiene un tamaño de 20 a 80 μm y tiene una fácil adherencia a las superficies (Semião y Schäfer, 2010; Jiménez 2007) por lo cual no debió encontrarse después de la NF, lo que indica un problema en la membrana, al igual que en otros indicadores analizados. Se esperaba la presencia nula de estos contaminantes en el permeado debido a su tamaño menor al del poro de la membrana, sin embargo, la mayoría de los microorganismos fueron detectados en el permeado por lo que la deficiencia del proceso se atribuye a fallas en la estructura de la membrana.

Huevos de Helmintos

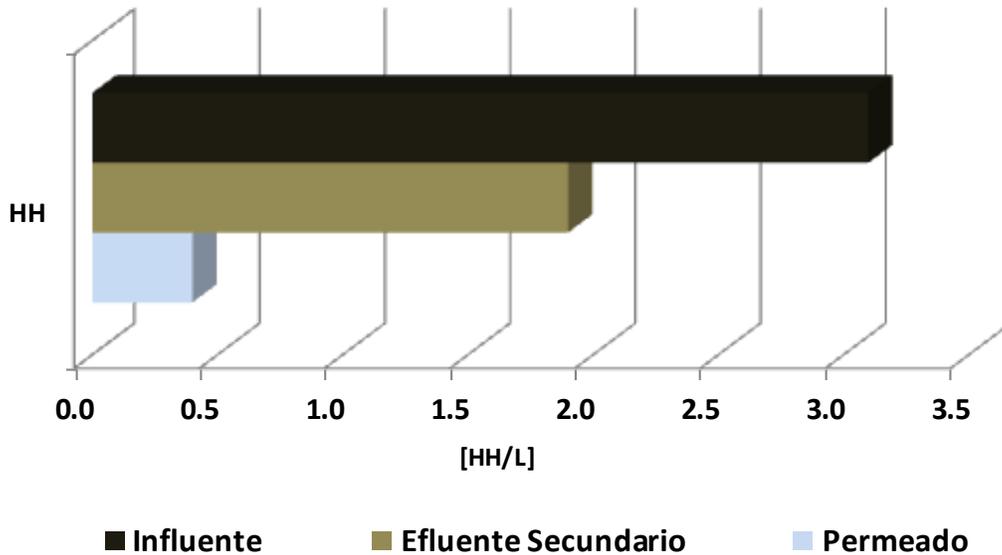


Figura 5.25 Huevos de Helmintos detectados en el proceso terciario

5.4 Calidad del permeado para la recarga del acuífero

En la Tabla 5.10 se muestra la comparación entre el permeado del proceso MBR, el permeado del tratamiento terciario y los valores que establece la NOM-014-CONAGUA-2007¹⁶ (Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada) en términos de concentración de los parámetros normados. En ambas configuraciones del proceso el ión nitrato sobrepasa el límite permisible, esto debido a que no ocurre una desnitrificación, ya que el reactor no cuenta con un espacio disponible para la zona anóxica¹⁷. El COT obtenido por MBR rebasa ambos tipos de recargas (superficial y directa). El permeado obtenido a través del proceso terciario tiene una concentración de 6.0 ± 2.6 mg/L, por lo que, este valor no rebasa el límite permisible establecido para la recarga indirecta.

Por otro lado una característica importante para su reúso es la presencia marginal de microorganismos y en ambas configuraciones se tiene presencia de estos. Por lo que no es posible emplear el agua sin otro pre-tratamiento o bien de un pos-tratamiento para que pueda ocurrir el reúso en la recarga del acuífero.

¹⁶ En la NOM-014-CONAGUA-2003 se marca que el límite máximo permisible para algunos contaminantes como turbiedad, color, nitratos entre otros se rigen por la NOM-127-SSA1-1994 Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

¹⁷ La NOM-127-SSA1-1994 propone como tratamientos para la remoción de nitratos y nitritos.- Intercambio iónico o coagulación-floculación-sedimentación-filtración; cualquiera o la combinación de ellos. Sin embargo, es preferible tener posterior a la zona de nitrificación una zona de desnitrificación.

Finalmente en la Figura 4.26 se muestra la concentración promedio en el permeado para los compuestos analizados y el límite máximo permisible reportado en la FDA que considera 1 mg/L para realizar pruebas ecológicas en el ambiente (línea (1)); el valor reportado en la NOM-014-CONAGUA-2007, denotado en la línea (2), que marca 0.3 mg/L para los fenoles¹⁸, y finalmente los valores reportados en la literatura (3) con un valor de 1000 ng/L como posibles límites máximos permisibles en agua potable (Cleuvers, 2004).

Tabla 5.10 Comparación de los resultados obtenidos con la NOM 014-CONAGUA 2007

Tipo de contaminante	Superficial / Subsuperficial	Directo	MBR NF (n=16)	P. Terciario NF (n=6)
Microorganismos Patógenos	Remoción o inactivación de microorganismos entero patógenos	Remoción o inactivación total de microorganismos entero patógenos	No determinado	Presencia
Contaminantes regulados por Norma	Límites permisibles NOM-127-SSA-1994			
Contaminantes no Regulados por Norma	COT \leq 16 mg/L	COT \leq 1mg/L	14.5 \pm 3.4	6.0 \pm 2.6
Límites permisibles NOM-127-SSA-1994				
Turbiedad [UTN]	5		0.46 \pm 0.3	0.12 \pm 0.1
Color [Pt-Co]	20		7.28 \pm 4.2	8.8 \pm 4.2
Nitratos [mg/L]	10		20.18 \pm 3.6	26.0 \pm 2.4
Nitrógeno amoniacal [mg/L]	0.50		0.11 \pm 0.3	0.02 \pm 0.03
pH	6.5-8.5		7.2 \pm 0.7	7.4 \pm 0.9
Compuestos fenólicos [mg/L]	0.001		No determinado	No determinado
Límites permisibles NOM-014-CONAGUA-2003				
Organismos coliformes Fecales	No detectable NMP/100 mL / Cero UFC/100 mL*		No determinado	Ausencia
Cryptosporidium	Ausencia o no detectable		No determinado	Presencia
Giardia lamblia	Ausencia o no detectable		No determinado	Presencia
Conteo de Bacterias Heterotróficas (HPC)	Ausencia o no detectable		No determinado	Presencia

¹⁸ Se hace referencia a los fenoles, al ser el parámetro normado más similar a los compuestos estudiados en este trabajo, además de que el triclosán es 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol y también por el nonilfenol.

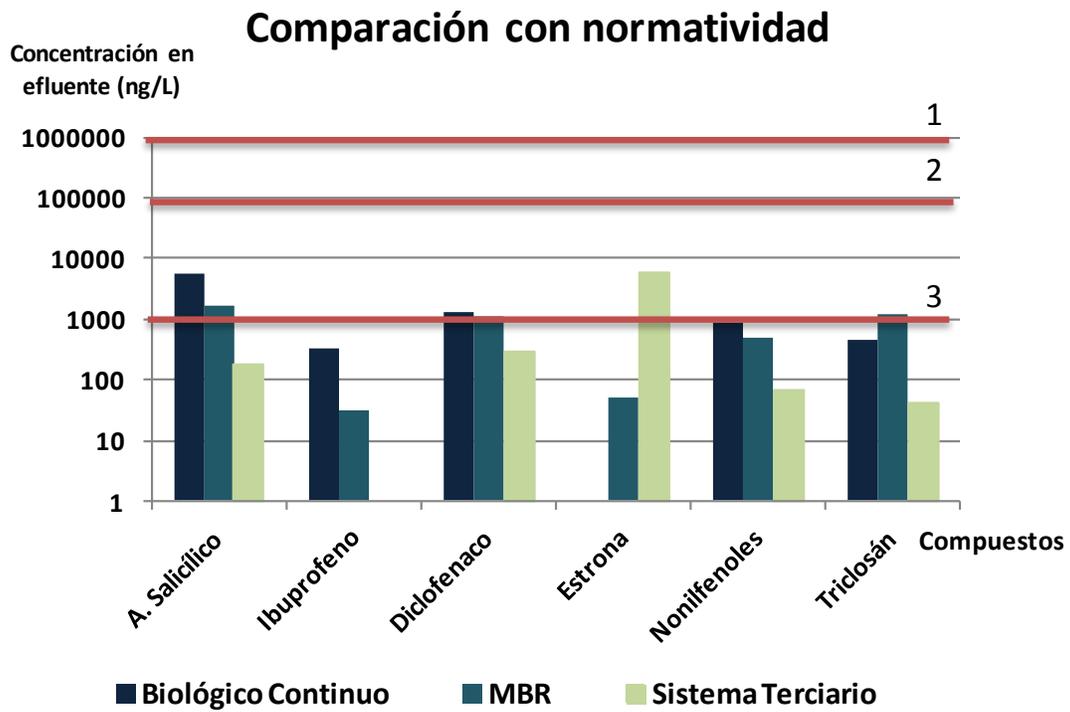


Figura 5.26 Concentración de los micro-contaminantes en el permeado para los diferentes procesos trabajados

5.5. Escalamiento del sistema

Esta experimentación sirvió para plantear el escalamiento de un proceso con NF a nivel piloto. Se consideraron los valores de flux crítico, los intervalos de flux de operación y el tiempo de vida de la membrana en ambos procesos: MBR y biorreactor con sedimentador y tratamiento terciario. Se trató aproximadamente 2 L/min a un TRH de 8 horas.

El proceso finalmente se conformó del siguiente tren de tratamiento: biorreactor aerobio, sedimentador y proceso terciario, el cual consistió en un módulo de membranas NF-270, a escala piloto, en espiral con una área de contacto de 7.6 m² con dimensiones de 4 pulgadas de diámetro por 40 de largo.

Esta operación tuvo una duración de 50 días, los cuales coincidieron con el periodo de estiaje en la ciudad e implicó que el agua residual contenía una mayor concentración de contaminantes. Los resultados reportados por Barrios (2013) muestran que el tren de tratamiento fue capaz de remover 95.2 % de COT, obteniendo un permeado con concentración de 3.4 ± 2.1 mg/L. En términos de DQO la concentración fue de 0.1 ± 3, lo que equivalía a una remoción del 99%.

6. CONCLUSIONES

Se evidenció que el uso del floculante en el biorreactor disminuye el flux permeado, por la interacción entre los enlaces de la membrana y el floculante.

Con base en lo presentado, se concluye que la aclimatación de los microorganismos en el sistema biológico es un factor determinante que favorece la biodegradación de los microcontaminantes orgánicos analizados.

Los compuestos que poseen en su estructura química grupos como hidroxilo o estructuras no sustituidas (ácido salicílico, ibuprofeno) tienen una alta factibilidad a la biodegradación; a diferencia de los compuestos que contienen grupos como el ácido carboxílico, la amina o el alquilo (diclofenaco, nonilfenoles, triclosán) que tiene menor factibilidad a la biodegradación.

La estrategia de operación establecida consistió en trabajar por debajo de las condiciones críticas, es decir operar por debajo de $27 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ y a una PTM de 3.2 bars, a condiciones sustentables de 19 a $27 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ y utilizando una limpieza constante de aire a co-corriente, lo que permitió prolongar la vida de la membrana, obteniéndose hasta 24 días de operación continua con un flux sustentable sin presentarse un ensuciamiento irreversible en el proceso MBR.

Tanto el sistema MBR como el PT tuvieron similar desempeño y pese a que el PT alcanzó a remover mayor concentración de contaminantes explicables a la menor carga orgánica suministrada a la membrana dicho resultado no fue significativo. Así, ambos procesos son igualmente factibles desde el punto de vista de la remoción de parámetros convencionales. Para el sistema MBR se logran remociones del 90.4%, 73% y 99.4% para la DQO, el COT y NH_4 , respectivamente mientras que para el sistema terciario de 96.3%, 84.5% y 99.9% para la DQO, el COT y NH_4 respectivamente.

La máxima remoción de cada micro-contaminante fue la siguiente: ácido salicílico 97.9%, diclofenaco 93.2%, ibuprofeno 100%, nonilfenoles 98.4%, triclosán 98.7%, todos estas se obtuvieron mediante el proceso terciario, y para la estrona del 98.1% durante el proceso MBR.

Con las condiciones operativas utilizadas en el sistema MBR y sistemas terciarios, se obtienen remociones mayores de los compuestos ácido salicílico, ibuprofeno, diclofenaco, estrona, nonilfenoles y triclosán comparado con las que se reportan en la literatura,.

Se estableció mediante el balance de masas que la biodegradación es el fenómeno que predomina para la remoción del ácido salicílico, el ibuprofeno y la estrona, al ser mínima la sorción, mientras que el diclofenaco, los nonilfenoles y el triclosán tiene una relevancia mayor la sorción y el remanente será removido del sistema mediante la biodegradación.

Las concentraciones de micro-contaminantes orgánicos en el permeado obtenidas por el sistema MBR y terciario de NF, están por debajo de las concentraciones consideradas para realizar una evaluación de daños al ambiente, por debajo de los valores para contaminantes orgánicos en la legislación mexicana vigente, sin embargo se rebasan las posibles concentraciones máximas propuestas para su legislación en la literatura, para el agua potable.

Al evaluar la calidad del permeado con los límites máximos permisibles de algunos contaminantes que considera la norma NOM-014-CONAGUA-2003 para recarga del acuífero, se establece que el permeado producido en las diversas configuraciones no se puede emplear de manera directa por lo que es necesario otra unidad de tratamiento como una biorreactor anaeróbico para la remoción de nitratos para lograrlo en su totalidad.

Se hace evidente la necesidad de realizar trabajos experimentales a nivel laboratorio, para establecer criterios de diseño a nivel piloto con el fin de predecir los resultados obtenidos o modificar las condiciones de operación para la remoción máxima de los contaminantes.

7. RECOMENDACIONES

Este trabajo puede ampliarse para un mayor número de compuestos, ya que los presentados aquí son un mínimo del total existente.

Se sugiere evaluar el ensuciamiento y la remoción de los micro-contaminantes orgánicos por medio de otra configuración del proceso como el biorreactor con membrana sumergible que requiere menor consumo de energía y debido a su configuración el ensuciamiento es más prolongable.

Aileen N. L y Kim A. S. (2007). A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters. *Desalination*. **212**:261-281.

Abdulhakeem A. A., Tadkaew N., McDonald J. A., Stuart J. K., William E. P. y Long. (2010). Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications *Journal of Membrane Science*. **365**:206-215.

Aga D. S. (2008). Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems. Aga D. S. Editor. CRC Press, Boca Raton, USA. 391 pp.

Al-Amoudi, A. & Lovitt, W.L. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, **303**(1-2):4-28.

Aouni A., Fersi C., Cuartas-Uribe B., Bes-Piá A., Alcaina-Miranda A. y Dhabbi M. (2011). Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes. *Chemical Engineering Journal*. **175** (15): 192-200.

APHA, AWWA Y WEF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation 20va. Edición. Washinton D. C. Estados Unidos de América.

AWWA (1998). American Water Works Association. Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana. Editores Royce. Volumen 1.

Auriol M, Filali-Meknassi Y., Tyagi R., D., Adams C. D. y Surampalli R. Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*. **41**: 525-539.

Bacchin P., Aimar P. y Field R. W. (2006). Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*. **281** (1-2): 42-69.

Barrios A. I. (2013) Escalamiento de un sistema de tratamiento de agua con membrana de nanofiltración para la remoción de micro-contaminantes orgánicos en agua residual de la Ciudad de México. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Bellona C., Marts M. y Drewes J. E. (2010). The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*. **74** (1): 44-54

Bester K. (2003). Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data. *Water Research*. **37**:3891-3896.

Bolong N., Ismail A.F., Salim M. R. y Matsuura T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. **239**: 229-246.

Bunani S., Yörükoglu E., Gökhan S., Yüksel Ü., Yüksel M.y Kabay N. (2012) Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water. *Desalination*. **35** (15): 33-36.

Carballa M. Omil F. y Lema J. M. (2007). Calculation Methods to Perform Mass Balances of Micropollutants in Sewage Treatment Plants. Application to Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs). *Environmental Science Technology* **41**:884-890.

Capodaglio G. A. y Callegari A. (2011). Application of membrane and membrane-like technologies for state-of-the-art wastewater treatment. Advanced water supply and wastewater treatment: A Road to Safer Society and Environment. Editores. Hlavinek P., Winkler I., Marsalek J., Mahrikova I. Ukraine. *Springer*. 107-120.

Cicek N. (2002). Membrane bioreactors in the treatment of wastewater generated from agricultural industries and activities. *Biosystems engineerin*. University of Manitoba, Winnipeg, MBR. **02-404**: 32 pp.

Cirja M., Ivashechkin P., Schäffer A. y Corvini P. F. X.(2008) Factors affecting the removal of organic micropollutants from waste water in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR) *Reviews in Environmental Science Bio/Technology*. **7**:61-78.

Clara M., Strenn B., Ausserleitner M. y Kreuzinger N. (2004). Comparison of the behaviour of selected Micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*. **50**:(5) 29-36.

Clara M. Strenn B., Gans O., Martínez E., Kreuzinger N. y Kroiss H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*. **39**:4797-4807.

Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. **142**:185-194.

SEMARNAT-CONAGUA. (2009). Comisión Nacional del Agua. Normas Oficiales para la recarga artificial de acuíferos sobreexplotados en el país.

CONAGUA (2011). Comisión Nacional del Agua. Identificación de reservas potenciales de agua para el medio ambiente en México. SEMARNAT. Gobierno Federal.

Cornel, P. and Krause, S., (2008). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Advanced Membrane Technology and Applications*. Editores Norman, N. L., Anthony, G. F., Winston, H. W. S. y Takeshi Matsuura. *Wiley y Sons*. Estados Unidos. Pág 217-238

Chang I., Le Clech P., Jefferson B. y Judd S. (2002). Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Engineering*, **128** (11):1018-1029.

Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., 2012. Start-up, steady state performance and kinetic evaluation of a thermophilic integrated anaerobic-aerobic bioreactor (IAAB). *Bioresource Technology*. **125**:145-157.

Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*. **159**: 1354-1362.

De la Rubia A., Rodríguez M., León V. M. y Prats D. (2008). Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra-and nanofiltration of surface water. *Water Research*. **42**:714-722.

De Gusseme, B., Pycke B., Hennebel T., MARcoen A., Vlaeminck S. E., Noppe H., Boon N. y Verstraete W. (2009). Biological removal of 17alpha-ethinylestradiol by a nitrifier enrichment culture in a membrane bioreactor. *Water Research*. **43**(9):2493-503.

De Luca G., Rossella S., Leoni E. y Zanetti F. (2013). Removal of indicator bacteriophages from municipal wastewater by a full-scale membrane bioreactor and a conventional activated sludge process: Implications to water reuse *Bioresource Technology* **129**: 526–531.

Dow, FILMTEC (2013) Cleaning and Disinfection Procedures for FILMTEC™ NF200 and NF270 Elements. Disponible en internet http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_004d/0901b8038004d1e2.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00388.pdf&fromPage=GetDoc. Fecha de consulta el 3 de febrero de 2013.

Drews A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*. **363**:1-28.

Durán-Alvarez J., Becerril-Bravo E., Castro S. V., Jiménez B. y Gibson R. (2009). The analysis of a group a acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*. **78**:1159-1166.

Ellis J.B. (2006). Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*. **144**(1):184-189.

Estrada A. E. B. (2011). Tratamiento de aguas residuales municipales con presencia de compuestos disruptores endocrinos mediante un bioproceso aerobio con membranas. Tesis de doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.

Estrada-Arriaga E. B. y Mijaylova P. (2011). Calculation methods to perform mass balance of endocrine disrupting compounds in a submerged membrane bioreactor: fate and distribution of estrogens during the biological treatment. *Water Science and Technology*. **64** (11): 2158-2168.

Espinasse B., Bacchin P., Aimar P., (2002). On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination*. **146**: 91-96.

Esparza-Soto M., Nuñez H.S., Fall C., (2011). Spectrometric characterization of effluent organic matter of a sequencing batch reactor operated at three sludge retention times. *Water Research*. **45**:6555-6563.

Fenjin J., Yiwan, Lihuian M. I., Shutao W., (2005). Trophodynamic Behavior of 4-Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylate in a Marine Aquatic Food. *Environmental Science Technology*. **39** (13):4801-7.

Fenu A., De Wilde W., Gaertner M., Weemaes M., de Gueldre G., Van De Steene B. (2012) Elaborating the membrane life concept in a full scale hollow-fibers MBR. *Journal of Membrane*. **422**: 349-354.

Friedler E., Kovalio R. y Ben-Zvi A. (2006). Comparative Study of the Microbial Quality of Greywater treated by Three On-Site Treatment Systems. *Environmental Technology*. **27**(6):653-663.

Garcia F., Ciceron D., Saboni A. y Alexandrova S. (2006) Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: Membrane choice. *Separation and Purification Technology* **52**:196–200.

Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. y Jiménez B. (2007) Determination of acid pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1169**:31-39.

Gobierno del Distrito Federal (2007) Programa de Manejo Sustentable del Agua para la Ciudad de México, Secretaría del Medio Ambiente, 67 pp.

Hai F., Tessmer K., Nguyen N. L., Kang J., Price W. E., Nghiem D. L. (2011). Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation *Journal of Membrane Science*. **383**:144-151.

Hollender J., Singer H. y Mcardell C.S. (2008). Polar organic micropollutants in the water cycle. Dangerous pollutants (Xenobiotics) in urban water cycle: Proceedings of the NATO advanced research workshop on dangerous pollutants (Xenobiotics) in urban water cycle. Editores: Hlayine P., Bocacii O., Marsalek J. y Mahrikova I. *Springer*. Czech Republic: Lednice. 343 pp.

Huiliñir C., Hernández, S., Aspé, E., Roeckel, M. (2012). Simultaneous nitrate and organic matter removal from salmon industry wastewater: the effect of C/N ratio, nitrate concentration and organic load rate on batch and continuous process. *Journal Environmental Manager*. **101**:82-91.

Ikehata K., Naeimeh J., Naghashkar y Mohamed Gamal M. (2007). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*. **28**: 353–414.

Jiménez-Cisneros B. E., (2007). Helminth ova control in wastewater and sludge for agricultural reuse in Water and Health,[Ed.W.O.K. Grabow],in Encyclopedia of Life Support Systems(EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO.

Judd S. (2008). The status of membrane bioreactor technology. *Trends in Biotechnology*. **26** (2):109-116.

Kim S. D., Cho J., Kim I. S. Vanderford B. J. y Snyder S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste water. *Water Research*. **41**: 1013-1021.

Kimura K., Hara H. y Watanabe Y. (2003). Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs) *Desalination* **178**:135-140.

Kurt E., Yuksel D. K. I., Dizge N., Chellam S., Koyuncu I. (2012). Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. *Desalination* **30**:24-32.

Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. **284**:17-53.

Liu Z., Kanjo Y., Mizutani S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of The Total Environment*. **407** (2):731–748.

Lopez A. A. (2012). Remoción comparativa de contaminantes emergentes mediante un proceso biológico continuo y discontinuo. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 188 pp.

Machatha S.G., Yalkowsky S.H. (2005). Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP®, ACDlogP and KowWin® to experimentally determined values. *International Journal of Pharmaceutics*. **294**: 185-192

Magaña L. R. (2007). Problemática del tratamiento de agua sometida a cloración y elaboración de un proceso complementario en la planta de tratamiento de aguas residuales de Cerro de la Estrella Tláhuac, México. Facultad de Química. Tesis de licenciatura.

Melin T. Jefferson B., Bixio D., Thoeye C., De Wilde W., De Koning J., Van der Graaf J. y Wintgens T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*. **187**:271-282.

Melo-Guimarães A, Torner-Morales FJ, Durán-Álvarez JC, Jiménez-Cisneros BE (2013). Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*. **67** (4):877-885.

Mukiibi M. y Feathers R. (2009). Membrane Technology: A Breakthrough in Water Treatment. *Water Conditioning & Purification*. **51** (2).

Meng F., Chae S., Drews A., Kraume M., Kraume M., Shin y Yang F. (2009) Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material *Water Research*, **43** (6):1489–1512

Metcalf & Eddy, Inc Takashi Asano T., Burton F., Leverenz H. L. Tsuchihashi R., Tchobanoglous G. (2007). *Water Reuse Issues, Technologies, and Applications* 5th edition. McGraw-Hill, New York.

Mutavdzic P.D., Babic S., Horvat J.M.A. y Kastelan-Macan M. (2007). Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. *Trends in Analytical Chemistry*. **26**(11): 1062-1075.

Neira R. F. A. (2010). Evidencia del flux crítico para la anticipación y control del ensuciamiento en membranas de nanofiltración. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Instituto de Ingeniería. UNAM. 185 pp.

Nghiem L. D., Manis A., Soldenhoff K., Schäfer A. I. (2004). Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* **242**:37-45.

Nolde, E. (1999). Greywater reuse systems for toilet flushing in multi-storey buildings - over ten years experience in Berlin. *Urban Water*. 1:275-84.

Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2007, Requisitos para la descarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. Comisión Nacional del Agua.

Nyuk-Min y Tze-yung, (2007). Measurement of the degradation capacity of activated sludge for a xenobiotic organic. *Bioresource Technology*. **98** (5): 1124-1127.

Omil F., Suárez S., Carballo M., Reif R. y Lema J.M. (2010). Criteria for Designing Sewage Treatment Plants for Enhanced Removal of Organic Micropollutants. *Environmental Pollution*. **16**(3): 283-306.

Ottoson J. y Stenström, (2003). Faecal contamination of greywater and associated microbial risks. *Water Research*. **37**:645–655.

Ottosona J., Hansen A., Björleinius B., Norder H., Stenström T. A. (2006). Removal of viruses, parasitic protozoa and microbial indicators in conventional and membrane processes in a wastewater pilot plant. *Water Research*. **40**:1449-1457.

Osorio R F., Torres R. J. C. y Sánchez B. M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes *Díaz de Santos*. España. Universidad de Granada. 204 pp.

Petrović M., Gonzalez D.S. Barceló D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*. **22**: (10) 685-693.

Puri S. y Aureli A. (2009). Atlas of Transboundary aquifers. Global maps, regional cooperation and local inventories. *UNESCO. International Hydrological Programme. Division of Water Science*. 326 pp.

Purkait M. K., Bhattacharya P. K. y Dea S. (2005). Membrane filtration of leather plant effluent: Flux decline mechanism. *Journal of Membrane Science*. **258**:85–96.

Radjenovic J., Matosic M., Mijatovic I., Petrovic M. y Barcelo D. (2007a). Membrane biorreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **5** (2): 37-101.

Radjenovic J., Petrovic M. y Barceló D. (2007b). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **387**:1365-1377.

Radjenovic J., Petrovic M. y Barceló D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*. **43**:831-841.

Rodríguez M. (2003). Fenton and UV-vis Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement. PhD thesis, University of Barcelona, Barcelona, Spain.

Rodriguez C. D., Pino N. y Peñuela G., (2011). Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification–denitrification process in a Sequencing Batch Reactor (SBR). *Bioresource Technology*. **102** (3):2316-2321.

Santos L. H.M.L.M., Araujo A.N., Fachinia A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M., (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment *Journal of Hazardous Materials*. **175**:45–95.

Schäfer, A. I., Akanyeti I., Semião A. J. C. (2011). Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*. **164** (1-2): 100-117.

Shaver D. (2011) Sources and Fate of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. A Thesis de degree of Master of Applied Science In Engineering The University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada.

Semião A. J. C. y Schäfer A. I. (2010). Xenobiotics Removal by Membrane Technology: An Overview. Chapter 17. Xenobiotics in the urban water cycle: mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies. Editors; Fatta-Kassinos D. Bester K. y Kümmere, K. Editorial *Springer Science+Business Media*. Estados Unidos. Pág 307-338.

Shon H. K., Vigneswaran S., Kandasamy y Cho J. (2008) Membrane technology for organic removal in wastewater. Detailed organic characterisation of wastewater and its Implication in wastewater technologies, In waste water treatment technologies, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) *Water and Wastewater treatment technologies*. Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK.

Siemens J., Huschek G., Siebe C. y Kaupenjohann M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research*. **42**:2124-2434.

Simon, A.; Long, D. N.; Le-Clech, P.; Khan, S. J.; Drewes, J. E. (2009). Effects of Membrane Degradation on the Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) by NF/RO Filtration Processes. *Journal Membrane Science*. **340**:16–25.

Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J. y Rodriguez-Roda I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* **250** (2): 653-659.

Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannonon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert C.E. y Yoom Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*. **202**:156-181.

Stasinakis, A.S., Kotsifa, S., Gatidou, G., Mamais, D., (2009). Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions. *Water Research*. **43**:1471-1479.

Suarez S., Lema J. M. y Omil F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*. **44** (10):3214-3224.

Tadkaew N., Hai F. I. Mc Donal JA., Khan S. J. y Nghiem L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Research*. **45** (8): 2439-2451.

Urase T., Kagawa C. y Kikuta (2005). Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination*. **178**:107-113.

US-EPA (2008) Drinking Water Contaminant Candidate List 3- Draft, EPA.

Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C. (2001). Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*. **193**: 239–248.

Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. (2002) Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. **147** (1-3): 281-288.

Verlicchi P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. **389** (3-4):416–428.

Weber S., Gallenkemper M., Melin T., Dott W. y Hollender J. (2004). Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Water Science and Technology*. **50**:(5) 9-14.

Weiss S. y Reemtsma T. (2008). Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment-A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters?. *Water Research*. **42** (14):3837-3847.

WHO. World Health Organization (2003) Editor. Aertgeerts R. y Angelakis A. State of the Art Report Health Risks in Aquifer Recharge Using Reclaimed Water.

Wintgens T., Gallenkemper M. y Melin T. (2002). Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*. **146**:387-391.

Wintgens T., Gallenkemper M. y Melin T. (2004). Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. *Water Science and Technology*. **50**:(5)1-8.

Yangali-Quintanilla, V.; Sadmani, A.; McConville, M.; Kennedy, M.; Amy, G. (2009). Rejection of Pharmaceutically Active Compounds and Endocrine Disrupting Compounds by Clean and Fouled Nanofiltration Membranes. *Water Research*. **43**:2349–2362.

Yangali-Quintanilla Q. V. A. (2010) Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse. Netherlands *Taylor & Francis*. 201 pp.

Yi-Li L-. Pen-Chi C., y Chang E. E. (2007). Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials*. **146** (1-2):20-29.

Ying G.G y Kookana R. (2007) Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environment International*. **33** (2): 199-205.

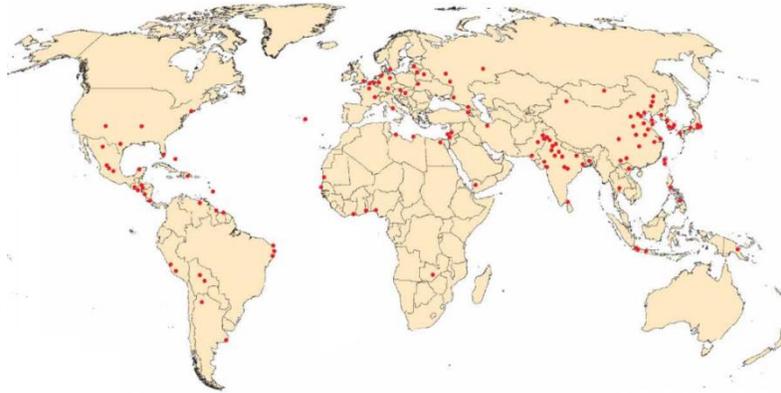
Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C. y Yoon J. (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compound pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* **270**:88-100.

Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C. y Yoon J. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*. **202**:16-23.

Zhang K. y Farahbakhsh K. (2007). Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Research* **41**:2816 – 2824

Anexo I. Ciudades suministradas por agua subterránea en el mundo y acuíferos sobreexplotados en México

El siguiente mapa muestra por medio de puntos rojos los países en donde el agua subterránea es la fuente principal del agua potable (Puri y Aureli, 2009).



En el mapa que a continuación se muestra se observan con color rojo las zonas donde hay acuíferos con sobreexplotación en México (CONAGUA, 2009).



Anexo II. Lista de micro-contaminantes orgánicos en el influente de la PTAR “Cerro de la Estrella” y en el canal Emisor Central.

Compuesto	Concentración en agua residual Cerro de la Estrella (ng/L) (López, 2012)	Reportes previos Emisor Central (ng/L) (Jiménez et al. 2008)
Ibuprofeno	2276 ± 340	3013
Ácido Salicílico	47226 ± 5200	43280
Diclofenaco	1746 ± 550	2777
Estrona	0	39
Nonilfenoles (NP’s)	8815 ± 1920	13886
Triclosán	2041 ± 143	1091

Anexo III. Cantidades agregadas de micro-contaminantes a agua residual para aclimatación.

Compuestos	Cantidad adicionada por lote de alimentación (ng/L)
Ibuprofeno	500
Ácido Salicílico	10 000
Diclofenaco	500
Estrona	100
Nonilfenoles (NP’s)	2500
Triclosán	2500

Anexo IV. Condiciones de los equipos empleados en la determinación de los micro-contaminantes

En este anexo se muestran las condiciones de operación del equipo ASE y del cromatógrafo de gases masas, ambos empleados en la determinación de los micro-contaminantes orgánicos. Después se muestran los compuestos y estándares empleados, los tiempos de retención y los iones de referencia.

Condiciones del equipo ASE (Extracción acelerada con disolventes)

Condición	Valor
Pre calentamiento	0 minutos
Temperatura	100°C
Presión	1500 psi
Calentamiento	5 minutos
Static	5 minutos
Ciclos	2 ciclos
Flush	60%

Condiciones del cromatógrafo de gases masas

Sistema integral GC-MS	Condición				
Inyector	Modo de inyección	Volumen de inyección		Temperatura del puerto	
	Splitless	1 µL		250 °C	
Horno	Rampa de temperatura				
	100 °C por 1 minuto		20°C/min		
Columna	Longitud	Grosor	Grosor fase estacionaria	Gas acarreador	Flujo de gas
	30 m	0.25 mm	0.25 µm	Helio	1 mL/min
Detector de masas	Modo	Temp. Interfase	Temp. Fuente	Temp. cuadrupolo	Energía del electrón
	SIM	250 °C	230 °C	150 °C	-70 eV

Tiempos de retención e iones.

Estándares/Compuesto	Tiempo	Iones		
Ácido clofbrico	6.95	<u>143</u>	271	243
[16H ²] bisfenol-A	8.84	<u>368</u>	386	
[4H ²]4- <i>n</i> -nonilfenol	7.5	<u>183</u>	296	
A. Salicílico				
Ibuprofeno	7.97	263	264	
Diclofenaco	11.52	<u>214</u>	<u>352</u>	354
Estrona	12.25	<u>218</u>	257	<u>342</u>
Triclosán	9.51	200	360	362
Nonilfenoles	7.40-7.75	<u>193</u>	207	<u>221</u>

Anexo V. Ficha técnica de la membrana empleada.

Product Information



DOW FILMTEC™ Membranes

DOW FILMTEC NF270-400 Nanofiltration Element

Features

The DOW FILMTEC™ NF270-400 element is a high area, high productivity element designed to remove a high percentage of TOC and THM precursors while having a medium to high salt passage; medium hardness passage.

The DOW FILMTEC NF270-400 element is an ideal element for surface and ground water applications where good organic removal is desired with partial softening in order to maintain a minimum level of hardness for organoleptic properties and preservation of distribution networks.

The high active area membrane combined with low net driving pressure of the membrane allows the removal of these compounds at low operating pressure.

Product Specifications

Product	GMID	Nominal Active Surface Area ft ² (m ²)	Product Water Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-400	148822	400 (37)	12,500 (47.3)	97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions:

2,000 mg/l MgSO₄, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C) and 15% recovery.

2. Flow rates for individual elements may vary +/-15%.

3. The above specifications are benchmark values. Please be sure to operate according to our system design guidelines.

4. The typical permeate flow for NF270-400 when tested on 500 mg/L CaCl₂, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C), and 15% recovery is 14,700 gpd with a stabilized salt rejection of 40-60%. These are not guaranteed values.

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psig (41 bar)
• Maximum Pressure Drop	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation ^a	3 - 10
• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 - 12
• Maximum Feed Flow	70 gpm (15.9 m ³ /hr)
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance ^c	<0.1 ppm
^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).	
^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010.	
^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, DOW FILMTEC recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.	

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled "Start-Up Sequence" (Form No. 609-02077) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 50 psi (3.4 bar).
- Avoid permeate-side backpressure at all times.

DOW FILMTEC™ Membranes
For more information about DOW FILMTEC membranes, call the Dow Water & Process Solutions business:
North America: 1-800-447-4369
Latin America: +55 11-5188-9222
Europe: +32 3-450-2240
Pacific: +60 3 7965 5392
Japan: +813 5460 2100
China: +86 21 3851 4988
www.dowwaterandprocess.com

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where Dow is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**



Anexo VI. Metodología para las imágenes de Microscopio Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electronic Microscopy).

Un requisito básico para la técnica de MEB es que la muestra debe estar completamente seca, por lo que es necesario una deshidratación gradual, por lo que se sumergió durante 10 minutos en diferentes soluciones de metanol: 10, 20, 50% y finalmente metanol puro 100% en dos ocasiones con una duración de 10 minutos cada una. Posteriormente la muestra es secada al punto crítico del CO₂, para lo cual se empleó una secadora al punto crítico (Tousimis Samdri-700) y finalmente se realizó el recubrimiento con oro coloidal con un ionizador de oro (Jeol JFC1100), con el propósito de que la muestra sea eléctricamente conductora. La técnica es nombrada “Observación a alto vacío”. Después la muestra es fijada al portamuestras por medio de una cinta adhesiva de carbón. Finalmente la muestra es introducida en un microscopio Electrónico de Barrido (Jeol 5410 LV, de alto y bajo vacío) y se obtiene la micrografía.

Anexo VII. Valores de concentración de influente y efluente del biorreactor biológico en lote y en continuo.

Ac. Salicílico				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	47499.00	1292.00	97.28
8 HORAS	3	71449.00	940.00	98.68
4 HORAS	7	57230.00	56755.00	0.83
4HORAS	15	26443.00	25032.00	5.34
4 HORAS	28	8643.93	5734.49	33.66
4HORAS	35	31212.93	6841.83	78.08
C1	42	119771.55	17150.14	85.68
C2	45	25312.95	6923.84	72.65
C3	49	24804.09	4022.72	83.78
C4	52	184582.44	10373.48	94.38
C5	56	82881.48	3687.95	95.55
C6	59	111142.44	3334.29	97.00
C7	63	163985.00	2623.04	98.40
C8	66	66552.43	641.01	99.04
C9	70	71511.95	1650.24	97.69

Diclofenaco				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	14693.00	6850.00	53.38
8 HORAS	3	35073.00	8264.00	76.44
4 HORAS	7	72901.00	26661.00	63.43
4HORAS	15	63566.00	30112.00	52.63
4 HORAS	28	0.00	0.00	0.00
4HORAS	35	2106.84	1161.80	44.86
C1	42	5600.60	1997.23	64.34
C2	45	3670.94	872.62	76.23
C3	49	2121.92	940.29	55.69
C4	52	6647.98	1634.44	75.41
C5	56	3461.43	370.80	89.29
C6	59	11098.86	1034.71	90.68
C7	63	14876.85	2204.21	85.18
C8	66	4127.68	676.79	83.60
C9	70	7895.48	1634.91	79.29

Ibuprofeno				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	3265.00	193.00	94.09
8 HORAS	3	4592.00	802.00	82.53
4 HORAS	7	4814.00	520.00	89.20
4HORAS	15	3573.00	924.24	74.13
4 HORAS	28	790.13	64.49	91.84
4HORAS	35	1405.70	104.17	92.59
C1	42	3269.03	72.43	97.78
C2	45	1169.57	37.37	96.81
C3	49	1112.60	487.99	56.14
C4	52	5996.44	37.63	99.37
C5	56	3784.08	97.89	97.41
C6	59	7720.42	70.88	99.08
C7	63	5508.27	26.80	99.51
C8	66	1640.31	31.87	98.06
C9	70	7895.00	2134.00	72.97

Estrona				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	0.00	0.00	
8 HORAS	3	0.00	0.00	
4 HORAS	7	1458.00	0.00	100.00
4HORAS	15	1064.00	0.00	100.00
4 HORAS	28	46255.15	39873.00	
4HORAS	35	0.00	0.00	
C1	42	0.00	0.00	
C2	45	0.00	0.00	
C3	49	0.00	0.00	
C4	52	0.00	0.00	
C5	56	0.00	0.00	
C6	59	0.00	0.00	
C7	63	2373.00	0.00	100.00
C8	66	0.00	0.00	
C9	70	763.00	0.00	100.00

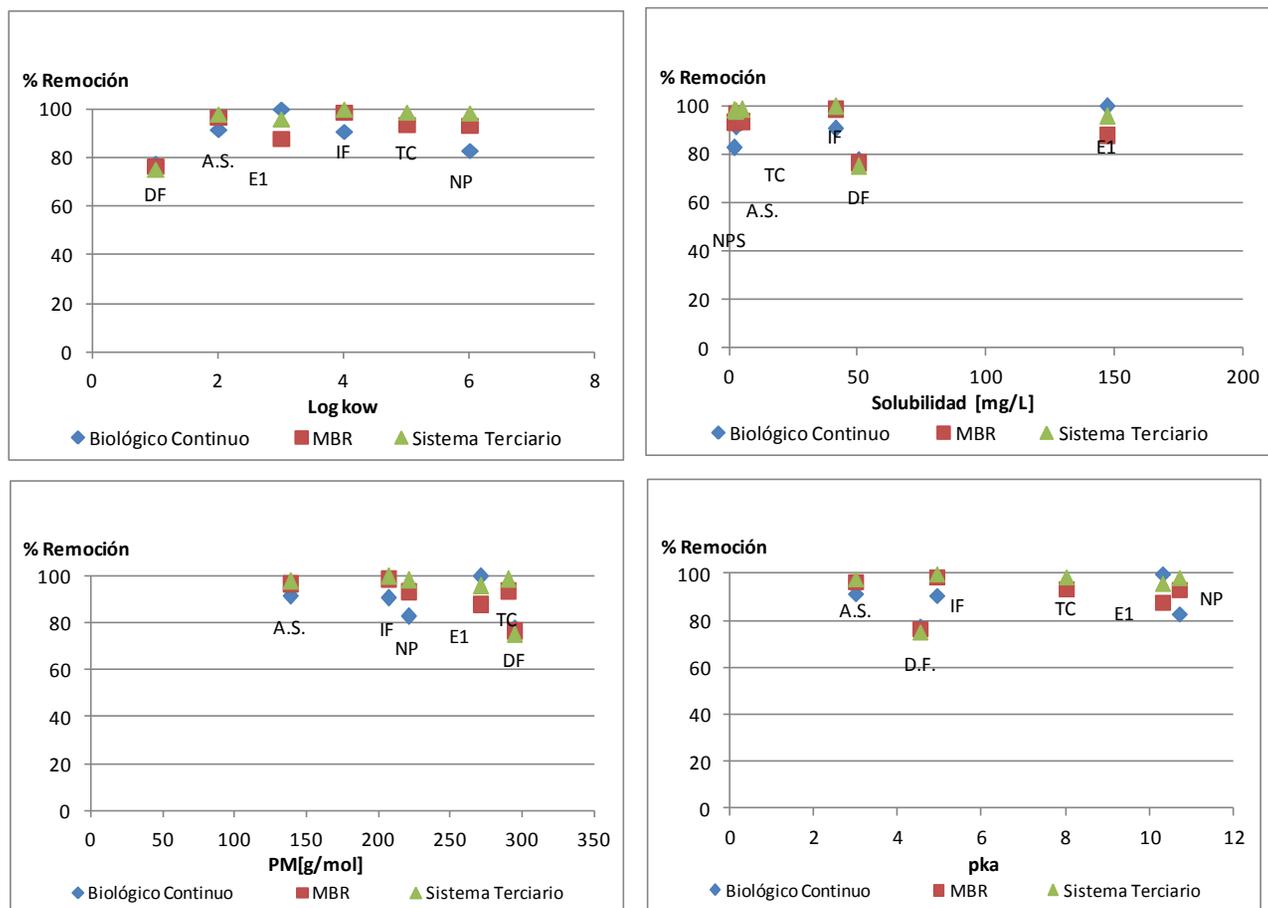
NP's				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	1134.00	769.00	32.19
8 HORAS	3	1762.00	910.00	48.35
4 HORAS	7	1036.00	558.00	46.14
4HORAS	15	1843.00	654.00	64.51
4 HORAS	28	20557.00	18611.00	9.47
4HORAS	35	2368.84	1450.89	38.75
C1	42	12494.00	1923.00	84.61
C2	45	4594.78	1099.21	76.08
C3	49	3553.65	539.84	84.81
C4	52	6054.00	940.00	84.47
C5	56	4489.58	714.87	84.08
C6	59	4075.17	501.36	87.70
C7	63	3537.72	665.80	81.18
C8	66	4198.31	822.76	80.40
C9	70	3626.47	609.37	83.20

Triclosán				
TRH	Tiempo (días)	INF. (ng/L)	EFL. (ng/L)	% REMOCIÓN
8 HORAS	0	1292.00	0.00	100.00
8 HORAS	3	4695.00	234.00	95.02
4 HORAS	7	3988.00	1544.00	61.28
4HORAS	15	5468.00	1277.00	76.65
4 HORAS	28	95273.68	60310.69	36.70
4HORAS	35	3237.74	793.98	75.48
C1	42	9285.48	843.00	90.92
C2	45	13883.22	1177.27	91.52
C3	49	11436.08	320.05	97.20
C4	52	19687.67	369.11	98.13
C5	56	12668.49	204.57	98.39
C6	59	3993.40	338.55	91.52
C7	63	7231.82	590.19	91.84
C8	66	10902.33	179.99	98.35
C9	70	8512.16	216.54	97.46

Anexo VIII. Valores de concentración en biomasa para el biorreactor biológico en lote y en continuo.

Tiempo (días)	Ac. Salicílico	Ibuprofeno	Diclofenaco	Estrona	NP's	Triclosán
15	94.69	774.37	0.00	11721.23	16848.53	6908.73
42	39.19	5141.03	501.22	1740.45	13210.56	2427.85
56	772.33	8050.48	929.72	4730.29	12358.34	2956.81
70	928.62	8989.81	1471.56	1655.28	6144.21	2068.73

Anexo IX Relación de la remoción de cada micro-contaminante orgánico con sus propiedades fisicoquímicas



*A.S. ácido salicílico; DF diclofenaco; IF ibuprofeno; TC triclosán; E1 estrona; NP nonilfenoles.

Anexo X Resultados de datos estadísticos para la relación entre valores en el permeado y la limpieza empleada

Summary of Fit

RSquare	0.497536
RSquare Adj	0.306121
Root Mean Square Error	7.185468
Mean of Response	12.93333
Observations (or Sum Wgts)	30

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	1073.6167	134.202	2.5993
Error	21	1084.2500	51.631	Prob > F
C. Total	29	2157.8667		0.0379

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Tratamiento	8	8	1073.6167	2.5993	0.0379

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	7.500000	3.5927341	7.5000
2	19.750000	3.5927341	19.7500
3	9.000000	5.0808932	9.0000
4	6.500000	3.5927341	6.5000
5	15.500000	2.9334551	15.5000
6	6.500000	3.5927341	6.5000
7	13.500000	5.0808932	13.5000
8	20.000000	5.0808932	20.0000
9	24.500000	5.0808932	24.5000

LSMeans Differences Tukey HSD

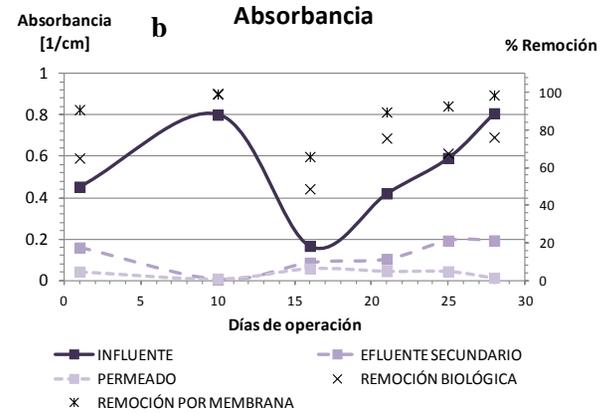
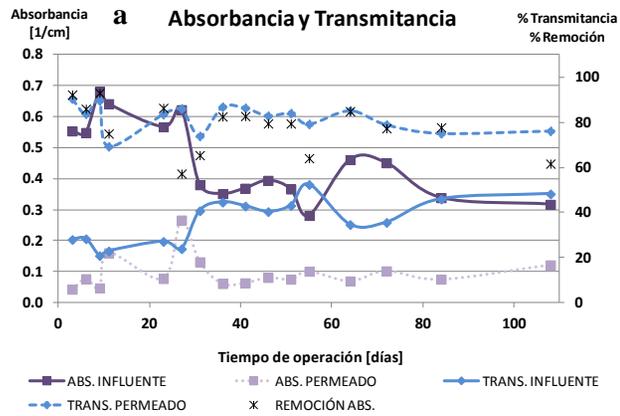
$\alpha=0.050$ Q=3.44356

Level	Least Sq Mean
9	A 24.500000
8	A 20.000000
2	A 19.750000
5	A 15.500000
7	A 13.500000
3	A 9.000000
1	A 7.500000
4	A 6.500000
6	A 6.500000

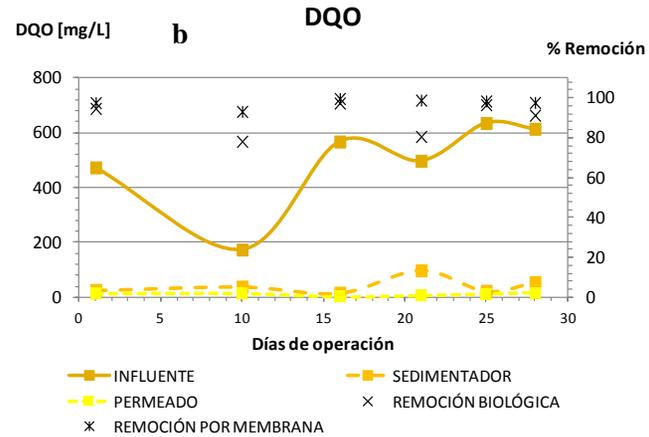
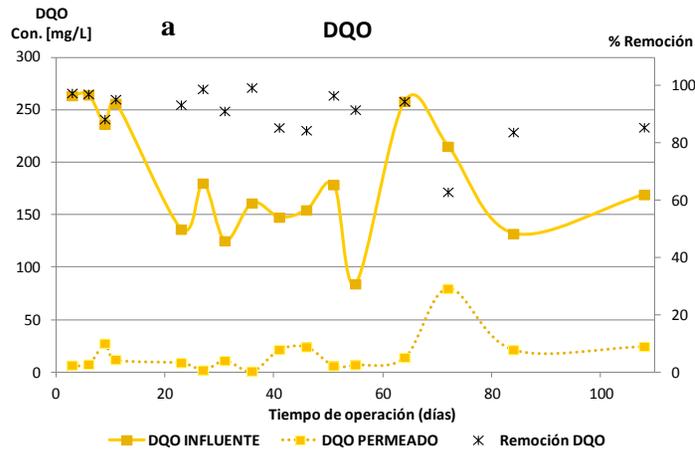
Levels not connected by same letter are significantly different.

Anexo XI. Valores fisicoquímicos obtenidos en las pruebas del sistema MBR y proceso terciario.

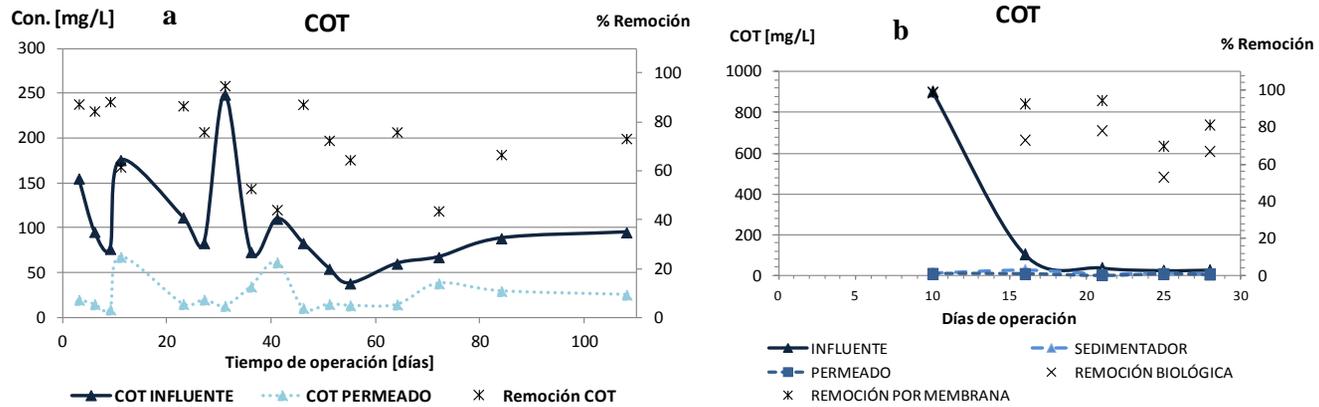
Absorbancia a 254 nm para a) MBR y b) Proceso Terciario



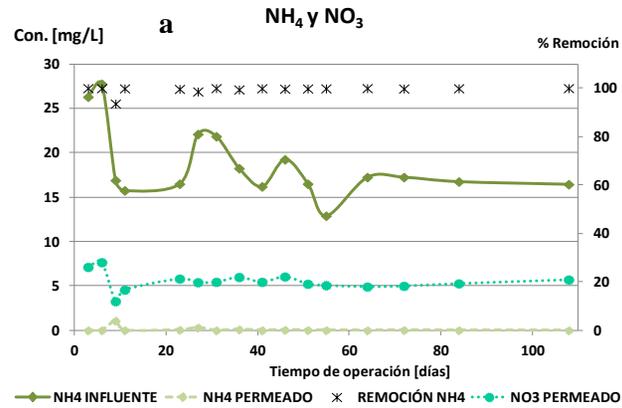
DQO para a) MBR y b) Proceso Terciario

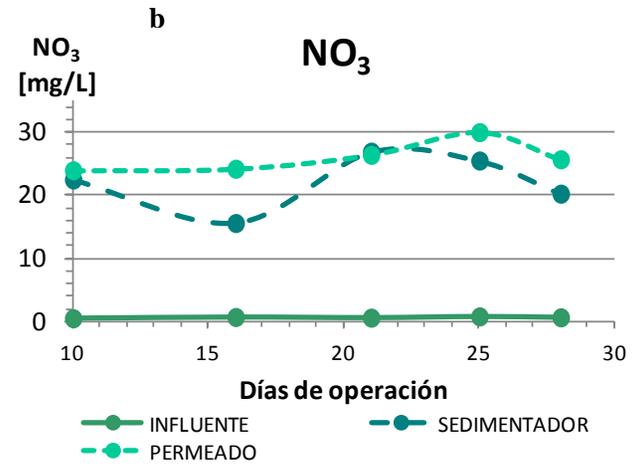
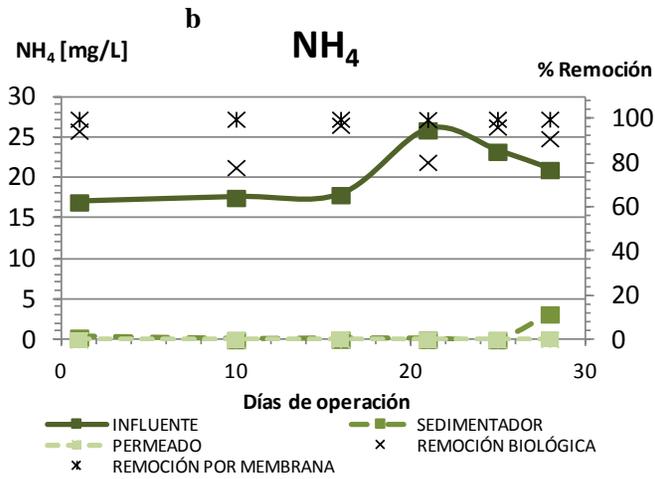


COT para a) MBR y b) Proceso Terciario

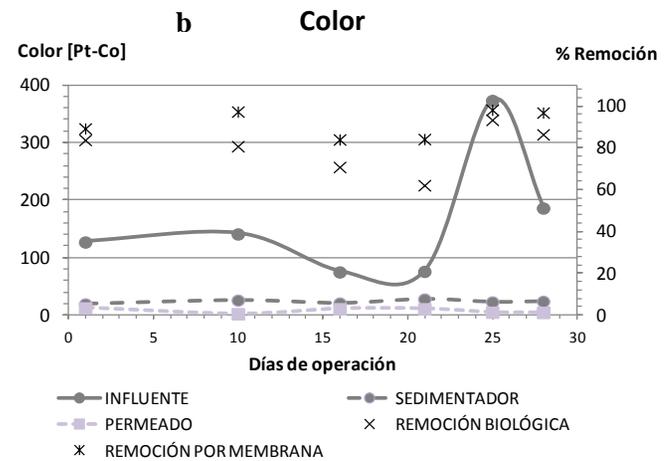
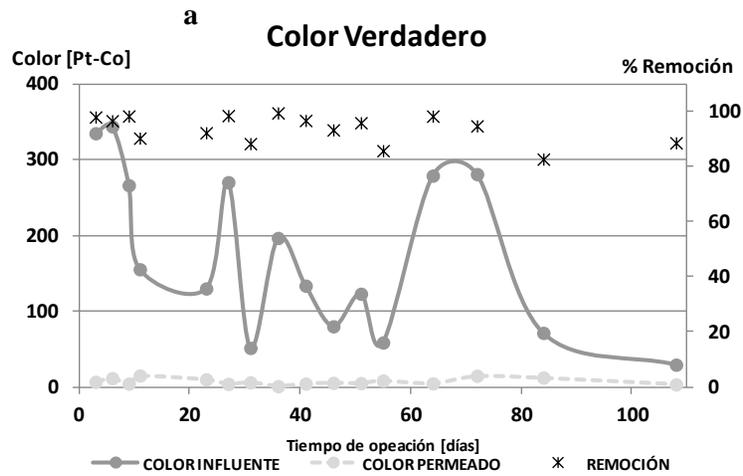


NH₄ y NO₃ para a) MBR y b) Proceso Terciario

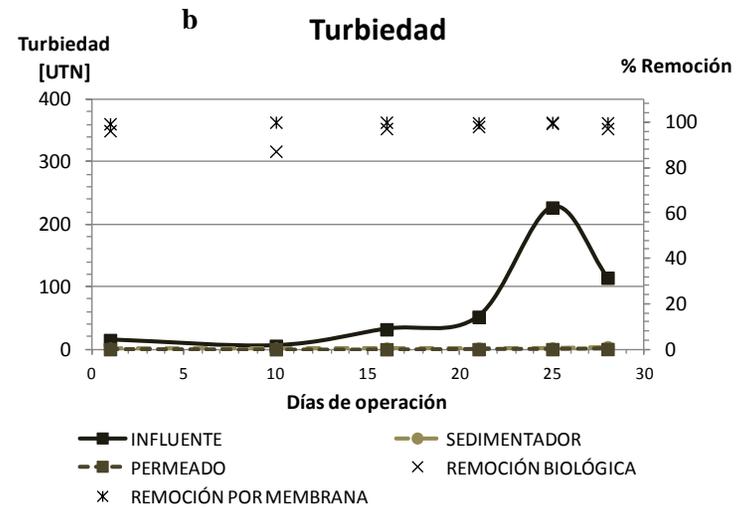
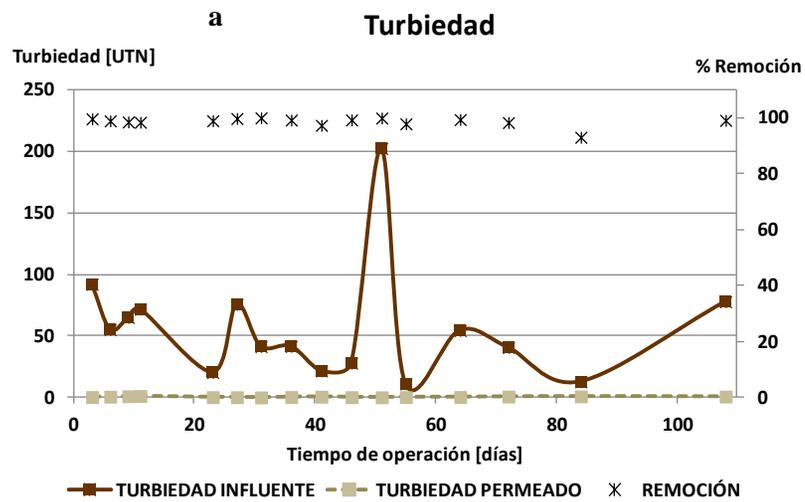




Color para a) MBR y b) Proceso Terciario



Turbiedad para a) MBR y b) Proceso Terciario



Anexo XI. Valores de concentración en el influente, la biomasa, el permeado y la membrana para el proceso MBR.

A. Salicílico										
MEMBRANA	Tiempo (días)	Influente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Biomasa (ng/g)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm ²)	Mem.Total (ng)	% Remoción
Sin limpieza	3	128898.44	1536.10	4042.37	4764.55					96.30
	6	177425.64	11173.03	186217.14	1889.06		75.60	0.73	107.60	98.94
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	94794.36	86159.43	61250.78	778.57					99.18
	11	127110.43			16325.80		472.20	4.61	679.97	87.16
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	23	5640.62			180.68					96.80
	27	70204.13			1720.95		1261.24	12.23	1803.25	97.55
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	31	2520.71			22.33					99.11
	36	32709.84			493.21					98.49
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	41	1653.30			54.61					96.70
	46	1488.40			119.15					91.99
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-	51	2732.64			35.91					98.69
	55	231.26	43.80	102.46	20.88	1086.25	128.74	1.22	179.60	90.97
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-	64	10303.55			39.84	110.02				99.61
	72	6580.08	8.82	6.50	56.02	157.40	71.33	0.71	104.80	99.15
aire a co-corriente durante 30-45 se	84	83.89			49.42	65.80	85.50	0.79	117.09	41.09
	108	6424.99	38.37	34.06	28.77	237.73	60.40	0.61	89.44	99.55

Ibuprofeno										
MEMBRANA	Tiempo (días)	Influente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Biomasa (ng/g)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm ²)	Mem.Total (ng)	% Remoción
Sin limpieza	3	2276.39	0.00	0.00	9.62					99.58
	6	2983.20	2927.70	48794.92	0.00		30.04	0.30	43.90	100.00
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	4072.09	0.00	0.00	96.17					97.64
	11	2665.77			49.19		n.d.	n.d.	0.00	98.15
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	23	3895.56			37.40					99.04
	27	3454.44			169.71					95.09
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	31	217.52			6.37		n.d.	n.d.	0.00	97.07
	36	3217.71			118.11					96.33
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	41	204.18			3.55					98.26
	46	259.16			0.00					100.00
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-	51	247.91			3.20		n.d.	n.d.	0.00	98.71
	55	181.18	0.00	0.00	0.00	26.56				100.00
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-	64	337.92			1.50	16.44				99.56
	72	318.51	0.00	0.00	0.00	13.74	n.d.	n.d.	0.00	100.00
aire a co-corriente durante 30-45 se	84	124.48			0.00	0.00	n.d.	n.d.		100.00
	108	215.02	198.09	175.82	0.00	0.00	n.d.	n.d.	0.00	100.00

MEMBRANA	Diclofenaco									
	Tiempo (días)	Influyente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Biomasa (ng/g)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm2)	Mem.Total (ng)	% Remoción
Sin limpieza	3	6516.91	1483.61	3904.25	1383.63					78.77
	6	7534.99	0.00	0.00	4232.12		0.00	0.00	0.00	43.83
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	11232.27	0.00	0.00	1392.85					87.60
	11	15076.86		0.00	5485.65		0.00	0.00	0.00	63.62
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	23	16288.14		0.00	695.39					95.73
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	27	6114.32		0.00	2682.23		0.00	0.00	0.00	56.13
	31	273.82		0.00	115.93					57.66
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	36	6149.78		0.00	1944.08					68.39
	41	214.06		0.00	70.92					66.87
	46	327.45		0.00	69.83					78.68
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-	51	280.10		0.00	99.98					64.30
	55	118.22	0.00	0.00	0.00	40.18	0.00	0.00	0.00	100.00
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a contra-	64	95.62		0.00	60.40	0.00				36.83
	72	161.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
Agua y aire a co-corriente durante 30-45 se	84	389.72		0.00	112.71	53.23	0.00	0.00	0.00	71.08
	108	464.88	0.00	0.00	75.52	107.50	0.00	0.00	0.00	83.76

MEMBRANA	Nonilfenoles								
	Tiempo (días)	Influyente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm2)	Mem.Total (ng)	
Sin limpieza	3	74759.17	9267.04	525.53					
	6	9255.65	16196.80	135.91		1191.07	183.25	27029.22	
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	13625.32	4978.31	3773.69					
	11	7543.09		149.59		3509.04	272.21	40151.33	
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-	23	6257.68		37.87					
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	27	4329.14		1819.50					
	31	5559.66		144.57		4209.00	375.34	55362.45	
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	36	363.92		218.93					
	41	4313.40		134.70					
	46	310.29		217.00					
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a	51	5192.94		313.51					
	55	4071.83	1059.47	77.67	1024.73	4130.80	58.51	8629.62	
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a	64	6955.26		131.53	865.02				
	72	4548.86	1263.59	105.81	449.80	4707.24	603.33	88991.87	
Agua y aire a co-corriente durante 30-45 se	84	14081.96		79.85	2943.23	2105.24	205.17	30262.72	
	108	22528.71	1369.43	151.67	1671.23	1917.89	94.66	13961.71	

MEMBRANA	Estrona							
	Tiempo (días)	Influyente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm2)	Mem.Total (ng)
Sin limpieza	3	93940.00	12717.79	348.00				
	6	7725.72	2832.71	402.53		0.00	0.00	0.00
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	10680.33	1729.99	8975.04				
	11	0.00		0.00		0.00	0.00	0.00
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	23	0.00		0.00				
	27	0.00		0.00				
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	31	0.00		0.00		0.00	0.00	0.00
	36	0.00		0.00				
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	41	0.00		0.00				
	46	0.00		0.00				
	51	0.00		0.00				
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente.	55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	64	0.00		0.00	0.00			
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	72	190.85	0.00	81.65	0.00	0.00	0.00	0.00
	84	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Agua y aire, permanente a co-corriente.	108	5624.63	390.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

MEMBRANA	Triclosán							
	Tiempo (días)	Influyente (ng/L)	Biomasa (ng/L)	Permeado (ng/L)	Rechazo (ng/L)	Mem. (ng/g)	Mem. (ng/cm2)	Mem.Total (ng)
Sin limpieza	3	42761.68	16384.08	578.52				
	6	1476.98	55692.70	22.55		1130.29	84.48	12460.46
Agua durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	9	3870.07	991.64	1432.72				
	11	13425.83		743.27		3482.61	578.79	85371.42
Agua y aire durante 30 minutos solo 1 vez al día a co-corriente.	23	20144.51		0.00				
	27	7150.26		5789.34				
Agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente.	31	4073.31		325.89		7260.18	1050.42	154936.94
	36	768.06		365.40				
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	41	11821.64		396.16				
	46	762.39		749.09				
	51	4818.25		377.05				
Agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente.	55	220006.90	5224.20	771.49	65703.99	7103.30	892.03	131573.82
	64	131592.25		5339.19	5975.33			0.00
Agua y aire durante 30-45 segundos, cada 2 horas a co-corriente.	72	16331.85	1831.79	1182.15	1046.88	11811.88	1617.34	238557.25
	84	17412.24		308.17	1897.51	2890.78	691.10	101937.15
Agua y aire, permanente a co-corriente.	108	10730.62	2172.33	510.80	846.09	3195.41	755.68	111462.92

Anexo XII. Valores de concentración en el influente, la biomasa, el permeado y la membrana para el proceso de biorreactor con sedimentador, biomasa y membrana

A. Salicílico									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	LODOS (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	6352.70	51.49	984.36	33.36				99.19	99.47
2	9	10250.60	130.50		77.73				98.73	99.24
3	17	13269.29	4370.76	585.30	260.39				67.06	98.04
4	20	5874.80	136.38		88.22				97.68	98.50
5	30	7862.98	1000.62	3428.51	436.06	0.71	0.64	94.22	87.27	94.45
max	30	13269.29	4370.76	3428.51	436.06	0.71	0.64	94.22	99.19	99.47
min	1	5874.80	51.49	585.30	33.36	0.71	0.64	94.22	67.06	94.45

Ibuprofeno									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	BIOMASA (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	430.31	7.45	0.00	0.00			0.00	98.27	100.00
2	9	393.37	7.08		0.00			0.00	98.20	100.00
3	17	841.76	31.54	10.68	0.00			0.00	96.25	100.00
4	20	643.17	5.85		0.00			0.00	99.09	100.00
5	30	682.15	5.55	69.93	0.00	0.00	0.00	0.00	99.19	100.00

Diclofenaco									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	LODOS (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	1330.91	423.67	0.00	45.92			0.00	68.17	96.55
2	9	1423.65	520.60		133.64			0.00	63.43	90.61
3	17	1125.81	883.30	0.00	73.53			0.00	21.54	93.47
4	20	1171.45	857.40		661.44			0.00	26.81	43.54
5	30	1129.13	678.62	823.42	541.29	0.25	0.00	0.00	39.90	52.06

NPs									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	LODOS (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	2142.24	168.13	2706.67	36.18			0.00	92.15	98.31
2	9	3712.41	366.20		52.10			0.00	90.14	98.60
3	17	3319.06	577.50	2301.56	50.12			0.00	82.60	98.49
4	20	4685.11	350.95		61.03			0.00	92.51	98.70
5	30	6840.45	900.37	3682.68	141.60	0.00	0.00	0.00	86.84	97.93

Triclosán									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	LODOS (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	2797.59	199.92	0.00	68.16			0.00	92.85	97.56
2	9	3222.54	266.64		67.17			0.00	91.73	97.92
3	17	4627.42	697.57	9087.63	24.51			0.00	84.93	99.47
4	20	4338.87	38.51		0.00			0.00	99.11	100.00
5	30	3294.12	74.13	21031.96	42.31	0.00	0.00	0.00	97.75	98.72

Estrona									Remoción global	Remoción global
Medición	Tiempo (días)	INFLUENTE (ng/L)	EFLUENTE B. (ng/L)	LODOS (ng/L)	PERMEADO (ng/L)	Membrana (ng/g)	Membrana (ng/cm ²)	Membrana total(ng)	% REMOCIÓN BIOLÓGICA	% REMOCIÓN TERCIARIA
1	1	4310.73	4205.70	0.00	215.78			0.00	2.44	94.99
2	9	38157.35	4690.57		1693.47			0.00	87.71	95.56
3	17	49872.51	6299.54	0.00	2471.68			0.00	87.37	95.04
4	20	212041.82	147590.31		5953.66			0.00	30.40	97.19
5	30	590048.08	178720.90	755.90	18275.42	1504.16	199.63	29445.17	69.71	96.90

Congreso Internacional, modalidad cartel "Photodegradation of three pharmaceutical compounds in water and soil of an agricultural district reusing raw wastewater for irrigation." Micropol and Ecohazard 2013. Zurich, Suiza.



Fate of micropollutants removal from Mexico city wastewaters: degradation and sludge adsorption in batch and continuous process



Francisco J. Torner¹, Diana González¹, Alejandro López¹, Alma Chávez² and Blanca Jiménez¹

¹Engineering Institute, National Autonomous University of Mexico, Mexico City.

²Corresponding author contact information: bjimenezc@ingen.unam.mx, phone: +52 55 5623-3675.



Introduction and Objective

Mexico City generates continuously more than 50m³/s of wastewaters with very high content of organic micropollutants (Table below). Their potential effects have become relevant on water quality assurance, and suitable process solutions are right now being studied to minimize entering such compounds in the environment. In Mexico this is specially critical for new possibilities of treatment and reuse are in motion in projects that go from direct aquifer recharging to agriculture irrigation water.

Compound	Concentration of organic micropollutants in wastewater (µg/L)
Ibuprofen	2276 ± 340
Salicylic Acid	49226 ± 5290
Gemfibrozil	253 ± 80
Naproxen	15830 ± 2500
Diclofenac	1746 ± 550
Carbamazepine	2473 ± 115
Nonylphenols (NPs)	8815 ± 1820
Triclosan	2041 ± 143
Dihylphenylphthalate (DiHP)	1232 ± 372
Bis-(2-Ethylhexyl)Phthalate (DEHP)	18780 ± 2074
Estrone	6007 ± 2539
Estradiol	1838 ± 401

Activated sludge systems have demonstrated variable removal capability, and sludge adsorption and biotransformation are not usually differentiated. And though biological removal is not usually efficient for the wide variety of compounds, such bioprocesses represent in many facilities the main operation in which these pollutants could be removed. This work assesses the activated sludge limitations to obtain a high removal rate of the main micropollutants from Mexico city wastewaters as the complement of other processes.

Methodology

Lab scale activated sludge process in batch (SBR) and continuous (CSTR) were operated to determine the sludge acclimation to organic micropollutants removal by reducing the hydraulic retention time (HRT) and to find the mechanism through which such compounds are removed. The SBR was inoculated with sludge from a wastewater treatment plant and submitted to decreasing reaction cycle times to evaluate the micropollutants removal with different HRTs (from 13 days to 4 hours of cycle time). Automated SBR had 3L of working volume and dissolved O₂, pH and temperature were controlled. Wastewater collected from the plant's influent was fed to the process. After the SBR reached 8h HRT, the same system was turned into a CSTR (Figure 1) and operated for 30 days at the same conditions. Periodic water and sludge sampling and mass balance were done to know the fate of the micropollutants for SBR and CSTR.



Figure 1. Lab scale CSTR

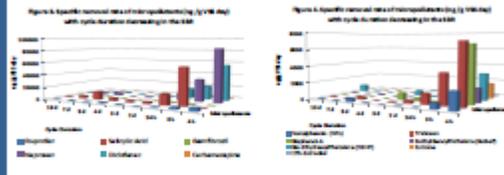
Micropollutants in water were determined with the method of organics solid-phase extraction¹ using Oasis HLB® cartridges and detected by GC-MS. Sludge samples were pre-processed using Accelerated Solvent Extraction² and then submitted to the first procedure (Figure 2).

Figure 2. Solvent Extractor HLB cartridges GC-MS

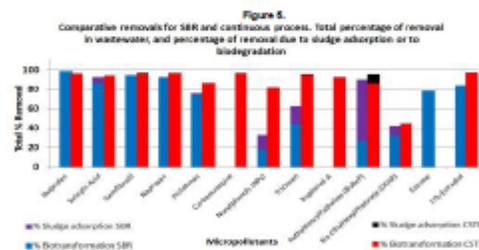


Results

The SBR went through an acclimation process that increased the specific removal rate of some compounds like diclofenac, naproxen, triclosan, bisphenol-A and nonylphenols mainly (Figures 3 and 4). DEHP was found to need large HRTs (over 3 days) to be removed above 50%. Otherwise this compound showed removal percentages below 40% for HRTs of 48h to 8h. Carbamazepine was not properly detected along the SBR experimental stage.



Acclimated sludge was used for the CSTR and better removal results were obtained except for DEHP (Figure 5). Sludge adsorption was more important for the removal of some compounds in the SBR than in the CSTR, specially for NPs, triclosan and the phthalates, however total quantity found adsorbed at the SBR sludge was usually the same, while the small quantity found at the CSTR sludge had the tendency to increase for salicylic acid, diclofenac and gemfibrozil, however, biotransformation represented more than 98% of the removal percentage of micropollutants, with very low sludge adsorption quantities if they were compared with the total amount of compounds passing through the process.



Conclusions

Biotransformation was remarkably predominant over sludge adsorption to remove the most of the micropollutants, specially when the process was CSTR. Phthalate plasticizers showed the strongest trend to adsorb, but no important accumulation along operation time was observed as for SBR as for CSTR. SBR sludge acclimation stage yielded better high removal percentages for the continuous process. DEHP needed higher HRTs than those managed at the conventional WWTPs to be removed from water.

Acknowledgements

To the Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal for sponsoring the project 0343 ICYTDF/64/2010 and CyTDF/112/2012.



Micropol & Ecohazard 2013
16-20 June, 2013
Zurich, Switzerland