



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA – MAESTRIA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA FARMACÉUTICA EN
BIORREACTORES AEROBIOS CON MEMBRANAS SUMERGIDAS CON Y SIN
PRETRATAMIENTO ANAEROBIO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. MARIBEL OCAMPO GASPAR

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR:
DR. ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. ENERO 2014



JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Dr. Alfonso Durán Moreno**
Secretario: **Dr. Iván Moreno Andrade**
Vocal: **Dr. Simón González Martínez**
1^{er}. Suplente: **Dra. Petia Mijaylova Nacheva**
2^{do}. Suplente: **Dra. Georgina Fernández Villagómez**

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA, CAMPUS MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

FIRMA



* * AGRADECIMIENTOS * *

Quiero expresar mis más infinitos agradecimientos:

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva por aceptarme bajo su dirección de ésta tesis y brindarme su apoyo incondicional, por sus valiosos conocimientos y consejos, y lo necesario para la elaboración de ésta tesis.

Al Dr. Simón González Martínez, Dr. Alfonso Durán Moreno, Dra. Georgina Fernández Villagómez y Dr. Iván Moreno Andrade por sus valiosas aportaciones y comentarios para perfeccionar esta tesis.

Al Ing. Roberto Castro Ibarra encargado del departamento de medio ambiente y asuntos regulatorios SHE (Safety, Health & Environment), Lic. Mario Ríos Saucedo y demás colaboradores por proporcionarme las aguas residuales de la industria farmacéutica para la realización de ésta investigación.

Al Ing. Ernesto Bahena Castro (encargado de la Planta Piloto del IMTA) e Ing. Juventino Balderas Castrejón por brindarme su tiempo y apoyo en el transporte de las aguas residuales de la industria al laboratorio.

A laboratorio "Planta Piloto" del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) por las facilidades otorgadas para la realización de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de la tesis.



DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico con cariño y afecto al ser más maravilloso que puede existir en la faz de la tierra; a ti madre. Por brindarme su apoyo y amor incondicional, por enseñarme a luchar y mirar hacia delante, por sus consejos, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por enseñarme a ser responsable, gracias a ti he llegado a esta meta.

A DIOS que me dio la oportunidad de vivir y regalarme una familia maravillosa, por ser mi principal guía, por darme la fuerza necesaria para salir adelante y lograr alcanzar esta meta.



Resumen

El presente trabajo estuvo enfocado al tratamiento de las aguas residuales de una industria farmacéutica de síntesis orgánica mediante biorreactores con membranas sumergidas, con y sin previo tratamiento anaerobio. La función del previo tratamiento anaerobio fue disminuir la cantidad de materia orgánica en el agua residual.

El sistema experimental de tratamiento que se empleó para este estudio fue constituido por tres biorreactores aerobios con membranas de ultrafiltración sumergidas. Las membranas fueron de tipo fibra hueca, elaboradas de polisulfona. El tratamiento anaerobio se realizó utilizando un reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés), con biomasa granular. Los tres biorreactores con membranas (BRM) se operaron durante 155 días con cargas orgánicas de $1.5\text{-}4.9 \text{ kgDQO}\cdot\text{kgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, tiempo de residencia hidráulica de 18-35 h, tiempo de retención de sólidos de 10-20 d y concentración de sólidos suspendidos volátiles alrededor de $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El reactor UASB fue operado durante 196 días con cargas orgánicas entre 3 y $30 \text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, y tiempos de residencia hidráulica entre 3 y 24 h.

El tratamiento del agua residual de la industria farmacéutica mediante degradación anaerobia en UASB no permitió obtener remociones de la DQO mayores del 26 %. La producción específica de biogás promedio fue de $0.4\pm 0.08 \text{ m}^3\cdot\text{kgDQO}_{\text{removida}}^{-1}$, menor que el valor indicado en la literatura como típico.

Los tres BRM se alimentaron con el efluente del reactor UASB durante los primeros 80 días de su operación. En una semana de operación se alcanzaron remociones de DQO mayores de 82%, posteriormente la remoción aumentó. Las remociones promedio de la DQO fueron de 94 ± 5 , 96 ± 4 y $97\pm 2\%$ aplicando cargas orgánicas de 3.0 ± 0.5 , 2.0 ± 0.2 y $1.5\pm 0.2 \text{ kgDQO}\cdot\text{kgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. En el transcurso de los días 81-155 los tres BRM se alimentaron con agua residual farmacéutica sin previo tratamiento anaerobio. La aclimatación duró 51 días y después de estabilizar el proceso se obtuvieron las siguientes remociones promedio de la DQO: 94.6 ± 0.4 , 96.4 ± 0.4 y $97.8\pm 0.4\%$ aplicando cargas orgánicas de 4.9 ± 3.1 , 2.9 ± 1.2 y $2.0\pm 0.5 \text{ kgDQO}\cdot\text{kgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. Se concluye que los biorreactores aerobios con membranas sumergidas son adecuados para el tratamiento de las aguas residuales de la industria farmacéutica de síntesis orgánica.



Abstract

The present work was focused on the treatment of wastewater from an organic synthesis pharmaceutical industry using membrane bioreactors, with and without previous anaerobic treatment. The function of the anaerobic treatment was to decrease partially the organic matter in the wastewater.

The experimental system used for this study consisted of three aerobic membranes bioreactors. Ultrafiltration hollow fiber membranes made of polysulfone were immersed in the reactors. The anaerobic treatment was performed using up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor with granular biomass.

The three membrane bioreactors (MBR) were operated for 155 days with organic loads of $1.5\text{-}4.9 \text{ kgCOD}\cdot\text{kgVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, hydraulic residence time of 18-35 h, solids retention time of 10-20 d and volatile suspended solids concentration of about $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The UASB reactor was operated for 196 days with organic loads between 3 and $30 \text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, and hydraulic residence times between 3 and 24 h.

The anaerobic treatment of the pharmaceutical wastewater using UASB reactors did not allow obtaining of COD removals higher than 26%. The average biogas specific production was $0.4 \pm 0.1 \text{ m}^3\cdot\text{kgDQO}_{\text{removed}}^{-1}$, less than the value indicated in the literature as typical.

The three MBRs were fed with the UASB effluent during the first 80 days of their operation. In a week of operation, COD removal higher than 82% was achieved, subsequently the COD removal increased. The average COD removals were 94 ± 5 , 96 ± 4 and $97\pm 2\%$ applying organic loads of 3.0 ± 0.5 , 2.0 ± 0.2 and $1.5\pm 0.2 \text{ kgCOD}\cdot\text{kgVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ respectively.

During days 81-155 the three MBRs were fed with pharmaceutical wastewater without previous anaerobic treatment. The acclimation lasted 51 days and after stabilizing the process the following average COD removals were obtained: 94.6 ± 0.4 , 96.4 ± 0.4 and $97.8\pm 0.4\%$ applying organic loads of 4.9 ± 3.1 , 2.9 ± 1.2 and $2.0\pm 0.5 \text{ kgCOD}\cdot\text{kgVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ respectively. It was concluded that the aerobic bioreactors with submerged membranes are suitable for the treatment of organic synthesis pharmaceutical wastewater.



Índice

Índice de tablas	iii
Índice de figuras	iv
Glosario de términos	v
Introducción	viii
1. Justificación y objetivos.....	1
1.1. Justificación	1
1.2. Objetivo general	2
1.2.1. Objetivos específicos.....	2
1.3. Alcances del trabajo propuesto	2
2. Marco teórico.....	3
2.1. Industria farmacéutica	3
2.1.1. Procesos de fabricación de la industria farmacéutica	3
2.1.2. Características de los efluentes	5
2.1.3. Problemática de los efluentes de la industria farmacéutica	6
2.2. Métodos y sistemas de tratamiento de los efluentes de la industria farmacéutica	11
2.2.1. Métodos de tratamiento biológicos.....	11
2.2.2. Métodos de tratamiento físico-químico	15
2.3. Biorreactores con membranas	22
2.3.1. Configuraciones de los BRM.....	24
2.3.2. Diferencias entre los tipos de configuración de los BRM.....	26
2.3.3. Ventajas de los BRM.....	27
2.4. Membranas y procesos de separación con membranas	29
2.4.1. Materiales de la membrana	32
2.4.2. Composiciones y configuraciones de la membrana.....	32
2.5. Problemática asociada a la operación de los BRM.....	34
2.5.1. Reducción de la colmatación de las membranas.....	38
2.5.2. El fenómeno del ensuciamiento de la membrana	38
2.6. Limpieza de las membranas.....	40
2.6.1. Limpieza física.....	41
2.6.2. Limpieza química.....	42
2.7. Procesos de digestión anaerobia	43
2.7.1. Reactores anaerobios	45
2.7.2. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB)	45
2.8. Cinética química	47
2.8.1. Orden de la reacción	48
2.8.2. Constante de velocidad	51
3. Metodología.....	52



3.1.	Caracterización del agua residual	52
3.2.	Tratamiento del agua residual en un reactor anaerobio UASB.....	52
3.3.	Tratamiento mediante biorreactores con membranas (BRM)	54
3.3.1.	Determinación de las presiones críticas y subcríticas.....	57
3.3.2.	Realización de pruebas abióticas.....	57
3.4.	Arranque del sistema de BRM y aclimatación de la biomasa	58
3.5.	Evaluación del desempeño de los sistemas de tratamiento	58
3.6.	Determinación de la cinética de remoción	60
4.	Resultados y discusión.....	61
4.1.	Características de las aguas residuales de la industria farmacéutica	61
4.2.	Evaluación del tratamiento anaerobio mediante un reactor UASB	65
4.2.1.	Remoción de la materia orgánica en el reactor UASB.....	66
4.2.2.	Variación del nitrógeno y fósforo total en el reactor UASB	70
4.2.3.	Variación de la temperatura, pH, alcalinidad y ácidos grasos volátiles (AGV) en el reactor UASB	71
4.2.4.	Variación de los SST en el influente y efluente del reactor UASB	75
4.2.5.	Variación y producción específica del biogás en el reactor UASB	76
4.3.	Evaluación de los biorreactores con membrana (BRM) con y sin pretratamiento anaerobio	78
4.3.1.	Pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas en los BRM	79
4.3.2.	Pruebas abióticas	82
4.3.3.	Remoción de la materia orgánica en los biorreactores con membrana (BRM)	85
4.3.4.	Variación del nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos y fosfatos en los tres BRM	90
4.3.5.	Variación de los SSV en el licor mezclado en los tres BRM	95
4.3.6.	Variación de la temperatura, pH y OD en los tres BRM.....	96
4.4.	Cinética de remoción de la materia orgánica	99
5.	Conclusiones	102
6.	Recomendaciones.....	104
	Referencias	105
	Anexo 1. Métodos de análisis para los parámetros fisicoquímicos determinados.....	117
	Anexo 2. Determinación indirecta de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV)	117
	Anexo 3. Medición del biogás con bolsas de muestreo para gas (Gas Sampling Bags)	118
	Anexo 4. Cromatogramas de los compuestos que se obtuvieron en el análisis cualitativo del agua residual farmacéutica	119



Índice de tablas

Tabla 1.1 Procesos de fabricación de la industria farmacéutica.....	5
Tabla 1.2 Desechos de los diferentes procesos de producción de la industria farmacéutica.....	6
Tabla 1.3 Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos.....	8
Tabla 1.4 Medicamentos más frecuentes detectados en las aguas residuales y sus concentraciones.....	9
Tabla 1.5 Características de los BRM comerciales.....	23
Tabla 1.6 BRM en el tratamiento de aguas residuales industriales.....	24
Tabla 1.7 Comparación entre los BRM sumergidos y los BRM con membranas externas.....	27
Tabla 1.8 Configuraciones de la membrana.....	34
Tabla 1.9 Fuentes de ensuciamiento de la membrana.....	40
Tabla 1.10 Unidades de la constante de velocidad.....	51
Tabla 3.1 Parámetros de operación del reactor UASB.....	54
Tabla 3.2 Parámetros de operación de los BRM.....	56
Tabla 3.3 Características del módulo de membranas de fibra hueca.....	56
Tabla 3.4 Programa de muestreo de los sistemas experimentales.....	59
Tabla 3.5 Métodos utilizados para la determinación de los parámetros de calidad del agua.....	60
Tabla 4.1 Características físico-químicas del agua residual de la industria farmacéutica transportada en tambos hasta el laboratorio.....	61
Tabla 4.2 Características del agua residual de la industria farmacéutica.....	63
Tabla 4.3 Características físico-químicas de las diferentes muestras del agua residual utilizadas en el estudio para la alimentación del reactor UASB.....	63
Tabla 4.4 Compuestos orgánicos volátiles en el agua residual de la industria farmacéutica.....	65
Tabla 4.5 Valores promedios de la remoción de la DQO durante las diferentes cargas orgánicas de operación del reactor UASB.....	69
Tabla 4.6 Concentraciones promedios del NT y PT en el influente y efluente del reactor UASB.....	71
Tabla 4.7 Valores promedios de la temperatura y el pH en el influente y efluente del reactor UASB.....	73
Tabla 4.8 Concentraciones promedio de la alcalinidad total y de los AGV en el reactor UASB.....	75
Tabla 4.9 Valores promedios de la remoción de la DQO de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio en un UASB.....	87
Tabla 4.10 Valores promedios de la relación alimento microorganismo en los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	88
Tabla 4.11 Valores promedios de la carga orgánica volumétrica de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	90
Tabla 4.12 Valores promedios de la remoción del nitrógeno total de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	91
Tabla 4.13 Valores promedios de la remoción del nitrógeno amoniacal de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	92
Tabla 4.14 Valores promedios de la concentración de los nitratos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	93
Tabla 4.15 Valores promedios de la concentración de los nitritos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	94
Tabla 4.16 Valores promedios de la remoción de los fosfatos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	95
Tabla 4.17 Valores promedios de la concentración de los sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.....	96
Tabla 4.18 Valores promedios de la temperatura y el pH de los tres BRM.....	97
Tabla 4.19 Valores promedios de la temperatura, del pH y del OD del licor mezclado de los tres BRM.....	99
Tabla 4.20 Constantes de velocidad de la reacción obtenidas para cada uno de los reactores.....	101



Índice de figuras

Figura 1.1 Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente.....	7
Figura 1.2 Biorreactor con membrana en configuración sumergida.....	25
Figura 1.3 Biorreactor con membrana en configuración externa.....	26
Figura 1.4 Membrana semipermeable.....	30
Figura 1.5 Principio de una operación de membrana.....	30
Figura 1.6 Descripción general de los procesos de separación con membrana.....	31
Figura 1.7 Esquema que muestra el flujo a través de la membrana: (a) FS, (b) TC o MT y (c) HF.....	34
Figura 1.8 Mecanismos de la colmatación en los biorreactores con membranas.....	36
Figura 1.9 Factores que afectan el ensuciamiento en los biorreactores con membranas.....	37
Figura 1.10 Diagrama esquemático de la conversión del flujo del carbono en el proceso de digestión anaerobia.....	44
Figura 1.11 Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente.....	47
Figura 1.12 Linealización de la concentración de orden cero.....	49
Figura 1.13 Linealización de la concentración de primer orden.....	50
Figura 1.14 Linealización de la concentración de segundo orden.....	51
Figura 3.1 Sistemas experimentales: a) Diagrama experimental del reactor UASB, b) Fotografía del reactor UASB.....	53
Figura 3.2 Sistemas experimentales: a) Diagrama de los tres BRM, b) Fotografía de los tres BRM.....	55
Figura 3.3 Módulo de membranas de fibra hueca de ultrafiltración.....	56
Figura 4.1 Variación y remoción de la DQO en el reactor UASB.....	68
Figura 4.2 Variación de la carga orgánica volumétrica en el reactor UASB.....	68
Figura 4.3 Variación de la DQO removida en el reactor UASB.....	69
Figura 4.4 Variación del nitrógeno total en el reactor UASB.....	70
Figura 4.5 Variación del fósforo total en el reactor UASB.....	71
Figura 4.6 Variación de la temperatura en el influente y efluente del reactor UASB.....	72
Figura 4.7 Variación del pH en el influente y efluente del reactor UASB.....	73
Figura 4.8 Variación de la alcalinidad total en el influente y efluente del reactor UASB.....	74
Figura 4.9 Variación de los AGV en el reactor UASB.....	75
Figura 4.10 Variación de los SST en el influente y efluente del reactor UASB.....	76
Figura 4.11 Variación de la producción de biogás en el reactor UASB.....	77
Figura 4.12 Variación de la producción específica de biogás en el reactor UASB.....	78
Figura 4.13 Comportamiento de la PTM y el flux con agua desionizada en los BRM.....	80
Figura 4.14 Comportamiento de la PTM y el flux con el efluente del reactor UASB en los BRM.....	81
Figura 4.15 Comportamiento de la PTM y el flux únicamente con biomasa en los BRM.....	82
Figura 4.16 Pruebas abióticas sin aireación y con membrana en los BRM.....	84
Figura 4.17 Pruebas abióticas con aireación y membrana en los BRM.....	84
Figura 4.18 Variación y remoción de la materia orgánica en los BRM.....	86
Figura 4.19 Variación de la relación alimento microorganismo en los BRM.....	88
Figura 4.20 Variación de la carga orgánica volumétrica en los BRM.....	89
Figura 4.21 Variación y remoción del nitrógeno total en los BRM.....	90
Figura 4.22 Variación y remoción del nitrógeno amoniacal en los BRM.....	91
Figura 4.23 Variación de los nitratos en los BRM.....	92
Figura 4.24 Variación de los nitritos en los BRM.....	93
Figura 4.25 Variación y remoción de los fosfatos en los BRM.....	94
Figura 4.26 Variación de los SSV en el licor mezclado de los tres BRM.....	96
Figura 4.27 Variación de la temperatura en el influente y permeado de los BRM.....	97
Figura 4.28 Variación del pH en el influente y permeado de los BRM.....	97
Figura 4.29 Variación de la temperatura en el licor mezclado de los BRM.....	98
Figura 4.30 Variación del pH en el licor mezclado de los BRM.....	98
Figura 4.31 Variación del OD en el licor mezclado de los BRM.....	99
Figura 4.32 Disminución de la DQO en los tres reactores.....	100
Figura 4.33 Linealización de la curva que representa la disminución de la DQO a través del tiempo.....	101



Glosario de términos

Abreviatura	Descripción
AGV	Ácidos grasos volátiles
BSA	Albúmina sérica bovina
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
BRM	Biorreactor con membrana
COV	Carga orgánica volumétrica
Q	Caudal
CA	Carbón activado
PAC	Carbón activado en polvo
GAC	Carbón activado granular
CONAGUA	Comisión nacional del agua
CDE	Compuestos disruptores endocrinos
k	Constante de velocidad
Da	Dalton
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno en cinco días
DQO	Demanda química de oxígeno
DE	Desviación estándar
PVDF	Difluoruro de polivinildieno
EDX	Dispersión de energía de rayos X
SW	Espiral
HF	Fibra hueca
UAF	Filtro anaerobio de flujo ascendente
FC	Filtro de cartucho
P	Fósforo
P-PO ₄ ³⁻	Fósforo como fosfatos



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA



PT	Fósforo total
FS	Hoja plana
API	Ingredientes activos farmacéuticos
I+D	Investigación y desarrollo
LA	Lodos activados
MF	Microfiltración
µg	Microgramos
MBI	Mineralización biológicamente inducida
MT	Multitubular
NF	Nanofiltración
ng	Nanogramos
N	Nitrógeno
N-NO ₃ ⁻	Nitrógeno como nitratos
N-NO ₂ ⁻	Nitrógeno como nitritos
N-NH ₄ ⁺	Nitrógeno del nitrógeno amoniacal
NT	Nitrógeno total
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
OI	Osmosis inversa
OD	Oxígeno disuelto
Flocs	Partículas floculadas
MWCO	Peso molecular de corte
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PE	Polietileno
PES	Polietilsulfona
PP	Polipropileno
PS	Polisulfona
pH	Potencial de hidrógeno



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA



PTM	Presión transmembrana
POA	Procesos de oxidación avanzada
PMS	Productos microbianos solubles
Prom	Promedio
SBR	Reactores en lotes secuenciales
F/M	Relación sustrato-microorganismos
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
SDT	Sólidos disueltos totales
SST	Sólidos suspendidos totales
SSTLM	Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado
X	Sólidos suspendidos volátiles
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles en el licor mezclado
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
SPE	Sustancias poliméricas extracelulares
T	Temperatura
TRS	Tiempo de retención de sólidos
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
THM	Trihalometanos
CT	Tubo capilar
UF	Ultrafiltración
UV	Ultravioleta
v	Velocidad
V	Volumen



Introducción

En lo que se refiere a los usos del agua, el volumen concesionado a diciembre de 2006, sin incluir la generación de energía hidroeléctrica, era de 77,321 millones de metros cúbicos. De este volumen, el 77% corresponde al uso agrícola, 14% al público y 9% a las industrias que obtienen agua de ríos y acuíferos. Las bajas eficiencias en el uso del agua, aunadas al incesante crecimiento poblacional y a la poca disponibilidad de agua, han ocasionado que el agua de los ríos y lagos sean insuficientes en algunas zonas, que las fuentes de abastecimiento subterráneas estén sobreexplotadas y que la calidad natural del agua se haya deteriorado, debido a las descargas de las aguas residuales domésticas, industriales y agropecuarias (SEMARNAT, 2008).

La Industria farmacéutica no es la excepción, miles de moléculas activas diferentes se usan actualmente en el mundo para combatir o prevenir enfermedades y cientos de nuevos productos se sintetizan cada año para reemplazar otros ya obsoletos (Zuccato et al., 2005). En los últimos 15 años diferentes reportes demuestran que los fármacos representan una nueva clase de contaminantes del medio ambiente. Estos productos incluyen antibióticos, hormonas, analgésicos y antihistamínicos.

La contaminación proviene no sólo de las descargas farmacéuticas, sino que proviene también de la disposición inadecuada de los desechos de estos productos y de las excreciones, donde una parte importante del fármaco es eliminado del cuerpo sin metabolizarse (Boxall, 2003). Durante el tratamiento en las plantas de tratamiento de aguas residuales, estos se mantienen parcialmente en el lodo o metabolizan a una forma más hidrofílica, por lo que pasan por la planta de tratamiento de aguas residuales y terminan en las aguas superficiales, aguas subterráneas e incluso en el agua potable (Montague, 2006).

La eliminación de los productos farmacéuticos en las plantas de tratamiento de aguas residuales es variable y depende de las propiedades de las sustancias, de la temperatura del agua, y de los parámetros de operación de los sistemas de tratamiento biológicos: carga orgánica, tiempo de retención celular, tiempo de retención hidráulico (Clara et al, 2005; Vieno et al, 2005).



Aunque presentes en bajas concentraciones, los fármacos pueden tener efectos adversos en los organismos acuáticos. Estos efectos son más bien crónicos que efectos tóxicos agudos, dependiendo del factor de exposición (biodisponibilidad), la degradabilidad y la susceptibilidad del compuesto en cuestión (Jemba, 2006). La composición del agua residual de la industria farmacéutica es compleja y variable debido a la gran variedad de los productos que se producen en esta industria; además las fluctuaciones en las concentraciones de contaminantes son altas.

El proceso de lodos activados es uno de los procesos de tratamiento convencional utilizado para la eliminación de diversos contaminantes orgánicos biodegradables. Sin embargo, las sustancias sintetizadas por la industria farmacéutica son productos químicos orgánicos que son estructuralmente complejos y resistentes a la degradación biológica (Carballa et al., 2004). Es por esto que los sistemas de tratamiento convencionales no son lo suficientemente efectivos para su remoción y se necesita el desarrollo e implementación de tecnologías novedosas (Howell, 2004).

Los procesos con membranas están considerados entre las soluciones más prometedoras y completas para el tratamiento del agua con el objetivo de su posterior reutilización y su uso para tratamiento de aguas residuales municipales e industriales se ha incrementado últimamente (Wintgens et al., 2005). Los biorreactores con membranas (BRM) hoy en día representan una solución óptima para el tratamiento de aguas residuales industriales. Se usan tanto membranas de microfiltración, como de ultrafiltración. Los BRM han demostrado altas eficiencias de remoción de microorganismos patógenos y de microcontaminantes orgánicos e inorgánicos (Joss et al, 2004).

También han demostrado varias ventajas sobre los procesos de separación convencional, incluyendo la calidad del efluente, alta carga volumétrica y una menor producción de lodos excedentes; por lo tanto, los estudios sobre el uso de biorreactores con membrana para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales han atraído una gran atención (Wagner and Rosenwinkel, 2000). Además, la alta compactidad y baja exigencia en tecnología, desempeña un papel importante para la gestión del agua, que se basa en sistemas pequeños y descentralizados en lugar de grandes instalaciones de tratamiento centralizado (Gleick, 2003).



1. Justificación y objetivos

1.1. Justificación

La industria farmacéutica es un importante elemento de los sistemas de asistencia sanitaria de todo el mundo; está constituida por numerosas organizaciones públicas y privadas dedicadas al descubrimiento, desarrollo, fabricación y comercialización de medicamentos para la salud humana y animal. Los productos de esta industria son muchos y muy diversos tales como: antibióticos, vitaminas, hormonas, analgésicos, vacunas, sueros, antihistamínicos, etc. La composición de las aguas residuales de esta industria es muy variable, debido a los diversos procesos que se utilizan para la producción de una amplia gama de productos farmacéuticos y a la amplia cantidad de compuestos químicos orgánicos (materia prima) e insumos usados para los diferentes productos. Las aguas residuales de la industria farmacéutica de síntesis orgánica se caracterizan por una alta concentración de materia orgánica (DQO) y sales inorgánicas, pH ácido, altas temperaturas, residuos metálicos, trazas de sustancias activas y de disolventes (hexano, etanol, metanol, tolueno, acetona, cloruro de metileno y otros). La materia orgánica es difícil biodegradar mediante procesos convencionales. Una alternativa para el tratamiento biológico de las aguas residuales es la aplicación de biorreactores con membranas sumergidas, una tecnología que ha demostrado su capacidad de remover sustancias difícilmente biodegradables.



1.2. Objetivo general

Determinar la remoción de la materia orgánica en aguas residuales de una industria farmacéutica de síntesis orgánica mediante biorreactores con membranas sumergidas con y sin pretratamiento anaerobio.

1.2.1. Objetivos específicos

- Determinar la retención de DQO por las membranas y la volatilización de compuestos orgánicos volátiles en los reactores con membranas sin biomasa.
- Determinar la cinética de remoción de la DQO mediante pruebas en *Batch* usando biomasa aclimatada de los BRM.

1.3. Alcances del trabajo propuesto

- Evaluar el funcionamiento del proceso de degradación anaerobia para el pretratamiento de las aguas residuales de una industria farmacéutica usando un reactor experimental tipo UASB de 21 L de volumen.
- Evaluar la remoción de la materia orgánica en tres BRM de 7 L de volumen cada uno, utilizando diferentes condiciones de operación (F/M, TRH y TRS). Realizar la evaluación con y sin pretratamiento anaerobio del agua residual.



2. Marco teórico

2.1. Industria farmacéutica

La industria farmacéutica es un importante elemento de los sistemas de asistencia sanitaria de todo el mundo; está constituida por numerosas organizaciones públicas y privadas dedicadas al descubrimiento, desarrollo, fabricación y comercialización de medicamentos para la salud humana y animal (Gennaro, 1990). Su fundamento es la investigación y desarrollo (I+D) de medicamentos para prevenir o tratar las diversas enfermedades y alteraciones.

Los principios activos que se utilizan en los medicamentos presentan una gran variedad de actividades farmacológicas y propiedades toxicológicas (Hardman et al., 1996). Los modernos avances científicos y tecnológicos aceleran el descubrimiento y desarrollo de productos farmacéuticos innovadores dotados de mejor actividad terapéutica y menos efectos secundarios.

2.1.1. Procesos de fabricación de la industria farmacéutica

2.1.1.1. Síntesis química

Los procesos de síntesis química utilizan productos químicos orgánicos e inorgánicos en operaciones discontinuas para producir principios activos dotados de determinadas propiedades físicas y farmacológicas. Por lo general se realiza una serie de reacciones químicas, aislándose los productos por extracción, cristalización y filtración (Kroschwitz, 1992). Los productos terminados se secan, trituran y mezclan.

2.1.1.2. Fermentación

La mayoría de los antibióticos y los esteroides son producidos por el proceso de la fermentación. La fermentación es un proceso bioquímico en el que se utilizan microorganismos seleccionados y técnicas microbiológicas para obtener un producto químico.



Los procesos de fermentación discontinua comprenden tres etapas básicas: preparación del inóculo y siembra, fermentación y recuperación o aislamiento del producto (Theodore y McGuinn, 1992).

2.1.1.3. Extracción biológica y natural

Se procesan grandes volúmenes de materiales naturales, tales como sustancias vegetales y animales, para extraer sustancias farmacológicamente activas (Gennaro, 1990; Swarbick y Boylan, 1996). En cada etapa se reducen los volúmenes mediante una serie de procesos discontinuos, hasta obtener el fármaco final. Los disolventes se utilizan para eliminar grasas y aceites insolubles, extrayendo así el principio activo terminado. Los compuestos metálicos sirven con frecuencia como agentes precipitantes, y los compuestos fenólicos como desinfectantes.

2.1.1.4. Fabricación de formas galénicas

Los principios activos se transforman en formas galénicas antes de su dispensación o administración a humanos o animales. Para ello se mezclan con excipientes farmacéuticos, como aglutinantes, sustancias de carga, aromatizantes, diluyentes, conservantes y antioxidantes. Estos ingredientes se secan, trituran, mezclan, comprimen o granulan para obtener las propiedades deseadas antes de su fabricación como una formulación final. Los comprimidos y las cápsulas son formas orales muy comunes; otra forma habitual son los líquidos estériles para inyección o aplicación oftálmica (Cole, 1990; Swarbick y Boylan, 1996).

En la Tabla 2.1 se enlistan los diferentes productos que se fabrican en cada una de las etapas de producción de la industria farmacéutica.



Tabla 2.1 Procesos de fabricación de la industria farmacéutica.

Procesos de la industria farmacéutica	Productos	Referencias
Síntesis química	Antibióticos Antihistamínicos Depresores Hormonas Vitaminas Agentes cardiovasculares Estimulantes centrales	Kroschwitz, 1992.
Fermentación	Antibióticos Vitaminas Esteroides Nutrientes terapéuticos Agentes antineoplásticos	Theodore y McGuinn, 1992.
Extracción biológica y natural	Enzimas Depresores Inulina Vacunas Agentes antineoplásticos Agentes hematológicos	Gennaro, 1990; Swarbick y Boylan, 1996.
Fabricación de formas galénicas	Agentes dermatológicos Tabletas y capsulas Polvos Ungüentos	Cole, 1990; Swarbick y Boylan, 1996.

2.1.2. Características de los efluentes

Dado a los diferentes procesos de producción de la industria farmacéutica los efluentes de dichos procesos son muy variables y complejos debido a la variedad de materiales, reacciones y operaciones peligrosas que se llevan a cabo en las diferentes etapas de producción.

En la Tabla 2.2 se enlistan los desechos que se encuentran en los efluentes de cada una de las diferentes etapas de producción de la industria farmacéutica.



Tabla 2.2 Desechos de los diferentes procesos de producción de la industria farmacéutica.

Procesos de producción	Desechos de los procesos	Referencias
Síntesis química	DBO ₅ , DQO, SST, pH (1-11), temperaturas altas, sales inorgánicas, trazas de principios activos, metales (Pb, Cu, Zn) y trazas de disolventes (benceno, clorobenceno, tolueno, cianuro, fenol, xileno, etc.).	Kroschwitz, 1992; Theodore y McGuinn, 1992.
Fermentación	DBO ₅ , DQO, SST, pH (4-8), temperaturas altas, N, fosfatos, proteínas, azúcares, almidón, trazas de disolventes (acetona, metanol, isopropanol, etanol, et.), trazas de principios activos.	EPA 1995; Theodore y McGuinn, 1992.
Extracción biológica y natural	DBO ₅ , DQO, SST, pH (6-8), trazas de disolventes (etanol, metanol, isopropanol, acetona, amoníaco, tolueno, fenol, etc.).	Theodore y MacGuinn, 1992.
Fabricación de formas galénicas	DBO ₅ , DQO, SST, pH (6-7), sales inorgánicas, azúcares, trazas de principios activos.	Theodore y McGuinn, 1992.

2.1.3. Problemática de los efluentes de la industria farmacéutica

Las aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica poseen características especiales debido a la naturaleza del proceso productivo. Normalmente, las plantas productoras de medicamentos son polivalentes y sus aguas residuales son intermitentes, fluctuantes y poseen una composición variable dependiendo del régimen de producción y de los productos fabricados.

En la mayor parte de los casos, las aguas residuales de la industria farmacéutica reciben tratamiento antes de ser vertidas al medio, pero los procesos aplicados son procesos biológicos convencionales (Danchaivijitr et al., 2005). Varias publicaciones ofrecen una caracterización detallada de las aguas residuales antes y después de ser tratadas en un sistema biológico convencional y demuestran que ciertos productos abandonan la planta sin haber experimentado alguna transformación (Bjorklund K., 2007).



Algunos científicos alertan sobre el hecho de que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no son capaces de eliminar muchos de los fármacos que llegan a ellas, pues están diseñadas para remover fundamentalmente fosfatos, nitratos y materia orgánica fácilmente biodegradable (Boxall, 2003, Harder, 2003).

Las aguas residuales contaminadas con productos farmacéuticos poseen una baja biodegradabilidad, que incluso cuando los productos farmacéuticos pudieran ser biodegradables, debe tenerse en cuenta la transformación que pueden experimentar durante el tratamiento ya que ciertos productos producen subproductos de reacción tóxicos. Por otro lado, en algunos casos, los fármacos pueden ser absorbidos en los lodos y no existirá una verdadera biodegradación (Bedner and Maccrehan, 2006)

Los productos farmacéuticos, una vez que llegan al medio ambiente, pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores tales como las propiedades fisicoquímicas del producto y las características del medio receptor. Estos productos llegan al medio ambiente a través de un conjunto de rutas principales (Figura 2.1) (Nikolaou et al., 2007).

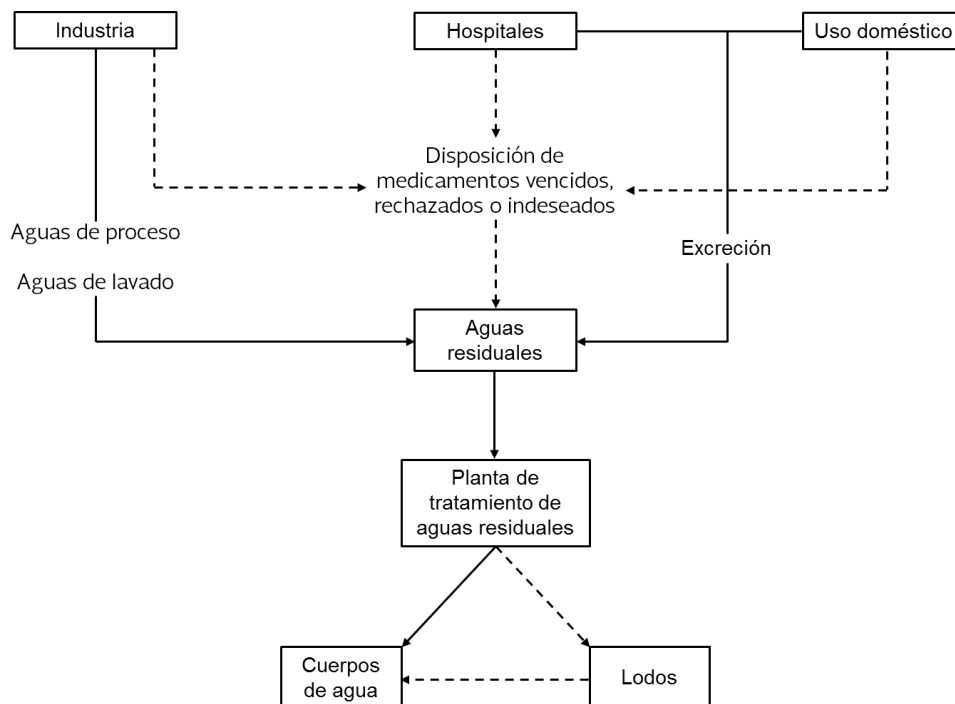


Figura 2.1 Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente.

Flujo primario: —————> Flujo secundario: - - - - ->

Fuente: (Nikolaou et al., 2007).



La mayoría de los productos farmacéuticos terminan en el suelo y el agua superficial después de su eliminación (como metabolitos activos) de humanos o animales a través de la orina o las heces (Darlymple et al., 2007). Los productos farmacéuticos veterinarios por el contrario contaminan directamente la tierra a través del estiércol y en aguas superficiales y subterráneas por la escorrentía de los campos (Khetan y Collins, 2007).

Los posibles destinos de los productos farmacéuticos, como todos los otros xenobióticos entran en el medio acuático principalmente: (a) el compuesto en última instancia es mineralizado a dióxido de carbono y agua, (b) el compuesto no se degrada fácilmente, ya que es lipofílica y se encuentra parcialmente retenidos en los lodos de sedimentación y (c) el compuesto se metaboliza a una molécula más hidrofílica, pasa a través de la planta de tratamiento de aguas residuales y termina en las aguas receptoras (que son las aguas superficiales, principalmente los ríos).

La Tabla 2.3 muestra los fármacos que pueden encontrarse en los efluentes de las plantas de tratamiento de las industrias farmacéuticas, en los lodos y en diferentes cuerpos de agua.

Tabla 2.3 Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos.

País	Fármacos	Fuente	Referencias
Alemania	Sulfapiridina, sulfametoxasol, trimetoprima, azitromicina, claritromicina, roxitromicina	Lodos	Göbel et al., 2005.
EE. UU.	Carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina	Lodos	Kinney et al., 2006.
China	Estrona, 17a-estradiol, 17b-estradiol, estriol, 17a-etinilestradiol, mestranol, ácido salicílico, ácido clofíbrico, ibuprofeno, naproxeno, genfibrozil, 5b-coprostanol	Ríos	Peng et al., 2008.
Corea	Paracetamol, iopromida, naproxeno, ibuprofeno, carbamazepina, cafeína	Ríos	Sang et al., 2007.
País	Fármacos	Fuente	Referencias
Inglaterra	Ibuprofeno, paracetamol, salbutamol, ácido mefenámico.	Ríos y efluentes de una planta de tratamiento	Bound and Voulvoulis, 2006.
Canadá	Ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, indometacina, fenoprofeno, ácido clofíbrico, estradiol, estrona.	Efluentes de plantas de tratamiento	Lishman et al., 2006.



Cada año aparecen nuevos reportes sobre la presencia de medicamentos en el medio ambiente lo que indica que debe seguirse trabajando en la determinación de productos farmacéuticos en aguas residuales, cuerpos de agua y agua potable, pero este monitoreo es una tarea difícil debido al gran número de fármacos y metabolitos con diferentes estructuras químicas y propiedades fisicoquímicas (Zuccato et al., 2005). Los medicamentos están diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en seres humanos, como en animales pero poseen también efectos secundarios indeseados. Una vez que estos productos llegan al medio ambiente pueden afectar a los animales en órganos, tejidos y células (Fent et al., 2006).

La existencia de sustancias farmacéuticas en el medio acuático y sus posibles efectos sobre los organismos vivos son una preocupación creciente (Heberer, 2002). Aunque la cantidad de estos medicamentos en el medio acuático es baja, su entrada continua puede constituir en el largo plazo un riesgo potencial para los organismos acuáticos y terrestres. Por lo tanto, en los últimos años se considera un problema ambiental emergente.

La Tabla 2.4 clasifica, de acuerdo a su actividad terapéutica, los grupos de productos farmacéuticos más comunes que se encuentran en el medio ambiente.

Tabla 2.4 Medicamentos más frecuentes detectados en las aguas residuales y sus concentraciones.

Uso terapéutico	Tipo y nombre de los productos farmacéuticos	Referencias
Antibióticos	Sulfonamidas: sulfametoxazol (0.02-0.58 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Fluoroquinolonas: ofloxacina (6-52 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), Ciprofloxacina (6-60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Bacteriostático: trimetoprima (0.11-0.37 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Penicilina: penicilina G (0.025 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Al-Rifai et al, 2007
Analgésicos / antipiréticos (Analgésico, antipirético y no esterooidal-antiinflamatorios)	Acetaminofeno (10-23.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Diclofenaco (0.01-510 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Naproxeno (0.5 a 7.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Ibuprofeno (0.49-990 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), ketoprofeno (0.13-3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Carbamazepina (0.1 a 1.68 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Gómez et al, 2007
Medicamentos cardiovasculares (Bloqueadores beta y los reductores del colesterol y triglicéridos)	Propranolol (0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Atenolol (10-730 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), Metoprolol (10 a 390 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Clofibrato ácido (0.47 a 170 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Gemfibrozilo (0.3-3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fezafibrate (0.1 a 7.60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Santos et al, 2007
Tratamientos de endocrinología (hormonas y esteroides)	17 α -etinilestradiol (1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), Estrona, 17 β -estradiol y estriol (10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Vieno et al, 2007



En los últimos años y especialmente después de la aplicación de tecnologías de medición avanzada (Fatta et al, 2007) muchos productos farmacéuticos se han identificado y detectado en niveles de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentraciones traza) en todo el mundo en el medio acuático (Hua et al, 2006; Fatta et al., 2007). Es de destacar que varias publicaciones recientes se han dedicado al cuidado de los productos farmacéuticos en diferentes matrices acuosas (agua y/o aguas residuales). Los productos farmacéuticos liberados en el medio ambiente puede imponer la toxicidad (en la medida en que depende del compuesto en cuestión) prácticamente en cualquier nivel de la jerarquía biológica, es decir, células, órganos, organismos y poblaciones.

Los antibióticos, por ejemplo, pueden inducir el desarrollo de resistencia antibacteriana (Amin et al., 2006); también afectan el crecimiento, la reproducción y la movilidad de diferentes organismos (Pépin, 2006).

Fent et al. (2006) reportan la toxicidad aguda y crónica de analgésicos, anti-inflamatorios no esteroideos, antidepresivos, antiepilépticos y citostáticos. Los anti-inflamatorios no esteroideos tales como el ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y el ácido acetilsalicílico, que son productos ampliamente usados a nivel mundial, ejercen un efecto inhibitorio (crecimiento, movilidad) sobre determinadas funciones en vertebrados (no mamíferos) e invertebrados (Cleuvers, 2003, Pépin, 2006).

El trabajo de Pépin (2006) recoge de manera sintética los daños provocados por el 17 α -etinilestradiol y el estradiol, componentes de las tabletas anticonceptivas, ocasionando inhibición del crecimiento, inhibición de la reproducción, cambios morfológicos, feminización y mortalidad. Otros estudios han demostrado que los compuestos disruptores endocrinos (CDE) alteran el sistema endocrino de los seres vivos, causando cambios en la salud reproductiva, incluida la disminución de la fertilidad masculina, defectos de nacimiento y cáncer de mama y próstata (Bredhult et al., 2007). Estos daños aparecen incluso en presencia de muy pequeñas concentraciones de estos compuestos.

De las observaciones anteriores, se infiere que la presencia residual de los productos farmacéuticos en el medio ambiente y en los sistemas acuáticos, en particular, constituye un grave problema ambiental en donde dichos componentes son:



- a) Extremadamente resistentes a los procesos de degradación biológica y por lo general escapan intactas de plantas de tratamiento convencionales,
- b) Pueden imponer graves efectos tóxicos a los seres humanos y organismos vivos
- c) Están presentes en concentraciones mínimas, por lo que requieren herramientas de análisis más sofisticado y laborioso para su determinación precisa.

2.2. Métodos y sistemas de tratamiento de los efluentes de la industria farmacéutica

En los últimos años creció la preocupación por la ocurrencia y el destino de los ingredientes farmacéuticos activos, solventes, productos intermedios y materias primas que podrían estar presentes en las aguas residuales de la industria farmacéutica (Deegan, 2011).

El tratamiento biológico de aguas residuales es el método de tratamiento más común y económico (Kulik et al., 2008). Sin embargo, los métodos biológicos han demostrado ser insuficientes para la eliminación de todos los componentes potencialmente peligrosos de las aguas residuales (Giri et al. 2008, 2010). Recientemente, la tecnología de biorreactores con membranas (BRM), la ozonación y los procesos de oxidación avanzada (POA), han mostrado diferentes grados de eficiencia para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas (Andreozzi et al. 2006, Helmig et al. 2007).

A medida que aumenta la conciencia sobre las ineficiencias de las tecnologías de tratamiento individuales para la eliminación de sustancias peligrosas en las aguas residuales farmacéutica, es cada vez mayor la integración y la combinación de diferentes tecnologías de tratamiento, lo cual puede proporcionar una mayor eficacia.

2.2.1. Métodos de tratamiento biológicos

Los métodos de tratamiento biológicos se han utilizado tradicionalmente para el tratamiento de productos farmacéuticos de las aguas residuales (Suman Raj y Anjaneyulu, 2005). Estos pueden subdividirse en procesos aerobios y anaerobios.



Los procesos aerobios incluyen los tratamientos de lodos activados (LA), biorreactores con membranas (BRM) y reactores en lotes secuenciales (SBR) (Noble, 2006 y Chen et al. 2008). Los procesos anaerobios incluyen los tratamientos de reactores de lodos anaerobios, reactores de película anaerobios y filtros anaerobios (Oktem et al. 2007, Sreekanth et al. 2009).

Las características del agua residual juegan un papel clave en la selección de los tratamientos biológicos. Solventes, productos intermedios y materias primas representan las sustancias biológicamente recalcitrantes que afectan a la eficiencia de los sistemas de tratamiento biológico (Helmig et al. 2007). El tratamiento de lodos activados (LA) no es adecuado para el tratamiento de aguas residuales, donde los niveles de DQO son mayores que $4000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Suman Raj y Anjaneyulu, 2005).

2.2.1.1. Lodos Activados (LA)

El proceso convencional de lodos activados ha sido históricamente el método más utilizado para el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica (Oz et al. 2004).

Tiene un costo menor que los métodos avanzados de tratamiento y un requisito de funcionamiento limitado. Sin embargo, requiere de un alto consumo energético y producen grandes cantidades de lodos (Sreekanth et al., 2009). Los factores que afectan la eficiencia del proceso de lodos activados para el tratamiento de aguas residuales farmacéutica incluyen el TRH, temperatura, pH, oxígeno disuelto (OD), carga orgánica, la comunidad microbiana, la presencia de sustancias tóxicas o recalcitrantes y la operación por lotes de los procesos de producción de la industria farmacéutica (Suman Raj y Anjaneyulu, 2005).

El impacto de los productos farmacéuticos en el proceso de lodos activados parece ser insignificante en condiciones normales de operación (Stamatelatou et al., 2003). Sin embargo, a concentraciones más altas, lo que puede esperarse de las aguas residuales de la fabricación de productos farmacéuticos, es que estas pueden provocar inhibición del proceso de biodegradación.



Chang et al. (2008), evaluaron el desempeño de un BRM y un proceso de lodos activados a escala piloto; obteniendo una remoción del 95% DQO y 99% de DBO_5 en el BRM y un 80% en el proceso de Lodos Activados, así como también, una producción de lodos de 0.04-0.07 kg SS·kg DQO⁻¹ en el proceso BRM y 0.2-0.3 kg SS·kg DQO⁻¹ en el proceso de Lodos Activados. Mohammad y Mostafa (2011), han reportado que el tratamiento aerobio mediante un reactor biológico de lodos activados permitió obtener una eficiencia de DQO máxima de 75%.

2.2.1.2. Reactores en lotes secuenciales (SBR)

Reactores en lotes secuenciales es un método de tratamiento en el que los tanques separados para la aireación y sedimentación no son necesarios y no hay retorno de lodos. Este tipo de proceso es ideal para su uso en sistemas pequeños (Ileri et al., 2003). En un estudio del tratamiento de aguas residuales domésticas y farmacéuticas mediante SBR operado por 4 horas con aireación y 60 min para la sedimentación, las eficiencias de remoción fueron: 82% de DBO_5 , 88% de DQO, 96% de N-NH_4^+ y 98% de sólidos suspendidos (Ileri et al., 2003). En otro estudio, se reportaron que se consiguen eficiencias de remoción más bajas de entre el 63-69% de DQO utilizando la tecnología SBR (Aguado et al., 2008).

2.2.1.3. Biorreactores con membranas (BRM)

Biorreactores con membrana son eficaces para la eliminación de compuestos orgánicos y pueden sustituir a los métodos tradicionales y operar en combinación con los sistemas convencionales como sistemas híbridos (Noble, 2006). Las principales ventajas de los biorreactores con membranas sobre el sistema de lodos activados es que requieren menos espacio para la operación (Yang et al., 2006), y también pueden tratar aguas residuales con composición variable (Chang et al., 2008). Se han demostrado eficiencias de remoción altas de DQO y DBO_5 de las aguas residuales de la industria farmacéuticas (De Wever et al., 2007).



Por ejemplo, un BRM de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ operado en un centro farmacéutico de Taiwán, eliminó el 95% de la DQO y el 99% de la DBO_5 (Chang et al. 2008).

2.2.1.4. Reactores anaerobios

Las ventajas del tratamiento anaerobio sobre los procesos aerobios es su capacidad para tratar aguas residuales con alta carga orgánica; con bajos requerimientos de energía, producción de lodos, requerimientos de nutrientes, costo de operación, espacio necesario así como la recuperación de biogás. Sin embargo, debido a una amplia gama de productos químicos orgánicos naturales y xenobióticos presentes en aguas residuales farmacéuticas, los cuales son difíciles de biodegradar e inhibitorios para la masa microbiana, los procesos anaerobios convencionales no son siempre eficaces en la eliminación de estas sustancias (Donoso et al., 2009).

Un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket; por sus siglas en inglés) usado como un sistema de pre-tratamiento de efluentes industriales han demostrado ser eficaces para la eliminación de productos farmacéuticos. En un estudio con una carga orgánica de $1.8 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, se logró una eficiencia de remoción de la DQO entre 70-75% (Chelliapan et al., 2006).

Venkata et al. (2011), en sus estudios realizados mediante, un biofiltro anaerobio de lecho suspendido, obtuvieron una remoción del 84% de DQO.

Chelliapan y Sallis (2011), en sus investigaciones que realizaron en un reactor anaerobio de flujo ascendente, reportaron una remoción de la DQO del 75% (0.43 a $1.86 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$); también reportaron que al aumentar la carga orgánica a $3.73 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y reduciendo el tiempo de retención hidráulica (TRH) de 4 a 2 días, la eficiencia de remoción de la DQO disminuyó a un 45%.

Nandy y Kaul (2001), demostraron que en un reactor anaerobio de película fija se obtiene una remoción de DQO del 76 a 98% con una carga orgánica de $10 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, también demostraron que cuando la carga orgánica es mayor a $48 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ la eficiencia de remoción de DQO se redujo a 46 a 50%.



También encontraron que el reactor no presentó desestabilización bajo cargas de choque hidráulica y orgánica.

Ince et al. (2002), realizaron un estudio sobre el funcionamiento de un filtro anaerobio de flujo ascendente (UAF) y mostraron una remoción 65% de DQO.

Oktem et al. (2008), llevaron a cabo un estudio sobre el rendimiento de un reactor anaerobio de flujo ascendente híbrido a escala laboratorio y obtuvieron una remoción de DQO del 72% con una carga orgánica de $8 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

2.2.2. Métodos de tratamiento físico-químico

Los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales pueden ser eficaces en la eliminación de algunos, pero no todos los productos farmacéuticos de las aguas residuales. Por lo tanto, otras tecnologías de tratamiento han sido exploradas con la intención de encontrar las técnicas adecuadas de pulido para reducir aún más las concentraciones de productos farmacéuticos.

Estas tecnologías incluyen separación con membrana, la cloración, la oxidación química, carbón activado, la irradiación ultravioleta y otras técnicas novedosas. La eficacia de estos métodos para el tratamiento de aguas residuales farmacéutica varía significativamente y se describe a continuación.

2.2.2.1. Procesos de membrana

Varios tipos de membrana y aplicaciones se evaluaron para la eliminación de los ingredientes activos farmacéuticos (API) a nivel piloto y a gran escala, incluyendo microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, biorreactores con membrana y las combinaciones de las membranas en serie (Bellona y Drewes, 2007).

La presión impulsada por los procesos de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) han sido el foco de atención de muchos investigadores para el tratamiento de agua potable (Watkinson et al., 2007).



Sin embargo, los estudios sobre el uso de OI/NF para la eliminación de productos farmacéuticos es limitado siendo más utilizadas para el tratamiento de las aguas subterráneas salinas (Snyder et al. 2007).

Aun así, OI en diferentes configuraciones mostró una eliminación eficiente de treinta y seis productos de cuidado personal y disruptores endocrinos, como los antibióticos, reguladores de lípidos, las hormonas y los anticonceptivos orales, antiepilépticos y analgésicos (Snyder et al. 2007, Watkinson et al. 2007). Radjenovic et al. (2007) investigaron la eliminación de una amplia gama de productos farmacéuticos, incluyendo hidroclorotiazida, el ketoprofeno, el diclofenaco, propifenazona y la carbamazepina con tecnologías de UF, NF y OI para una planta de tratamiento de agua potable a gran escala, obteniendo altos porcentajes de remoción (> 85%) para todos los productos farmacéuticos registrados.

2.2.2.2. Carbón activado (CA)

El carbón activado es una tecnología convencional reconocida para la eliminación de ambos contaminantes orgánicos naturales y sintéticos. Se aplica comúnmente en polvo o en forma granular en los filtros de lecho empacado. El carbón activado granular (GAC) se puede utilizar como sustituto de la antracita en los filtros convencionales, proporcionando tanto la adsorción y filtración. Se puede aplicar después del tratamiento convencional de lodos activados como un proceso de adsorción. Sin embargo, la regeneración y eliminación del carbono son consideraciones ambientales (Snyder et al. 2007).

Dutta et al. (1997) estudiaron la adsorción y desorción de ácido 6-aminopenicilánico (6-APA) en solución acuosa utilizando carbón activado obteniendo una eficiencia del 93%. Snyder et al. (2007) encontraron que tanto el carbono activado en polvo (PAC) y el carbón activado granular (GAC) eliminar más del 90% de los estrógenos. La dificultad general con el tratamiento PAC radica en separar el carbono del agua. Hay varias opciones disponibles: se puede hacer ya sea a través por sedimentación, que requiere el uso de precipitantes, o vía filtración lo que requiere energía adicional.



El rendimiento del PAC también puede mejorarse aumentando el tiempo de retención (Yoon et al. 2005). En consecuencia el proceso de PAC sólo es adecuado para el tratamiento de las aguas residuales pre-tratadas o aguas residuales con una carga orgánica baja.

2.2.2.3. Cloración

La cloración se ha demostrado ser eficaz para la eliminación de los productos farmacéuticos incluyendo 17α -etinilestradiol y 17β -estradiol (alumbre et al., 2004) y sulfonamidas (Qiang et al., 2006). El dióxido de cloro también es eficaz para la eliminación de sulfametoxazol, roxitromicina, 17α -etinilestradiol y el diclofenaco (Khetan y Collins, 2007). La cloración y la ozonación cuando se compara para la eliminación de bisfenol A, 17β -estradiol y 17α -etinilestradiol y los subproductos de la estrogenicidad mostraron resultados comparables obteniendo una eficiencia entre 75-99% de remoción (alumbre et al. 2004). El cloro residual y el ozono se encontró que eran bajos obteniendo pérdida del compuesto original más del 99% (Gharbani et al., 2010).

Lee y Von Gunten (2009) logran el 90% de conversión de estrógeno, 17α -etinilestradiol con cloro y la tasa de transformación del 17β -etinilestradiol aumenta con la adición de 0.25 mM Br^- . El efecto de aceleración de Br^- disminuye en presencia de materia orgánica disuelta ya que se consume el bromo más rápido que los estrógenos (Flores y Hill, 2008).

2.2.2.4. Reacciones de oxidación

Los métodos de tratamiento biológico y físico-químico descritos anteriormente han demostrado un éxito limitado para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas. Sin embargo, el desarrollo de procesos de oxidación presenta mayores tasas de remoción.

Las reacciones de oxidación han sido utilizados principalmente para complementar en lugar de sustituir los sistemas convencionales y para mejorar el tratamiento de contaminantes orgánicos refractarios (Balcioglu y Otker, 2003). Esta tecnología se ha aplicado con éxito en el tratamiento de los productos farmacéuticos (Khetan y Collins, 2007).



Un agente químico tal como peróxido de hidrógeno, ozono, metales de transición y óxidos metálicos son necesarios para los procesos avanzados de oxidación (POAs). Además, se requiere una fuente de energía tal como la radiación ultravioleta-visible, la corriente eléctrica y la radiación gamma (Ikehata et al., 2006).

Los POAs se basan en la producción de radicales libres, en particular, el radical hidroxilo y facilitan la conversión de los contaminantes a compuestos menos perjudiciales y compuestos más biodegradables (Ikehata et al., 2006). Los POAs con frecuencia incluyen la ozonización, junto con peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (UV). También se emplean Fentón y fotocátalisis con TiO_2 . Mezclas heterogéneas de ozono, peróxido de hidrógeno, Fentón y dióxido de titanio en presencia de luz y la oscuridad han revelado métodos de tratamiento adecuados dependiendo de las propiedades de las aguas residuales farmacéuticas y las consideraciones económicas.

El objetivo final de los POAs es la mineralización de los contaminantes, con la conversión a dióxido de carbono, agua, nitrógeno y otros minerales. Varios estudios han confirmado el potencial de los POA para la eliminación de productos farmacéuticos (Huber et al. 2003). Los POAs pueden cambiar la polaridad de un compuesto y el número de grupos funcionales que afectan a la funcionalidad del producto farmacéutico en el cuerpo.

Procesos de pre-tratamientos tales como microfiltración o ultrafiltración, ósmosis inversa seguida de una PAO han demostrado ser eficaces para el tratamiento de aguas residuales industriales (Ollis, 2003). Pueden mejorar la biodegradabilidad como un método de tratamiento previo al tratamiento biológico (Oller et al. 2007) o como un tratamiento terciario. El costo tanto el agente químico y la fuente de energía puede ser un obstáculo importante a la aplicación de los POAs a escala industrial (Legrini et al. 1993). Sin embargo, mediante el uso de la radiación solar, el costo de capital de POA puede ser reducido sustancialmente (Trovo et al. 2008). Los compuestos naturales así como los iones de carbonato, bicarbonato y cloruro puede conducir a una reducción en la eficiencia del tratamiento ya que estos compuestos pueden actuar como antioxidantes (Ikehata et al. 2006).



2.2.2.5. Ozonación

El ozono se ha aplicado al tratamiento de aguas principalmente debido a su fuerte desinfección y propiedades de esterilización (Araña et al., 2002). Su aplicación para el tratamiento de aguas que contienen residuos farmacéuticos es ahora una amplia área de investigación (Dantes et al., 2008). El modo principal de acción en el proceso de ozonación es la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ debido a la descomposición ozono en el agua, pero también hay presentes moléculas de ozono para el ataque químico. Esto aumenta la capacidad de oxidación (Ternes et al. 2003).

La ozonación se ha aplicado como método de tratamiento para mejorar la biodegradabilidad y la eficiencia del tratamiento posterior (Cokgor et al., 2004). La producción de ozono es un proceso intensivo de la energía, por lo que es costoso de implementar. Un sistema de tratamiento de ozono puede aumentar la demanda de energía en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional en un 40-50% (Larsen et al., 2004).

El uso del ozono como un medio para romper los productos farmacéuticos en el agua ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos diez años (Vogna et al. 2004). Una contribución importante a este trabajo ha sido en el área de remoción de los antibióticos (Andreozzi et al. 2006, Dantes et al. 2008) donde se han reportado eficiencias de remoción más del 90%. Sin embargo, se ha reportado que las tasas de remoción de los lípidos reguladores es menor al 50% y aproximadamente entre el 60-80% de los bloqueadores beta y por debajo del 50% para algunos antiflogísticos (Ternes et al. 2003).

Se ha reportado el grado de eliminación y la mineralización de los productos farmacéuticos en aguas o efluentes industriales sintéticos, sin embargo existe poca o nula información en la literatura sobre la ozonación de productos farmacéuticos en las aguas residuales reales (Cokgor et al., 2004). Por otra parte los detalles de la optimización de procesos y la cinética de la eliminación de los productos farmacéuticos que utilizan ozono son limitados (Arslan-Alaton y Caglayan, 2005). Además, existe un desacuerdo de la dosis de ozono necesaria para la eliminación de productos farmacéuticos.



Ternes et al. (2003) informa la eliminación casi completa de los productos farmacéuticos a excepción de iopromida en un estudio utilizando una dosis de ozono de 10 a 15 mg por cada litro de aguas residuales (tiempo de contacto 18 min) tratada en una depuradora municipal.

Por otro lado, Huber et al., (2003) señaló, que sólo alrededor de 2 mg/L de ozono se necesita para oxidar una gama de productos farmacéuticos (entre ellos diclofenaco y sulfametoxazol) obteniendo una eficiencia de remoción entre el 90-99%. La cantidad de ozono requerido depende de varios parámetros, tales como la materia orgánica disuelta y el pH de las aguas residuales y la alcalinidad, así como el rendimiento de eliminación deseado (Huber et al., 2005). Los resultados de los diversos estudios indican que la ozonación de productos farmacéuticos depende de su estructura química. Mientras que los compuestos con un enlace C=C o estructuras aromáticas parece ser susceptible a la ozonación, los compuestos con estructuras amida son resistentes a ella (Nakada et al. 2007).

Recientes estudios cinéticos sobre productos farmacéuticos, incluyendo amoxicilina, lincomicina, ácido clofíbrico, acetaminofeno, bisfenol A, 17-estradiol, etinilestradiol y 17, han mostrado que el ozono ataca los anillos aromáticos y grupos amino (Arslan-Alaton y Caglayan, 2005; Andreozzi et al. 2006). También debe tenerse en cuenta que otros compuestos en la corriente de residuos que no son el objetivo puede producir más subproductos nocivos como consecuencia del proceso de ozonación. La principal desventaja de la ozonación es que en general los compuestos de interés no están completamente mineralizados, sino que se transforma simplemente, por lo que pueden ser más dañinos (Dantés et al. 2008).

2.2.2.6. Reacciones Fenton

Fenton química implica reacciones de peróxido de hidrógeno en presencia de hierro para generar radicales hidroxilo (Carey, 1992). La luz ultravioleta aumenta esta generación por la reducción de Fe (III) a Fe (II). Puesto que el hierro es abundante y no tóxico, reacciones de Fenton son una opción viable para el tratamiento de aguas residuales.



Reacciones Foto-Fenton se han utilizado para la degradación de diclofenaco (Pérez-Estrada et al. 2005b). Otra ventaja de las reacciones de Fenton es que la mineralización es posible con la luz solar evitando el uso de luz UV (Pérez-Estrada et al., 2005a). En muchos casos, la oxidación fenton es capaz de mineralizar una fracción sustancial de la carga contaminante, produciendo efluentes que son menos tóxicos y más fácilmente manejables en el post tratamiento biológico; es decir, se desarrollan técnicas de pretratamiento con oxidación fenton que permiten obtener efluentes más fácilmente tratables en los sistemas de tratamiento biológicos convencionales. (Tekin et al. 2006; Kulik et al. 2008).

2.2.2.7. Fotocatálisis con TiO_2

La fotocatálisis es la aceleración de una transformación fotoquímica por la acción de un catalizador tal como el TiO_2 o reactivo de Fenton (Dalrymple et al. 2007). La mayoría de los fotocatalizadores son óxidos semiconductores de metal que se caracterizan por poseer un espacio de banda estrecha. Los radicales formados degradan las impurezas en el agua relativamente no selectiva, así como los productos farmacéuticos objetivo (Lhomme et al., 2008).

Dado que la degradación de clorobifenilos y bifenilos de medios acuosos utilizando fotocatálisis con TiO_2 fue reportado por primera vez (Carey et al., 1976); el número de publicaciones sobre la eliminación de microcontaminantes de medios acuosos utilizando TiO_2 ha aumentado considerablemente (Doll y Frimmel, 2005; Pérez-Estrada et al, 2005a).

Las tasas de remoción se han reportado en 98% para los antibióticos cuando se utiliza en combinación con luz UV (Addamo et al., 2005). Sin embargo, las tasas de remoción de carbamazepina son menos del 10% (Doll y Frimmel, 2005). TiO_2 está disponible a un precio relativamente modesto y se puede reciclar en una aplicación industrial cuando se fija en las películas, lo que reduce las cantidades de TiO_2 requerido (Legrini et al. 1993). Además, los estudios solares han demostrado ser eficaces para una amplia gama de productos farmacéuticos reemplazando la generación de luz UV.



2.3. Biorreactores con membranas

Un biorreactor con membrana (BRM) es un proceso híbrido que combina un proceso biológico con una etapa de separación con membranas. La principal aplicación de los BRM en el tratamiento de aguas residuales es la combinación de un proceso de lodos activados con una etapa de microfiltración o ultrafiltración para la retención del lodo (Yang and Cicek, 2006).

Así pues, los biorreactores con membrana son una modificación de los procesos convencionales de tratamiento biológico, donde tiene lugar el reemplazo de los depósitos de sedimentación secundaria por unidades de membranas. El proceso de membrana tiene la ventaja de permitir una mayor concentración de biomasa en el reactor y puede eliminar la necesidad de un proceso de desinfección separado o tratamiento terciario. La tecnología de BRM es apta para el tratamiento tanto de aguas residuales municipales como para el tratamiento de efluentes industriales. Dada la elevada calidad del efluente y lo extraordinariamente compactadas que son las plantas, está particularmente bien adaptada para los siguientes usos (Tazi et al., 2002):

- Aplicación en áreas de elevada sensibilidad ambiental.
- Tratamiento de efluentes industriales complejos que requieren un sistema que permita operar a edades del fango elevadas.
- Aplicaciones específicas donde el proceso convencional de fangos activos no pueda producir un efluente de calidad adecuada a costos razonables.
- Aplicación en áreas donde existen limitaciones espaciales.

Actualmente más de 1,000 BRM están en operación alrededor de todo el mundo con aproximadamente el 66% en Japón y el restante a lo largo de Asia (China y Korea), Europa y Norte América. De estas instalaciones, alrededor del 55% utiliza membranas sumergidas, mientras que el resto tienen módulos externos (Cicek, 2003). Más del 98% de los sistemas complementan el proceso de separación de membrana con un proceso biológico aerobio. Aproximadamente el 55% de estos sistemas comerciales tienen la membrana sumergida dentro del biorreactor, mientras que el otro 45% presenta una configuración de membrana externa al biorreactor (Stephenson et al., 2000).



Actualmente, las principales empresas que comercializan biorreactores con membranas son: Zenon (Canadá), Kubota (Japón), Mitsubishi (Japón) y X-Flow (Países Bajos).

Además de las compañías citadas, existen otras compañías que fabrican membranas y comercializan BRM como son: U.S. Filter (Australia), Rhodia Pleiade (Francia), Millenniumpore (Reino Unido), Degremont (Francia), Koch Membrane Sesten (Reino Unido), Millipore (USA), SINAP (China), Litree (China), Microza (China), Hitachi (Japón) y Canpure (Canadá). En México aún no existe la aplicación de esta tecnología a nivel escala real, sin embargo, diferentes universidades e institutos de investigación están trabajando con sistemas BRM a nivel laboratorio y piloto. En la Tabla 2.5, se presentan las características principales de los BRM que se comercializan en todo el mundo.

Tabla 2.5 Características de los BRM comerciales.

Características	Zenon	Kubota	Mitsubishi	X-Flow
Caudal máximo ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	7.6	7.8	6.4	1.8
Volumen del Biorreactor (m^3)	23.6	30.8	34.2	5.7
Tipo de membrana	Fibra hueca	Placa plana	Capilares	Tubulares
Tamaño de poro (μm)	0.04	0.4	0.4	0.03
Superficie de la membrana (m^2)	60-184	240	315	30

Fuente: (Stephenson et al., 2000).

En Europa más de 30 BRM utilizados para el tratamiento de aguas residuales municipal se encuentran en operación, la mayoría de ellos en el Reino Unido y Alemania (Cornel y Krause, 2006). El mercado está dominado por dos proveedores Kubota (Japón, membrana de placa plana) y Zenón (Canadá, membrana de fibra hueca). Las plantas más grandes son operados en Brescia ($38,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) y en Kaarst ($45,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$). Hay poca información confiable acerca de la vida útil de las membranas. Aunque algunos han estado en funcionamiento durante 5 a 6 años sin fallas con los reemplazos anuales de menos de 3% (Churchhouse y Brindle, 2003), otros tuvieron que ser reemplazados después de 2 a 3 años debido a las incrustaciones graves o incluso por la destrucción mecánica.

En la Tabla 2.6 se enlistan las diferentes aplicaciones de los BRM para el tratamiento de aguas residuales industriales en Europa. La Tabla 2.6 ofrece una visión general de las distintas aplicaciones de los BRM.



En el tratamiento de lixiviados con BRM se usan sobre todo membranas tubulares, mientras que en el tratamiento de los efluentes de todas las demás ramas se usan principalmente membranas sumergidas de fibra hueca. El flujo a través de la membrana tiene un amplio rango, tan bajo como $8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para módulos de fibra hueca sumergida en la industria química y hasta $100 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para sistemas tubulares para el tratamiento de lixiviados.

Tabla 2.6 BRM en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Sector/Industria	Número	Flujo ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)
Automóvil	1	225
Química	15	70-1 360
Lixiviados	48	10-18 000
Comida	9	100-1 840
Curtiduría	5	40-800
Cosméticos	3	120-680
Papel	1	900
Farmacéutica	15	50-1 500
Textil	5	10-1 440
Plantas de transformación	4	40-960

Fuente: (ATV-DVWK, 2002).

2.3.1. Configuraciones de los BRM

Las membranas pueden estar ubicadas en el interior del reactor biológico (configuraciones con membranas sumergidas o integradas), en cuyo caso el efluente del reactor es el agua depurada (Figura 2.2), o en su exterior (configuraciones con membranas externas o con recirculación), en cuyo caso el efluente del reactor (mezcla reaccionante) se hace circular hasta una unidad de microfiltración/ultrafiltración con el fin de separar el agua depurada del concentrado (Figura 2.3), recirculando éste al reactor. Los diseños con membranas sumergidas, al no tener que recircular grandes volúmenes de agua, consumen menos energía que los diseños con recirculación, sin embargo, estos son menos complejos de funcionamiento y pueden presentar ventajas en el tratamiento de aguas residuales a alta temperatura, altos valores de pH, alta carga orgánica y alta toxicidad.



2.3.1.1. BRM sumergidos

El primer grupo, conocido como BRM integrados o sumergidos involucra módulos de membranas principalmente de fibra hueca que están sumergidas dentro del reactor biológico (Cornel y Krause, 2006; Cicek, 2003) (Figura 2.2). La fuerza transversal o fuerza impulsora de las membranas es alcanzada ya sea por presurización del tanque biológico o creando una presión negativa (succión) en el lado del permeado. La limpieza de la membrana se alcanza a través de frecuentes ciclos de lavado con el permeado, aeración y un lavado químico. Un difusor es colocado debajo del módulo de membranas para facilitar la fricción con la superficie de la membrana y de esta manera controlar el ensuciamiento de la superficie de las membranas. El desarrollo de las membranas sumergidas apareció por primera vez a principios de los 90's, por lo que los BRM sumergidos se convirtieron en una alternativa real para flujos altos con aplicaciones a gran escala en el tratamiento de aguas residuales municipales.

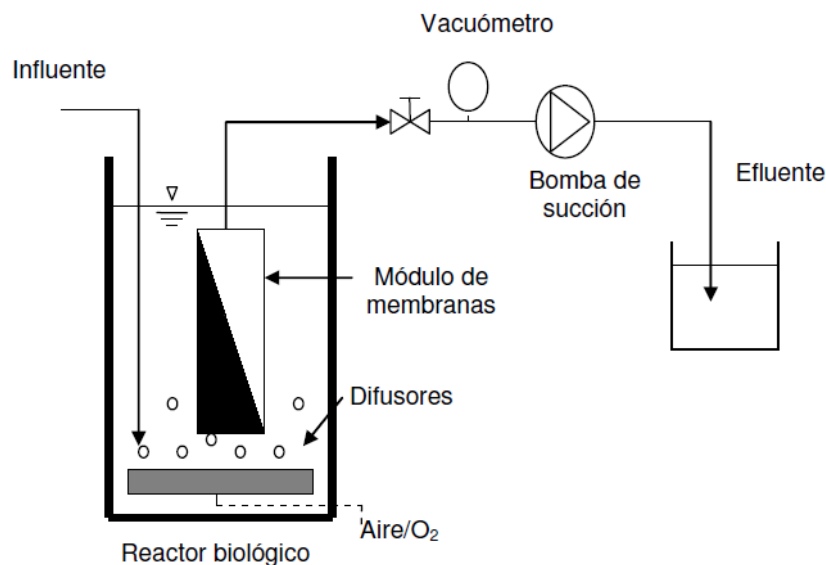


Figura 2.2 Biorreactor con membrana en configuración sumergida.



2.3.1.2. BRM externos

La segunda configuración son los BRM con configuración externa o recirculado, el cual involucra una recirculación del licor mezclado a través del módulo de membranas, en el que se utilizan principalmente membranas tubulares que están fuera del reactor (Cornel y Krause, 2006; Cicek, 2003) (Figura 2.3). La fuerza impulsora es la presión creada por una alta velocidad de flujo cruzado a lo largo de la superficie de las membranas.

El control del ensuciamiento de la membrana se realiza mediante una alta velocidad del permeado a través de los canales de filtración y una limpieza química. Este tipo de BRM es el más antiguo.

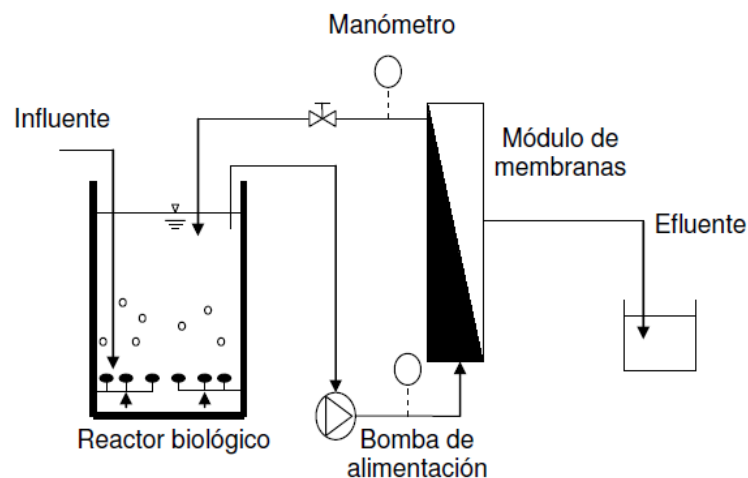


Figura 2.3 Biorreactor con membrana en configuración externa.

2.3.2. Diferencias entre los tipos de configuración de los BRM

En la Tabla 2.7 se muestran las diferencias de los dos tipos de configuraciones de los biorreactores con membranas. La aireación dentro del reactor proporciona el oxígeno necesario tanto para la actividad de los microorganismos como para mantener al reactor completamente mezclado. En los BRM sumergidos, se utiliza generalmente un difusor de burbuja gruesa. Este sistema no ofrece una eficiente transferencia de oxígeno (Gander et al., 2000), pero sí crea un flujo cruzado turbulento (con una velocidad de aireación aproximadamente de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) sobre la superficie de las membranas, esto ayuda a mantener un flujo constante a través de las membranas, reduciendo la acumulación de sólidos en su superficie, incrementando así el ciclo de operación del sistema.



En la configuración externa, la aireación se realiza a través de un difusor de burbuja fina, el cual ofrece una mejor transferencia de oxígeno (Gander et al., 2000). El flujo cruzado generado por la recirculación del licor mezclado es mayor (entre 2 y 4 m·s⁻¹) comparado con los BRM sumergidos.

Los BRM con configuración externa, debido a la recirculación de la biomasa presentan un mayor consumo de energía, lo que provoca que estos sistemas tengan mayores costos de operación, además de que trabajan con presiones transmembrana mayores a 0.5 bares, generando un flux más alto de hasta 120 L m⁻² h⁻¹. Por otro lado, los BRM sumergidos trabajan con presiones transmembrana menores a 0.5 bares, lo que implica un flux bajo de 10-60 L m⁻² h⁻¹, provocando así una mayor inversión inicial de capital.

Tabla 2.7 Comparación entre los BRM sumergidos y los BRM con membranas externas.

Biorreactor con membrana sumergida	Biorreactor con membrana externa
Costos de aireación altos (90%)	Costos de aireación bajos (20%)
Costos de bombeo muy bajos	Costos de bombeo altos (60-80%)
Flux de operación de 10-60 L·m ⁻² ·h ⁻¹	Flux de operación de 10-120 L·m ⁻² ·h ⁻¹
Frecuencia de limpieza baja	Requiere mayor frecuencia de limpieza
Costos de operación bajos	Costos de operación altos
Inversión inicial fuerte	Inversión inicial menor
Presiones transmembrana bajas (0.05-0.5 bar)	Presiones transmembrana altos (0.5-5 bar)

Fuente: (Stephenson et al., 2000)

2.3.3. Ventajas de los BRM

Las técnicas biológicas del tratamiento de las aguas residuales son muy antiguas y se vienen usando desde hace aproximadamente 100 años. Desde la aparición en 1914 de la patente desarrollada por Arden y Locket sobre el sistema de lodos activados, los tratamientos aplicados en la depuración de aguas residuales urbanas emplean dicha tecnología. A lo largo de los años, el sistema ha sufrido numerosas modificaciones, mediante las cuales se ha pretendido mejorar la eficacia en cuanto a la eliminación de materia orgánica, reducir el espacio necesario para la instalación, eliminar nutrientes como fósforo y nitrógeno, o reducir los costos del proceso.



La tecnología de membrana, en un principio tenía limitado su uso como tratamiento de aguas residuales. La microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa se utilizaban en áreas donde había requerimientos de vertido muy rigurosos o donde se pretendía reutilizar el agua depurada (Metcalf y Eddy, 2000). Los factores principales que limitaron el desarrollo de la tecnología de membrana fueron el elevado costo de inversión y de operación, y un inadecuado conocimiento de las ventajas potenciales de las membranas en el tratamiento de las aguas residuales. Sin embargo, la aparición de módulos de membrana menos costosos y más efectivos, junto con el endurecimiento de los requisitos de vertido, determinó que la tecnología de membrana volviera a cobrar interés.

La aparición de membranas poliméricas menos costosas y más resistentes, junto con los requerimientos de presiones menores y la obtención de un flujo de permeado mayor, ha potenciado el uso mundial de los BRM (Adham et al., 2001). En este sentido, las principales ventajas que presenta la tecnología de BRM con respecto al sistema de lodos activados son:

1. Tamaño compacto. La combinación de varios procesos unitarios dentro de uno y la habilidad de operar altas concentraciones de biomasa, significativamente reduce el tamaño de los BRM (Trusell et al., 2005), comparados con los sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales.
2. Barrera para la retención de sólidos y microorganismos. Usando membranas para la separación de los sólidos, se obtienen efluentes de mayor calidad debido a la retención de la materia orgánica suspendida, completa retención de microorganismos patógenos, eliminación de moléculas solubles de alto peso molecular (Trusell et al., 2005; Adham et al., 2001).
3. Remoción de compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes. Los BRM son capaces de trabajar con condiciones de operación muy amplias como el TRH y el TRS. Junto con estas propiedades y con la capacidad de las membranas para la retención de contaminantes y de microorganismos en su superficie, es posible aislar microorganismos con exoenzimas específicas capaces de biotransformar o mineralizar contaminantes orgánicos.



Además, la ausencia de un sedimentador secundario permite, el crecimiento de microorganismos específicos como las bacterias nitrificantes y bacterias capaces de degradar compuestos de difícil degradación, los cuales se desarrollan y persisten en el sistema aún bajo tiempos de retención celular cortos (Cicek et al., 2003).

4. Se consigue una calidad del efluente con baja presencia de microorganismos patógenos, que permitirá su directa reutilización (Ueda y Horan, 2000).

5. La membrana retiene no sólo toda la biomasa sino también previene el escape de enzimas exocelulares y de oxidantes solubles que crean un licor mezcla más activo respecto a la capacidad de degradar una gama más amplia de compuestos (Cicek et al., 1999).

2.4. Membranas y procesos de separación con membranas

Una membrana puede definirse como una delgada película que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia, tal y como puede observarse en la Figura 2.4. Estas membranas que permiten solamente el paso de algunas materias son conocidas como membranas semipermeables (Aptel y Buckley, 1998). Por tanto, es permeable-selectiva, ya que es más permeable a los constituyentes que pasan a través de él (que luego se convierten en el permeado) que aquellos que son rechazados por él (que constituyen el concentrado). El grado de selectividad depende del tamaño de los poros de la membrana.

El poro de membrana más grueso, está asociado con la microfiltración (MF), puede rechazar el material particulado. La membrana más selectivas, está asociado con la ósmosis inversa (OI), se puede rechazar con una sola carga (es decir, monovalente) iones como el sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-). Dado que el diámetro hidráulico de estos iones es menor que 1 nm, por tanto es lógico que los poros de una membrana de ósmosis inversa sean muy pequeños. De hecho, sólo son visibles con la mayor potencia útil de los microscopios.

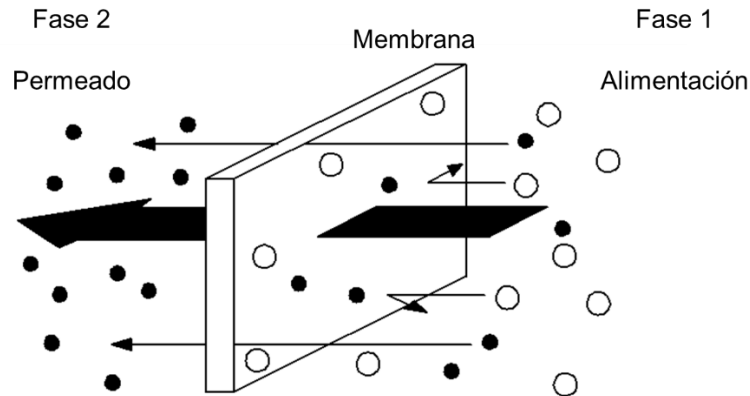


Figura 2.4 Membrana semipermeable.

Una operación de membrana puede definirse como una operación donde una corriente de alimentación está dividida en dos: un permeado, conteniendo el material que ha pasado a través de la membrana, y un retenido, conteniendo las especies que no la atraviesan. (Figura 2.5).

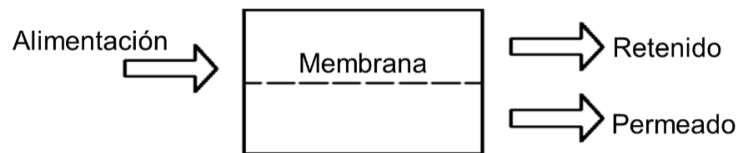


Figura 2.5 Principio de una operación de membrana.

Las membranas se pueden definir en función del tipo de separación a la que se puede poner, que a su vez proporciona una indicación por el tamaño de los poros. Los cuatro procesos clave de la separación por membrana en la que el agua forma el producto permeado son Osmosis Inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) (Figura 2.6). Este último puede ser definido en términos del diámetro de poro equivalente, normalmente en μm , o la masa equivalente a la molécula más pequeña en Dalton (Da) que la membrana es capaz de rechazar, donde 1Da representa la masa de un átomo de hidrógeno. Para las membranas de UF en concreto, la selectividad se define por el peso molecular de corte (MWCO) en Dalton. Para los procesos de membrana identificados, se aplica presión para forzar que el agua pase a través de la membrana.

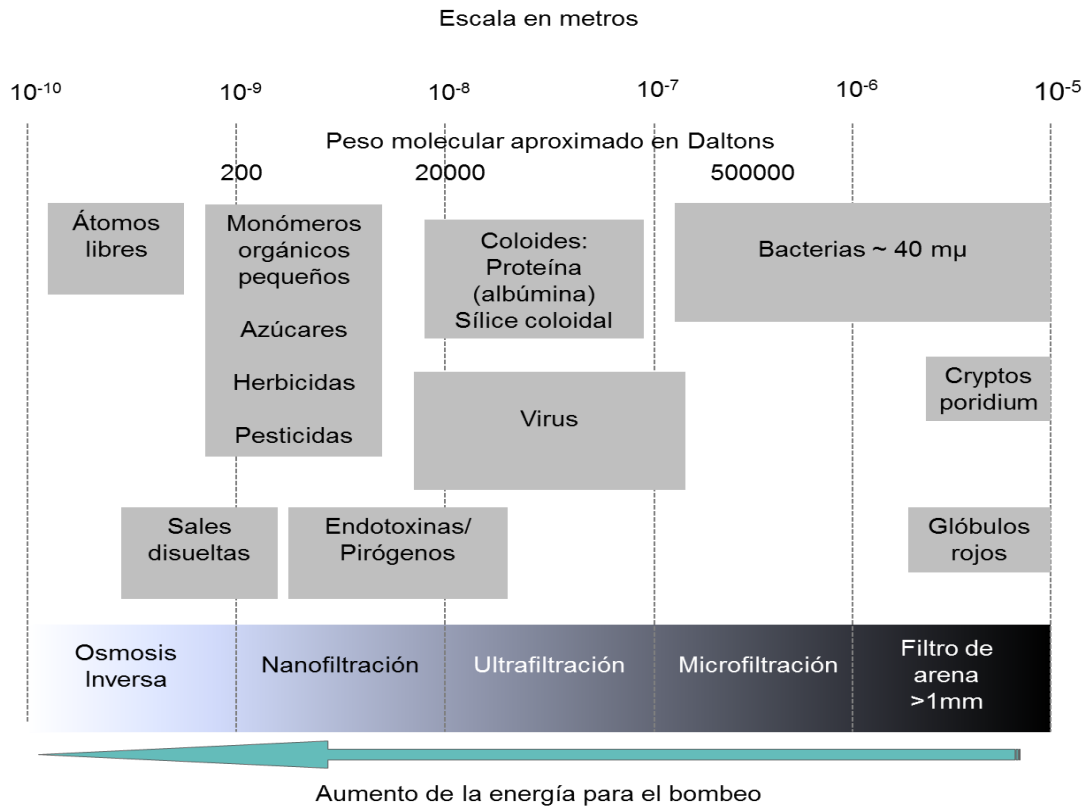


Figura 2.6 Descripción general de los procesos de separación con membrana.

Fuente: (Judd y Jefferson, 2003).

La tecnología de membranas que se aplican al sector municipal son en su mayoría basadas en la presión y, al mismo tiempo en la permeabilidad y selectividad de la membrana en donde los mecanismo de separación pueden variar de un proceso a otro, estos procesos tienen los mismos fines comunes de purificar el producto permeado y retener el concentrado del agua.

El rechazo de los contaminantes en última instancia, supone una limitación fundamental en todos los procesos de membrana. Los constituyentes rechazados tienden a acumularse en la superficie de la membrana, produciendo varios fenómenos que conducen a una reducción en el flujo de agua a través de la membrana a una presión transmembrana dado (PTM). Estos fenómenos se conocen colectivamente como el ensuciamiento. Teniendo en cuenta que ensuciamiento de la membrana representa la principal limitación a la operación de la membrana del proceso.



2.4.1. Materiales de la membrana

Existen principalmente dos tipos diferentes de material de la membrana, estos pueden ser polímeros y cerámicos. También existen filtros de membrana metálica, pero estos tienen aplicaciones muy concretas que no se relacionan con los BRM (Judd, 2006).

La membrana debe ser mecánicamente fuerte (tener integridad estructural). Por último, el material normalmente tiene una cierta resistencia al ataque térmico y químico, es decir, las temperaturas extremas, el pH y las concentraciones de oxidantes que normalmente se presentan cuando la membrana está químicamente limpia, e idealmente, debe ofrecer cierta resistencia a la suciedad (Judd, 2006).

Mientras que, en principio, cualquier polímero puede ser utilizado para formar una membrana, sólo un número limitado de materiales son adecuados para la elaboración de membranas usadas en los procesos de separación. Los materiales más comunes son:

- Difluoruro de polivinilideno (PVDF);
- Polietilsulfona (PES);
- Polietileno (PE);
- Polipropileno (PP);
- Polisulfona (PS).

2.4.2. Composiciones y configuraciones de la membrana

La composición del agua residual es muy importante a la hora de elegir el tipo de membrana a usar en un BRM. Una mala elección en la composición de la membrana puede hacer que ésta se estropee antes. Así, por ejemplo, en aguas con muchos cristales orgánicos se producen fuertes abrasiones en membranas cerámicas acortando su vida media; para este tipo de aguas residuales convendría más una membrana orgánica.

Para obtener un rendimiento óptimo, las membranas usadas en el BRM deben cumplir una serie de requisitos indispensables (Manem y Sanderson, 1998):



- Deben ser inertes y no biodegradables.
- Deben ser resistentes a las sustancias químicas utilizadas para su limpieza, a altas presiones y elevadas temperaturas.
- La distribución de los poros ha de ser uniforme y la porosidad elevada, ya que así se consigue un mejor rendimiento de filtración.
- Las membranas tiene que ser neutras o bien tener una carga negativa para evitar la adsorción de los microorganismos, y preferiblemente hidrófilas.
- Deben tener una alta vida media para que sean rentables.

La configuración de la membrana, es decir, su geometría y la forma en que está orientada en relación con el flujo de agua, es crucial para determinar el rendimiento del proceso general (Judd, 2006).

Idealmente, la membrana se debe configurar con el fin de tener:

- a) Un alto grado de turbulencia para la transferencia de masa en el lado de alimentación;
- b) un área de la membrana alta en relación al volumen del módulo;
- c) Un bajo gasto energético por el volumen de agua por unidad de producto;
- d) Un bajo costo por unidad de superficie de membrana;
- e) Un diseño que facilite la limpieza;
- f) Un diseño que permita la modularización.

Hay seis configuraciones principales utilizadas actualmente en los procesos de membranas, las cuales tienen diversas ventajas y limitaciones prácticas (Judd, 2006). En la Tabla 2.8 se presentan sus principales características y aplicaciones.

Las diferentes configuraciones se basan ya sea en una geometría plana o cilíndrica y comprenden:

1. Filtro de cartucho (FC)
2. Hoja plana (FS)
3. Espiral (SW)
4. Multitubular (MT)
5. Tubo capilar (CT)
6. Fibra hueca (HF)

Tabla 2.8 Configuraciones de la membrana.

Configuración	Costo	Turbulencia	Retrolavable	Aplicación
FC	Muy bajo	Muy pobre	No	ED, MF, SST bajos
FS	Fuerte	Excelente	No	ED, UF, OI
SW	Bajo	Pobre	No	OI, UF
MT	Muy fuerte	Muy buena	No	MF, UF, SST altos
CT	Bajo	Excelente	Si	UF
HF	Muy bajo	Muy pobre	Si	MF, UF, OI

Fuente: (Judd, 2006).

Debido a que el módulo de MT funciona con el flujo del interior al exterior del tubo, mientras que el HF opera de afuera hacia adentro, la distancia intersticial se define por (Figura 2.7):

- El diámetro del tubo para un módulo MT,
- La distancia entre los filamentos para un módulo de HF,
- El canal de ancho para un módulo FS.

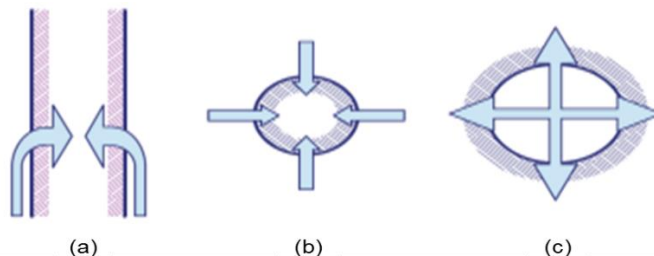


Figura 2.7 Esquema que muestra el flujo a través de la membrana: (a) FS, (b) TC o MT y (c) HF.

Fuente: (Judd, 2006).

2.5. Problemática asociada a la operación de los BRM

La colmatación o taponamiento de las membranas representa el problema principal en la operación de los BRM. La colmatación es un término relacionado con la disminución de la capacidad de filtración de las membranas la cual está directamente influenciada por la deposición de partículas sobre la superficie de las membranas y la obstrucción de estas en los poros de las mismas. En la práctica donde el flujo es constante, la colmatación da como resultado un incremento en la presión transmembrana y por consiguiente una disminución del flujo (Chang et al., 2002).



Este fenómeno puede ser atribuido principalmente a partículas orgánicas (sustancias poliméricas extracelulares, SPE) y a partículas inorgánicas. La colmatación por compuestos inorgánicos ocurre debido a la precipitación de compuestos con Fe^{3+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} y a un gradiente de concentración (fenómeno de la polarización), lo cual es muy común en membranas de ósmosis inversa y nanofiltración. Los productos microbianos solubles (PMS) son considerados como el mayor constituyente de la colmatación de las membranas en los BRM (Taniguchi et al., 2003).

La colmatación de las membranas en los BRM se atribuye a las interacciones fisicoquímicas entre el licor mezclado (biofluido) y las membranas (Herrera et al., 2006). Desde que la superficie de las membranas entra en contacto con el lodo biológico se lleva a cabo la deposición de sólidos sobre éstas, permitiendo obtener un fluido más limpio. A partir de que esto, se forma una capa superficial de lodos sobre la superficie de las membranas lo que se denomina colmatación reversible que se remueve con un lavado físico.

La colmatación interna de las membranas causada por la adsorción de material disuelto dentro de los poros es considerada como una colmatación irreversible. Este material es generalmente removido por medio de lavados químicos.

La colmatación está específicamente relacionada con la interacción de los sólidos con las membranas, lo que puede consistir en la formación de biopelículas o la acumulación de material orgánico natural (incluyendo SPE) en la superficie de las membranas (Herrera et al., 2006). Las SPE son una mezcla compleja de proteínas, carbohidratos, polisacáridos, ADN, lípidos y sustancias húmicas que rodean a las células y forman las películas y flocs microbianos (Liss, 2002; Liao et al., 2001).

La colmatación es un fenómeno causado por la concentración de la biomasa dentro del reactor. La colmatación biológica es el resultado de interacciones entre la superficie de las membranas y los componentes de la biomasa o el lodo, que consisten de células microbianas o sus agregados, productos de la secreción microbiana, constituyentes de las células provenientes de la lisis celular.



Mann (2001), Wisniewski (2001), Roorda y van dar Graaf (2000), determinaron que la colmatación puede ser debida a tres diferentes mecanismos: adsorción de las SPE en la superficie de las membranas, obstrucción de los poros por las células y a la formación de biopelículas, como una consecuencia de un proceso de Mineralización Biológicamente Inducida (MBI) (Figura 2.8).

De acuerdo a esto, ciertos compuestos tales como carbonatos, hidróxidos, fosfatos, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} presentes en las biopelículas, son depositados sobre la matriz de las SPE mediante precipitación, lo cual aumenta las interacciones entre varios procesos metabólicos y el medio ambiente circundante. La presencia de SPE solubles y suspendidas permite la acumulación de este material en la superficie de las membranas y dentro de los poros (Mukai et al., 1999; Chang y Lee, 1998).

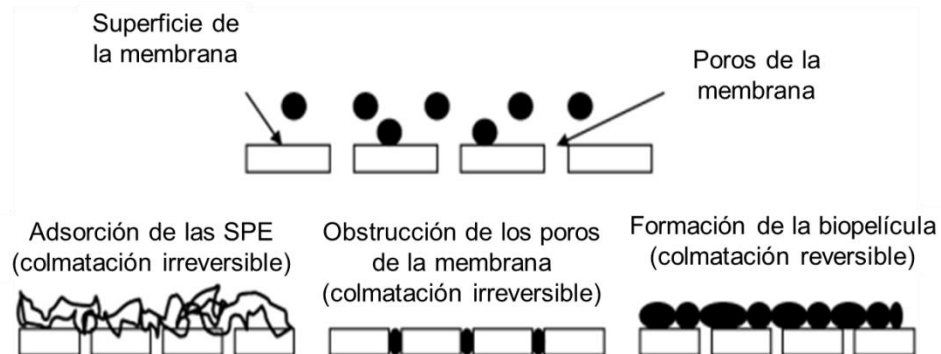


Figura 2.8 Mecanismos de la colmatación en los biorreactores con membranas.

Fuente: (Mann, 2001; Wisniewski, 2001; Roorda y van dar Graaf, 2000).

La adsorción física y química de las SPE puede ocurrir durante el flujo. La adsorción física involucra interacciones débiles (fuerza de van Der Waals), las cuales pueden ser solo una simple deposición entre las SPE y la superficie de las membranas. La adsorción química, involucra una fuerza de adhesión más grande (puentes de hidrógeno), por lo tanto, la energía entre las SPE y la superficie de la membrana es mayor. Consecuentemente, se deben utilizar agentes químicos para remover las SPE adheridas en la superficie de las membranas (Flemming et al., 1996).



También puede ocurrir una colmatación irreversible dependiendo de la naturaleza de las interacciones. Todos los parámetros que intervienen en el diseño y operación de los procesos en los BRM tienen una influencia sobre la colmatación de la membrana. Hay tres factores que definen éste proceso, las características del módulo de la membrana, los parámetros de alimentación y la biomasa y las condiciones de operación (Pierre Le-Clech et al. 2006) (Figura 2.9).

Las propiedades fisicoquímicas del lodo están directamente influenciadas por las condiciones de operación del proceso biológico, resultando en efectos subsecuentes en el taponamiento de las membranas (Liao et al., 2001). La viabilidad económica de los BRM está directamente relacionada por el flujo, la frecuencia de retrolavados, limpieza química y el tiempo de vida de los módulos de membranas.

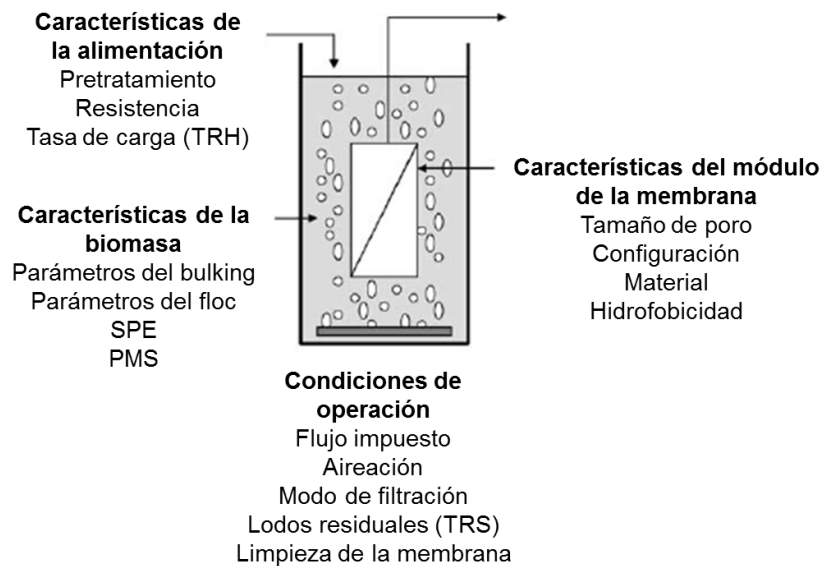


Figura 2.9 Factores que afectan el ensuciamiento en los biorreactores con membranas.

Fuente: (Pierre Le-Clech et al. 2006).

El desarrollo de materiales y configuraciones de los módulos de membrana para su aplicación en esta tecnología se ha elevado por la necesidad de eliminar o reducir su colmatación y los problemas asociados a él. La naturaleza y la dimensión de la colmatación dependen tanto de las características del agua residual, como de las condiciones hidrodinámicas del módulo de membranas.



2.5.1. Reducción de la colmatación de las membranas

La colmatación de las membranas puede reducirse de tres formas:

- a. La eliminación de las partículas causantes del taponamiento por medio de un pretratamiento o tratamiento in situ.
- b. Provocando una turbulencia en las membranas.
- c. Reducir el flujo de alimentación (condiciones subcríticas).

Todas estas operaciones generan costos adicionales al proceso, la operación de generar la turbulencia genera un costo operacional, las operaciones de eliminación de partículas y reducción del flujo generan costo en la inversión. Es esencial optimizar el sistema para eliminar la colmatación, o reducir los problemas producidos por él sin que esto genere costos excesivos (Stephenson et al., 2000).

En los BRM, no es viable eliminar las partículas causantes del taponamiento por medio de un pretratamiento, debido a que estas constituyen una carga importante de materia orgánica necesaria para el tratamiento biológico (Stephenson et al., 2000). De las dos operaciones restantes, la generación de turbulencia mediante el sistema de aireación es la forma más propia de los BRM. Por otro, la reducción del flujo, es la técnica utilizada por los BRM sumergidas, ya que reducir el flujo que conlleva a operar con PTM inferiores, lo que provoca un menor ensuciamiento de las membranas.

2.5.2. El fenómeno del ensuciamiento de la membrana

El rendimiento de los procesos de membrana se ve gravemente afectada por el ensuciamiento. El ensuciamiento causa pérdida en el flujo y calidad del agua, reduce la eficiencia de operación, el tiempo perdido de operación, el reemplazo prematuro de la membrana y mayores costos de operación. Por lo general, los factores de ensuciamiento de las membranas de OI, UF y MF varían de 90, 80 y 30%, respectivamente. El ensuciamiento de la membrana es frecuentemente confundida con la polarización por concentración. Las causas de la suciedad varían dependiendo de la naturaleza de las interacciones del soluto y soluto-membrana (Pierre Le-Clech et al. 2006).



El ensuciamiento es a menudo el resultado de una fuerte interacción entre la membrana y los componentes en la corriente de alimentación, por ejemplo, el ensuciamiento por coloides, hierro y biomateriales puede ser especialmente grave. Como regla general, una reducción de flujo que es reversible es debido a la concentración la polarización, mientras que una reducción del flujo irreversible es debido a la suciedad. La caída de flujo por lo general es recuperable después de la limpieza. Del mismo modo, la precipitación de sales poco soluble se puede prevenir mediante un sistema de pretratamiento bien diseñado (Pierre Le-Clech et al. 2006).

No es sorprendente que la prevención y reducción de la tasa de ensuciamiento y polarización de la concentración son factores importantes en el diseño y operación de sistemas de membrana, los resultados de ensuciamiento en los costos de operación son más altos debido a paradas frecuentes para la limpieza que a su vez afecta negativamente la vida de membrana. Además, un menor rendimiento esperado garantiza mayor área de superficie de la membrana que resulta en mayores costos de capital y de operación.

El flujo de un solvente a través de una membrana es aproximadamente proporcional a la presión aplicada como se explicó anteriormente. Para líquidos distintos del agua pura, sin embargo, esta proporcionalidad no existe y el flujo de permeado puede ser tan bajo como 20% de la del agua pura. El flujo de permeado se estabiliza después de una rápida disminución inicial. El valor del flujo en estado estacionario es una función de la naturaleza de la alimentación (viscosidad, la concentración de solutos y la difusividad, pH, fuerza iónica) y las condiciones de operación, tales como tasa de corte del fluido en la superficie de la membrana y la caída de presión transmembrana.

La mayoría de las sustancias que se incrustan son hidrófobas y tienen una carga de superficie (Mulder, 1997; Cheryan, 1998). Las proteínas tales como la albúmina sérica bovina (BSA) son fácilmente adsorbidos en la superficie de las membranas hidrofóbicas, debido a las interacciones hidrofóbicas, de solutos hidrofílicos, por ejemplo, dextrano. Con una adsorción de sólo $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ soluciones de BSA puede resultar una pérdida del 25% del flujo con una acumulación de menos de $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ de la proteína (que corresponde a una monocapa completa de la proteína en la superficie).



La capa adsorbida es también más difícil de eliminar de una membrana hidrofóbica que de una membrana hidrofílica. Las sustancias típicas que se incrustan en las membranas se presentan en la Tabla 2.9.

La depurificación de agua de ósmosis inversa y las plantas de nanofiltración, por lo tanto, se basan en el pretratamiento del agua de alimentación para el control de ensuciamiento. Así, el agua no debe tener ninguna sílice coloidal o de hierro, ni sales poco solubles en el flujo de rechazo ya que podrá exceder los límites de solubilidad, limitando la recuperación del producto del agua. Además, los sistemas están diseñados para prevenir la contaminación biológica, la carga levemente negativa de las bacterias y el resultado de hidrofobicidad en la formación de una biopelícula de gel. Por lo general, una disminución del flujo rápido en sistemas de ósmosis inversa indica la presencia de incrustantes.

Tabla 2.9 Fuentes de ensuciamiento de la membrana.

Sustancia	Grado y/o mecanismos
Fe, Mn, Al, Hidróxidos	Ensuciamiento severo, cinética rápida
Sales minerales ¹	Formar escalas mineral cuando su solubilidad es superada.
Coloides	Cargadas eléctricamente y el potencial Zeta determine su ensuciamiento.
Microbiológicas	Forma una capa de gel de biopelícula.
Proteínas	Incrustaciones por hidrofóbicos e interacciones de cargas.
Polielectrólitos	Incrustaciones de interacción de cargas.
Ácidos orgánicos	Ácidos húmicos y fúlvicos provocan el ensuciamiento severo.
Grasas y aceites	Ensuciamiento de las membranas hidrofóbicas.
Sólidos suspendidos ²	No puede exceder de 0.5 ppm.

¹ CaCO₃, CaSO₄, BaSO₄, SrSO₄

² Aplicable a OI/NF

Fuente: (Mulder, 1997; Cheryan, 1998).

2.6. Limpieza de las membranas

Para prevenir la continua acumulación de sólidos sobre la superficie de las membranas, es necesario llevar a cabo una limpieza física y química de las membranas.



2.6.1. Limpieza física

Las técnicas de limpieza física para BRM incluyen principalmente la relajación de la membrana (donde se detiene la filtración) y el retrolavado de la membrana (donde permeado se bombea en sentido inverso a través de la membrana).

Estas técnicas se han incorporado en los diseños de la mayoría de los BRM como las estrategias de operación estándar para limitar el ensuciamiento, aunque el retrolavado vigoroso no es una opción para las membranas de placa plana sumergida. El retrolavado se ha introducido con éxito para eliminar la mayor parte del ensuciamiento reversible que se encuentra sobre la superficie de la membrana (Psoch y Schiewer, 2006). Los parámetros clave en el diseño del retrolavado son su frecuencia, la duración, la relación entre estos dos parámetros y su intensidad.

Un estudio basado en un tiempo de succión entre 8 y 16 minutos, se encontró que tienen un mayor efecto en la eliminación de ensuciamiento que la intensidad de aireación ($0.3-0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) y el tiempo de lavado (25-45 s) (Schoeberl et al., 2005). Esta operación de antiensuciamiento obviamente afecta los costos de operación así como la energía necesaria para lograr una presión adecuada para pasar al permeado en contracorriente. Además, entre el 5 y 30% del permeado producido se utiliza en el proceso.

La relajación de la membrana (funcionamiento no continuo de la membrana) mejora significativamente el rendimiento de la membrana. La eficiencia de eliminación de ensuciamiento de este método puede aumentar aún más cuando se aplica el aire lavado durante la relajación (Hong et al., 2002). Algunos estudios han informado de que este tipo de operación puede no ser económicamente viable en BRM a gran escala (Hong et al., 2002), sin embargo, el costo y el análisis de la productividad probablemente se debe comparar contra el sistema de retrolavado.

El aire también puede ser utilizado como el medio de lavado a contracorriente (Sun et al., 2004). Aunque para mejorar el flujo en casi un 400% (en comparación con la operación continua), se requiere 15 minutos de aire retrolavado cada 15 minutos de filtración para obtener este resultado. Sin embargo, el aire retrolavado es un método eficiente para la recuperación del flujo, sino que también puede presentar problemas potenciales de rotura de la membrana.



En los BRM sumergidos, la aireación con burbujas gruesas procedente de la parte inferior del módulo de membranas, permite eliminar las partículas acumuladas en ella. Aun así, y en el caso de los BRM externo, para restaurar el flujo es necesario llevar a cabo una limpieza física y química de las membranas.

La frecuencia de limpieza de las membranas depende de las condiciones de operación (tiempo de operación, características del agua de alimentación, flux, entre otros). Por lo tanto, el retrolavado es un proceso completamente automatizado, siendo iniciado en la mayoría por relojes programables o temporizadores. El retrolavado puede iniciar cuando la presión transmembrana (PTM) se incrementa (hasta una cierta presión) y el flux se reduce hasta un cierto porcentaje respecto al flux inicial (Vargas et al., 2008).

2.6.2. Limpieza química

Se espera que la eficiencia del retrolavado tienda a disminuir con el tiempo de operación debido al ensuciamiento irreversible que se acumula en la superficie de la membrana. Por lo tanto, además de las estrategias de limpieza física, los diferentes tipos o intensidades de limpieza química también pueden ser recomendados (Lim et al., 2004).

Estos incluyen:

- Retrolavado mejorado químicamente (diario)
- Mantenimiento de la limpieza con alta concentración de productos químicos (semanal), y
- Tratamiento intensivo o recuperación con productos químicos (una o dos veces al año).

El mantenimiento de limpieza se utiliza para mantener la permeabilidad de diseño y ayudar a reducir la frecuencia de la limpieza intensa. La limpieza intensiva se lleva a cabo generalmente cuando la filtración ya no es rentable debido a una elevada PTM. En condiciones normales, los agentes de limpieza frecuentes son hipoclorito de sodio (para incrustantes orgánicos) y ácido cítrico (para inorgánicos). El hipoclorito de sodio hidroliza las moléculas orgánicas, y por lo tanto afloja las partículas y la biopelícula unidos a la membrana (Lim et al., 2004).



La limpieza química de las membranas se requiere cada vez que el flujo permeado disminuye un 20% respecto al flujo original. En la mayoría de los casos, la limpieza química se lleva a cabo entre 3 y 6 meses (Till y Mallia, 2001). Es importante decir que una vez que se detecte que las membranas están sucias, éstas deben ser limpiadas inmediatamente ya que si una membrana sucia continua trabajando su deterioro puede ser irreversible haciendo entonces, el reemplazo de las mismas.

2.7. Procesos de digestión anaerobia

Los procesos de digestión anaerobia han sido principalmente aplicados a residuos con alta carga orgánica y aguas residuales (Donoso et al., 2009; Montero et al., 2008). Tienen la capacidad de degradar ciertos compuestos tóxicos, así como contaminantes orgánicos comunes en aguas residuales industriales si las condiciones favorables son establecidas.

La digestión anaerobia ha avanzado a niveles elevados de aplicación y se ha establecido como una opción viable en el tratamiento y restauración de muchos efluentes de las industrias. El tratamiento anaerobio de aguas residuales con niveles de contaminación medianos y altos, es en el presente aceptada como una tecnología probada (Wheatley, 1990). Involucra la degradación y estabilización de materiales orgánicos bajo condiciones anaerobias por organismos microbianos (Chen et al., 2008); este proceso se basa en un consorcio de poblaciones de microorganismos simbióticos e interdependientes, los cuales son capaces de utilizar un diverso espectro de sustratos en la ausencia de oxígeno para la síntesis de productos finales (Ghaly, 1996); esta degradación anaerobia de materia orgánica puede ser llevada a cabo en un amplio rango de temperaturas incluyendo condiciones termofílicas y mesofílicas (Tartakovsky et al., 2007).

La digestión anaerobia es un proceso complejo que involucra la participación de un gran número de poblaciones microbianas, que a menudo están ligadas por sus sustratos y productos individuales. La metanogénesis tiene un rango de sustrato limitado, por lo que a fin de lograr la degradación de la variedad de componentes orgánicos presentes en un agua residual, un proceso coordinado y secuencial debe tener lugar, donde el sustrato complejo se convierte en un producto intermedio simple, como se muestra en la Figura 2.10.

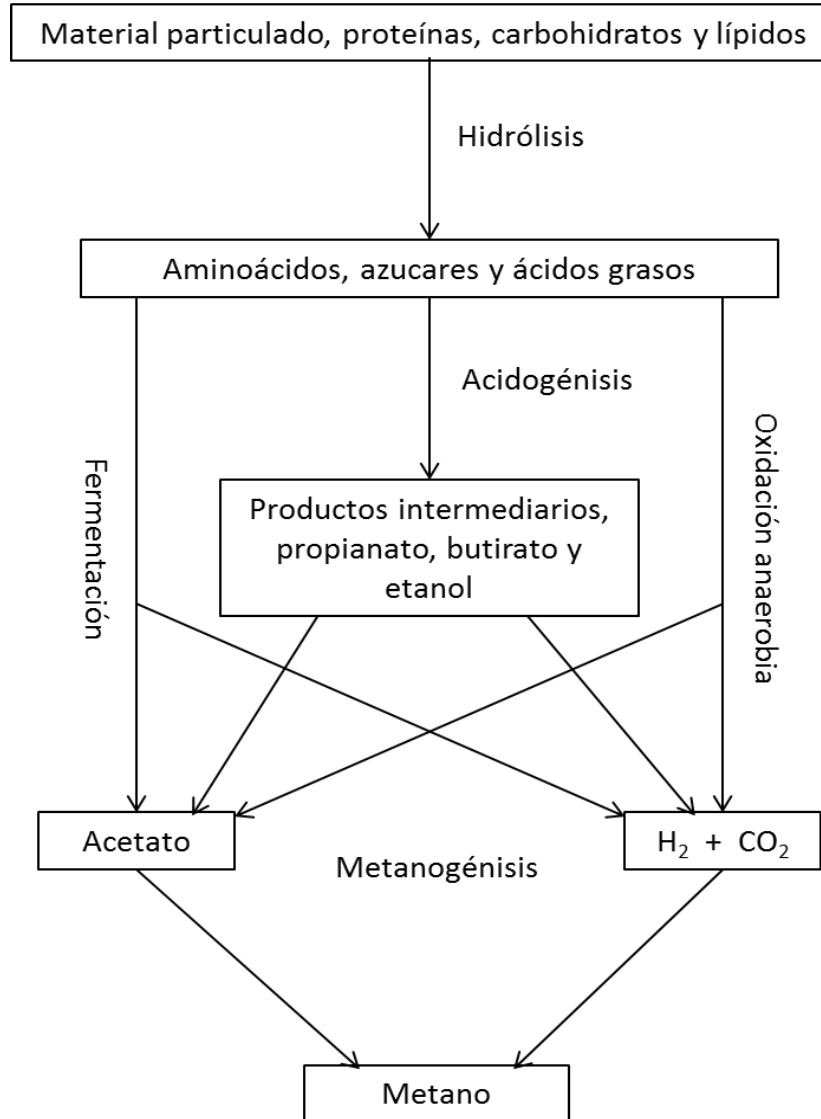


Figura 2.10 Diagrama esquemático de la conversión del flujo del carbono en el proceso de digestión anaerobia.

Fuente: (adaptado de Hutñan et al., 1999).

El primer grupo de organismos de la digestión anaerobia son las bacterias hidrolíticas fermentativas (acidogénicas). Estas bacterias hidrolizan los polímeros complejos a ácidos orgánicos, alcoholes, azúcares, hidrógeno y dióxido de carbono. El segundo grupo convierte los productos de fermentación de la etapa anterior en acetato y dióxido de carbono; la comunidad microbiana involucrada en este proceso son los organismos acetogénicos y organismos productores de hidrógeno.



El tercer grupo son los organismos metanogénicos, que convierten los compuestos simples (ácido acético, metanol, dióxido de carbono y más hidrógeno) en metano (Hutñan et al., 1999).

Este proceso ha tenido ventajas como la baja generación de lodos, requerimientos de nutrientes bajos, consumo reducido de energía, alta producción de metano el cual puede ser utilizado como una fuente de energía. La desventajas de este sistema es su lentitud, puede ser susceptible a trastornos debido a sustancias tóxicas, no es posible la remoción biológica del nitrógeno y el fósforo, puede requerir de un tratamiento adicional para cumplir con los requerimiento de descarga y puede ser sensible a los efectos adversos de temperaturas bajas (Montero et al., 2008; Mashad y Zhang, 2010).

2.7.1. Reactores anaerobios

Los reactores anaerobios son una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales (Donoso et al., 2009), están incrementándose para el tratamiento de varios tipos de aguas residuales por sus bajos costos operacionales, requerimientos de espacio pequeño, alta eficiencia en la eliminación de carga orgánica y baja producción de lodos, combinada con un beneficio neto de energía a través de la producción de biogás. El reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB) y el biofiltro anaerobio son los reactores anaeróbicos más frecuentemente utilizados (Rajinikanth et al., 2008).

2.7.2. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB)

El proceso UASB fue desarrollado por Lettinga y compañeros de trabajo a finales de los años 1970 (Lettinga et al., 1980). Inicialmente, el reactor fue diseñado para el tratamiento de las aguas residuales industriales concentradas y su aplicación se extendió posteriormente a tratamiento de aguas residuales.

Hoy en día, el reactor UASB se utiliza ampliamente para el tratamiento de varios tipos de aguas residuales, que forma parte de la tecnología anaerobia de alta velocidad.



El reactor UASB consiste en un único recipiente en el que el agua residual fluye hacia arriba a través de un lecho de lodo anaerobio que consiste en semicomunidades microbianas inmovilizadas. Los elementos que integran un reactor UASB son el sistema de distribución del influente, el separador de gas-sólidos, y el sistema de eliminación del efluente. El funcionamiento del reactor UASB se basa en el establecimiento de un lecho de lodo denso (zona de digestión) en la parte inferior del reactor en donde se lleva a cabo la degradación anaerobia de las aguas residuales orgánicas y tiene lugar la producción de biogás. La retención del gránulo se ve facilitada por la presencia de un separador de tres fases (también conocido como separador de sólido-líquido-gas) en la parte superior del reactor, donde se separa la fase acuosa, los sólidos y el gas (Lettinga G., 1995).

El lecho de lodo está formado básicamente por la acumulación de sólidos en suspensión entrantes y el crecimiento bacteriano. Bajo ciertas condiciones, en medio anaerobio y el sistema hidráulico de flujo ascendente, las bacterias pueden formar naturalmente agregados en copos y gránulos. El tamaño de las partículas granuladas del lodo tienen rangos de 1.0 a 3.0 mm de diámetro (Vlyssides et al, 2008; Yetilmezsoy, 2008). Con respecto a la concentración de los agregados a lo largo de la altura del reactor, se distinguen tres zonas en el reactor UASB (Figura 2.11): un lecho de lodo denso que consiste en agregados de biomasa en la sección inferior, un lecho de lodo que contiene flóculos finamente suspendidos o agregados, y una zona de agua clarificada que contiene casi sin sólidos por el decantador interior (Kalyuzhnyi, 2006). La concentración de sólidos puede variar de 50 a 100 g·L⁻¹ en la parte inferior y de 5 a 40 g·L⁻¹ en la zona más difusa en la parte superior del lecho de lodo del UASB (Tchobanoglous, 2003).

El reactor UASB presenta una serie de ventajas y desventajas como: bajos requerimientos de nutrientes, ahorro eléctrico (no requieren transferencia de O₂), subproductos como el metano que puede ser utilizado como energía alterna, niveles de eficiencia altos en la eliminación de materia orgánica, baja producción de biomasa, capacidad de trabajar con altas cargas volumétricas; en cuanto a las desventajas son principalmente consideraciones operativas, tales como largo tiempo de inicio, la posible necesidad de neutralizar la acidez mediante la adición de un álcali, y que el tratamiento adicional puede ser necesario, por ejemplo, el pulido del efluente para mejorar la calidad del agua tratada (Bermúdez et al., 2003; Tchobanoglous, 2003).

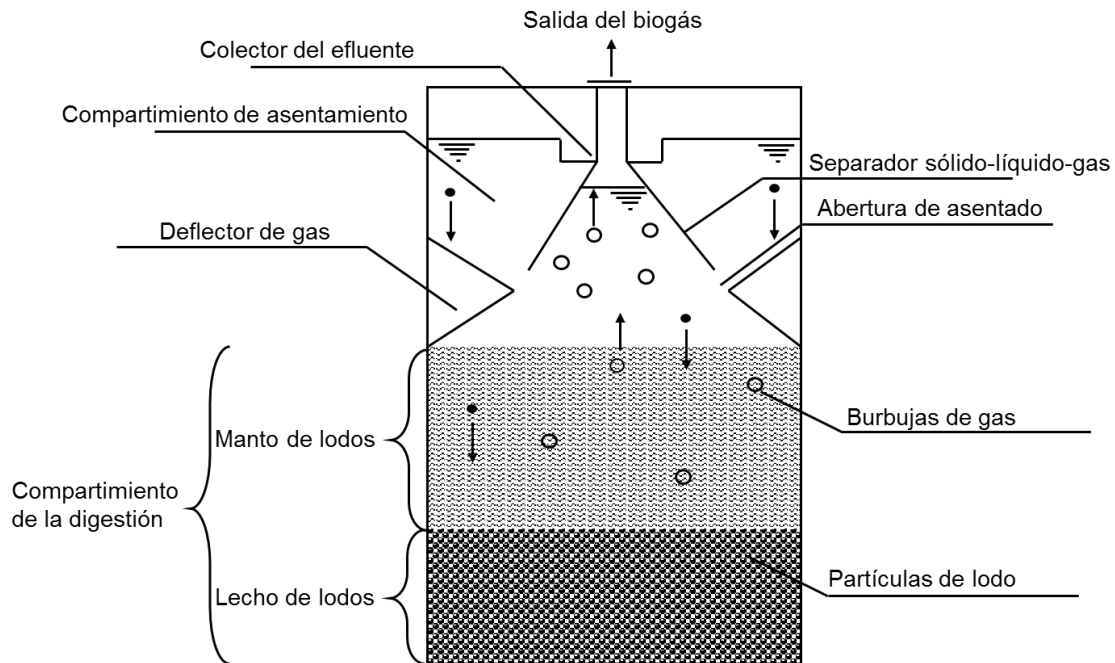


Figura 2.11 Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente.

Fuente: (Chernicharo de Lemos, 2007).

2.8. Cinética química

El área de la química que estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción se denomina cinética química. La velocidad de una reacción química depende de varios factores, de los cuales los más importantes son (Atkins y Jones, 2006):

- 1.- Concentración de los reactivos
- 2.- Temperatura
- 3.- Catalizador
- 4.- Estado físico de los reactivos

La velocidad (v) indica la variación de una propiedad con el tiempo y expresa la rapidez con que se consume un reactivo dado o se forma un producto.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Ecuación 2.1



Dónde:

x = propiedad (concentración, presión, conductividad).

2.8.1. Orden de la reacción

El orden de reacción es el factor exponencial que acompaña a la concentración (o cualquier propiedad que se está midiendo, ej. concentración) en la ecuación de velocidad, el cual no está relacionado con la estequiometría de la reacción (Atkins y Jones, 2006).

Reacciones de orden cero: $A \rightarrow \text{Productos}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Separando variables

$$d[A] = -kdt \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Integrando la ecuación

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$[A] - [A]_0 = -kt \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Representando $[A]$ en función del tiempo se obtendrá una línea recta de pendiente $-k$, si la reacción es de orden cero (Figura 2.12).

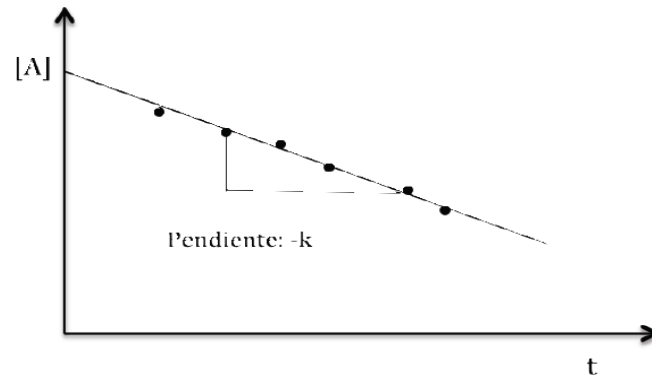


Figura 2.12 Linealización de la concentración de orden cero.

Fuente: (Atkins y Jones, 2006).

Reacciones de primer orden: $A \rightarrow \text{Productos}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Separando variables

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Integrando la ecuación

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$\ln[A] - \ln[A_0] = -kt \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A_0] \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Otra manera de representar $\ln[A]$ frente al tiempo, la Ecuación 2.11 puede escribirse como:



$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Ecuación 2.12

De esta ecuación se deduce que la concentración de reactivo $[A]$ disminuye exponencialmente con el tiempo, desde un valor inicial $[A]_0$ hasta un valor final cero.

Representando $\ln[A]$ en función del tiempo se obtendrá una recta con pendiente $-k$, si la reacción es de orden uno (Figura 2.13).

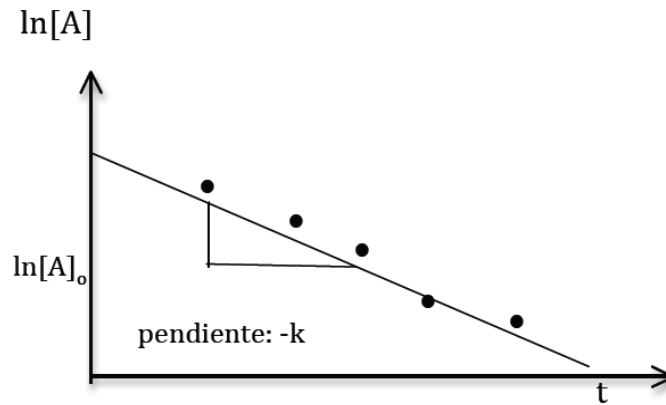


Figura 2.13 Linealización de la concentración de primer orden.

Fuente: (Atkins y Jones, 2006).

Reacciones de segundo orden: $A \rightarrow \text{Productos}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Separando variables

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Integrando la ecuación

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{Ecuación 2.15}$$



$$\int_{[A]_0}^{[A]} A^{-2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

Ecuación 2.16

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \rightarrow (-1)\left(-\frac{1}{[A]} = -kt - \frac{1}{[A]_0}\right)$$

Ecuación 2.17

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Ecuación 2.18

Representando $1/[A]$ en función del tiempo se obtendrá una recta con pendiente k , si la reacción es de segundo orden (Figura 2.14).

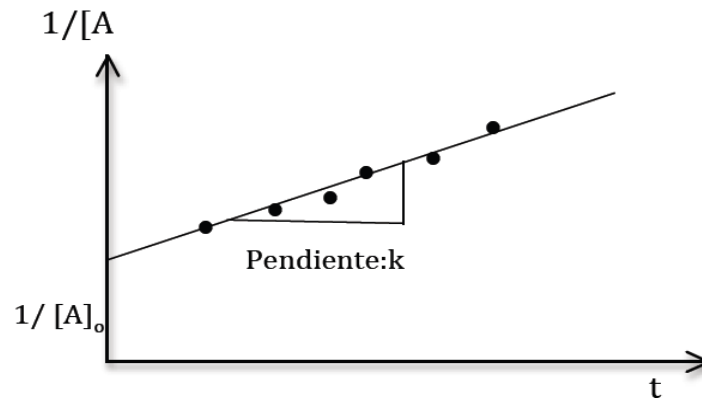


Figura 2.14 Linealización de la concentración de segundo orden.

Fuente: (Atkins y Jones, 2006).

2.8.2. Constante de velocidad

La constante k de las ecuaciones anteriores representativas de un orden sencillo, se denomina constante de velocidad de la reacción. Sus unidades se deducen fácilmente de la ecuación cinética y varían con el orden de reacción (Tabla 2.10).

Tabla 2.10 Unidades de la constante de velocidad.

Orden	Ecuación de velocidad	Unidades
Cero	$v=k$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Uno	$v=kc$	s^{-1}
Dos	$v=kc^2$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Fuente: (Atkins y Jones, 2006).



3. Metodología

La industria farmacéutica cuyas aguas residuales se utilizarán como modelo en este estudio es una empresa que se dedica a la elaboración de ingredientes activos para medicamentos (esteroidales y desinflamantes). Los principales procesos de producción son de síntesis orgánica. Agua de alta calidad se utiliza para la preparación de las soluciones de los productos químicos y agua potable se utiliza para el enfriamiento de las torres, lavado del equipo, limpieza de las áreas de producción y otro tipo de servicios. Se generan tres corrientes de agua residuales, una proveniente de los procesos de producción, otra de las purgas de las torres de enfriamiento y otra de los servicios sanitarios. Las aguas residuales de proceso se reciben en un tanque de recepción, luego pasan a un tanque amortiguador y por último a un tanque de neutralización antes de ser enviadas a la planta de tratamiento de ECCACIV en Jiutepec, Morelos.

3.1. Caracterización del agua residual

Se determinaron los parámetros DQO, pH, SDT, temperatura y conductividad del agua residual en estudio durante todo el período de la experimentación. Para obtener una caracterización más amplia del agua residual de la industria farmacéutica se realizaron y análisis de fluoruros, cloruros, sulfatos, nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal, nitrógeno total Kjeldahl, fenoles y sulfuros. Se realizó la determinación cuantitativa de BTEX y THM, así como un análisis cualitativo de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases y líquido-masas. Mediante adsorción atómica se realizó la determinación de presencia de metales en el agua residual.

3.2. Tratamiento del agua residual en un reactor anaerobio UASB

Con base en la caracterización del agua residual en estudio, además de neutralizar el agua residual, se decidió implementar un sistema de digestión anaerobia (UASB) para disminuir la DQO antes del proceso de biodegradación aerobia en biorreactores con membranas sumergidas.



Para esto se utilizó el reactor experimental UASB que se aprecia en la Figura 3.1. El reactor tenía un diámetro interno de 15 cm y una altura de 146 cm, la altura del lecho granular fue de 98 cm y la de la zona del agua de 22 cm. La salida del efluente estuvo ubicado a una altura de 120 cm desde el fondo. La parte superior del reactor contaba con un separador sólido-líquido-gas. El reactor UASB contaba con dos bombas peristálticas tipo Masterflex de control variable, una para alimentar el agua residual al reactor y la otra para recirculación del efluente, un recipiente de 50 L se colocó para coleccionar el efluente que posteriormente fue alimentado a tres BRM; al lado en la parte superior se instaló un sistema para la medición del biogás (metodología del desplazamiento) y en la parte de abajo se colocó un sistema para determinar la actividad metanogénica del lodo anaerobio (prueba simplificada de campo). El volumen del reactor fue de 26 L, el volumen de operación fue de 21 L y el volumen del lecho fue de 17 L. La carga orgánica fue de $10 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y el TRH de 23 h. La Tabla 3.1 muestra los parámetros de operación del reactor UASB.

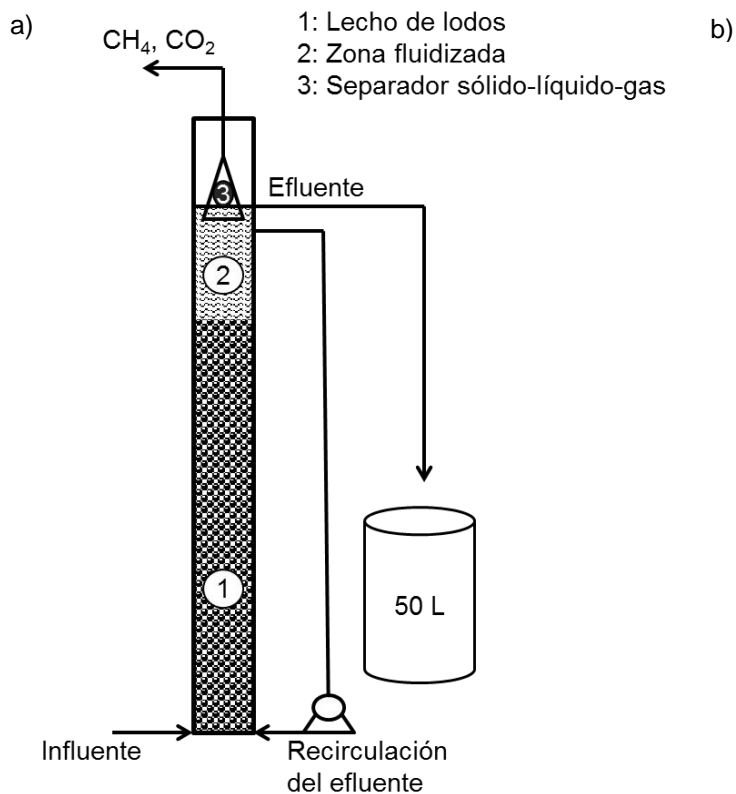


Figura 3.1 Sistemas experimentales: a) Diagrama experimental del reactor UASB, b) Fotografía del reactor UASB.



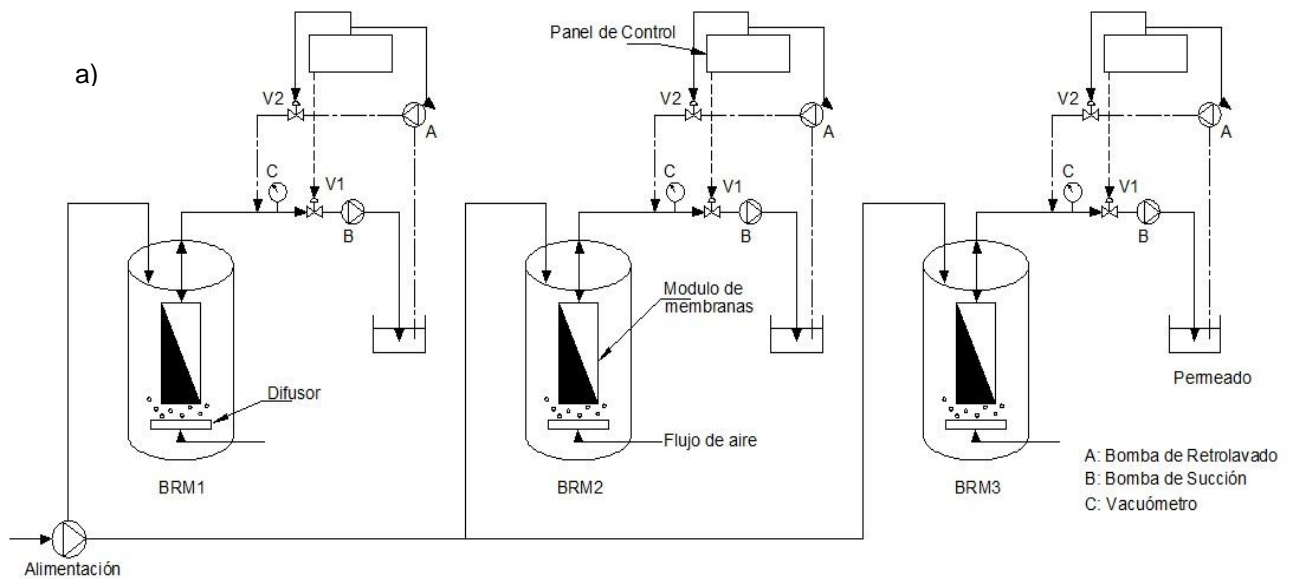
Tabla 3.1 Parámetros de operación del reactor UASB.

Parámetros	Valor
COV, kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹	10
TRH, h	23
Q, L·d ⁻¹	22
V, L	21

3.3. Tratamiento mediante biorreactores con membranas (BRM)

La instalación experimental de los biorreactores con membranas (BRM) consistió de tres reactores de 7 L de volumen en los cuales se sumergieron membranas de ultrafiltración de fibra hueca de polisulfona (Figura 3.2). Los ciclos de extracción del perneado y el retrolavado de las membranas fueron automatizados. En cada reactor se instaló un medidor de presión y debajo de las membranas se colocaron difusores de piedra porosa para la dispersión del aire y para proporcionar un mezclado completo de la biomasa, así como también, para reducir el efecto de taponamiento de las membranas. El flujo de aeración fue de 5 L·min⁻¹ y controlado por medio de rotámetros, con el fin de asegurar concentraciones de oxígeno disuelto mayores a 2 mg·L⁻¹. En la Tabla 3.3 se muestran las características de los módulos de membranas utilizadas en los BRM.

Cada reactor contó con sus respectivas bombas para la transferencia del agua y con un arreglo de válvulas para llevar a cabo ciclos de succión/retrolavado. La succión del permeado se realizó mediante una bomba peristáltica de control variable para generar una presión negativa en el lado del permeado del módulo de membranas. Cada reactor contó con 2 válvulas solenoides normalmente cerradas (1/4 plg) que estaban conectadas a un temporizador para controlar el paro y arranque de la bomba de succión y de la bomba de retrolavado. Para el control de la colmatación de las membranas se midió la presión transmembrana (PTM) y el flux como variables de repuesta. La medición de la PTM se realizó mediante un vacuómetro. La medición del flux se realizó manualmente, mediante el aforo del permeado en una probeta graduada. Para disminuir el fenómeno de colmatación, un porcentaje del permeado fue utilizado para el retrolavado del módulo. Para llevar a cabo el retrolavado se paraba la bomba de succión y se cerraba la válvula 1 (V1), después se encendía automáticamente la bomba de retrolavado y se abría la válvula 2 (V2).



b)



Figura 3.2 Sistemas experimentales: a) Diagrama de los tres BRM, b) Fotografía de los tres BRM.

Los tres BRM se operaron durante todo el periodo experimental en condiciones sub-críticas en un régimen de alimentación continuo. Los tiempos de succión y retrolavado para cada reactor fueron de 4 minutos y 5 segundos respectivamente, mejores condiciones de operación obtenidos en los estudios realizados por Estrada, 2011.



De acuerdo con estos estudios, al operar los BRM con una PTM de 20 kPa la deposición de las partículas en la superficie de las membranas fue baja y tanto la PTM, como el flux permanecían constantes a través del tiempo. En la Tabla 3.2 se presentan los parámetros con los que se operó cada BRM en la presente investigación. Primero se evaluó el desempeño de los reactores alimentándolos con el agua efluente del UASB, después directamente con el agua residual de la industria farmacéutica.

Tabla 3.2 Parámetros de operación de los BRM.

Variables de operación	BRM 1	BRM 2	BRM 3
V, L	7	7	7
DQO, mg·L ⁻¹	8000	8000	8000
Q, L·d ⁻¹	10	7	5
X, mg·L ⁻¹	4000	4000	4000
TRH, h	18	23	35
TRS, d	10	15	20
F/M, kgDQO·kgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹	2.7	2.0	1.4
COV, kgDQO·m ⁻³ ·d ⁻¹	11	8	6



Figura 3.3 Módulo de membranas de fibra hueca de ultrafiltración.

Tabla 3.3 Características del módulo de membranas de fibra hueca.

Parámetro característico	Módulo de membrana
Material	Polisulfona
Corte molecular, kDa	100
Área superficial, m ²	0.042
Longitud nominal, cm	30
Lumen, mm	1
Presión máxima de alimentación, kPa	517
PTM máxima	344
Rango de temperatura, °C	0-80
Rango de pH	2-13



3.3.1. Determinación de las presiones críticas y subcríticas

La presión crítica es un parámetro de operación importante para definir las condiciones hidrodinámicas óptimas, en las cuales la deposición de las partículas en la superficie de las membranas es relativamente baja y en los cuales la PTM, y el flux permanecen constantes a través del tiempo.

La determinación de las presiones críticas y subcríticas se llevaron a cabo en los tres BRM primero con agua desionizada, después con el efluente del reactor anaerobio y posteriormente con la biomasa. La medición de las presiones críticas y subcríticas se determinaron manteniendo la presión constante y midiendo el permeado cada 1, 5, 10, 15 y 20 minutos, así sucesivamente empezando con una presión de 3.4 kPa hasta una presión de 64 kPa. La determinación de las presiones críticas fueron obtenidas cuando la PTM comenzó a incrementarse y el flux empezó a disminuir a través del tiempo.

3.3.2. Realización de pruebas abióticas

Para determinar la retención de DQO por las membranas y la volatilización de compuestos orgánicos volátiles en los reactores con membranas sin biomasa se realizaron dos pruebas en los tres BRM: Una prueba sin aireación con un caudal de alimentación de 10 L·d⁻¹ para el BRM 1, 7 L·d⁻¹ para el BRM 2 y 5 L·d⁻¹ para el BRM 3 durante 48 h; otra segunda prueba con aireación en las mismas condiciones. Los reactores se llenaron con el agua efluente del UASB. Se tomaron muestras para determinar la DQO en los tres reactores al inicio del experimento y muestras de los permeados de cada reactor a las 24 h y a las 48 h. El primer experimento permitió determinar la DQO retenida básicamente por las membranas y adsorbida en las paredes del reactor y en las mangueras del sistema. La diferencia entre los resultados obtenidos en los dos experimentos permitió determinar la cantidad de DQO removida por la volatilización de compuestos orgánicos volátiles favorecida por la aireación.



3.4. Arranque del sistema de BRM y aclimatación de la biomasa

La biomasa para la inoculación de los tres BRM se obtuvo del reactor biológico de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA, ajustando la concentración de SSVLM a $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los reactores se llenaron con biomasa y empezó su alimentación. El sistema experimental de BRM trabajó en régimen continuo durante toda la experimentación. Se empezó con la alimentación del efluente del reactor UASB de $22 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ d, introduciendo a los reactores BRM 1, BRM 2 y BRM 3 un caudal de 10, 7 y $5 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. Los TRH para el BRM 1, BRM 2 y BRM 3 fueron de 17, 23 y 35 h respectivamente. La carga orgánica dependía de la concentración de la DQO en el efluente del UASB y de la concentración de los SSVLM, por lo cual al inicio hubo un período en el cual no se realizaban extracciones de los reactores hasta que se alcance la concentración deseada de la F/M. Durante la aireación se mantenía una concentración del OD mayor de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El proceso se consideró estable y la biomasa aclimatada cuando se alcanzó una remoción mayor de 90%, tasa de consumo de oxígeno y un crecimiento de la biomasa relativamente constantes. Después se procedió a la evaluación del proceso en las diferentes condiciones de operación de los tres reactores.

Fue similar el criterio de estabilidad y aclimatación cuando al inicio de la segunda etapa de la experimentación cuando se procedió a la alimentación directa del agua residual de la industria.

3.5. Evaluación del desempeño de los sistemas de tratamiento

El comportamiento y la efectividad de los procesos en los dos sistemas experimentales, de UASB y BRM, se evaluaron con base en diferentes parámetros determinados periódicamente en diferentes puntos de muestreo. Los parámetros y el programa de muestreo se muestran en la Tabla 3.4.



Tabla 3.4 Programa de muestreo de los sistemas experimentales.

Parámetro	Frecuencia	Punto de Muestreo			
		Influyente	Efluente UASB	Reactor BRM	Permeado BRM
pH	Diario	•	•	•	•
Temperatura	Diario	•	•	•	•
OD	Diario			•	
DQO	Diario	•	•		•
N-NH ₄ ⁺	2/semana				•
N-NO ₂ ⁻ y N-NO ₃ ⁻	2/semana				•
P-PO ₄ ⁻³	2/semana				•
SST	2/semana	•	•		
NT	3/semana	•	•		•
PT	3/semana	•	•		
SSTLM	2/semana			•	
SSVLM	2/semana			•	
Alcalinidad	2/semana	•	•		
AGV	2/semana	•	•		

3.6. Métodos de análisis

La medición del pH, temperatura, oxígeno disuelto (OD), DQO, nitrógeno total (NT), nitrógeno del nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺), nitrógeno de nitritos (N-NO₂⁻), nitrógeno de nitratos (N-NO₃⁻), fósforo de fosfatos (P-PO₄⁻³), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) fueron determinados de acuerdo a los métodos recomendados por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999), la medición del biogás - Gas Sampling Bags (bolsas de muestreo para gas); determinación de alcalinidad y AGV - método de Jenkins et al., 1991. En la Tabla 3.5 se enlistan algunos de los parámetros y técnicas empleadas en las determinaciones.



Tabla 3.5 Métodos utilizados para la determinación de los parámetros de calidad del agua.

Parámetro	Técnica
pH	Potenciométrico
Temperatura	Potenciométrico
OD	Potenciométrico
DQO	Espectrofotométrico (HACH)
NT, N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₂ ⁻ , N-NO ₃ ⁻	Espectrofotométrico (HACH)
PT, P-PO ₄ ⁻³	Espectrofotométrico (HACH)
SST, SSV	Gravimétrico

3.6. Determinación de la cinética de remoción

La cinética de remoción de la materia orgánica se determinó mediante el parámetro de DQO a diferentes concentraciones de materia orgánica. El sistema consistió de tres reactores de 7 L de volumen útil alimentados en *Bach* y un sistema de aireación para suministrar oxígeno a los microorganismos, así como también para obtener una mezcla homogénea en el sistema. La biomasa en cada reactor fue de 3 L con una concentración de sólidos suspendidos volátiles alrededor de 4,000 mg·L⁻¹. En cada reactor se adicionó 4 L de agua residual farmacéutica cruda con una DQO de 10,000 mg·L⁻¹ para el reactor 1, 14,000 mg·L⁻¹ DQO para el reactor 2 y 18,000 mg·L⁻¹ DQO para el reactor 3. Se dio seguimiento al proceso por 36 h consecutivas. Se tomaban muestras del licor mezclado las cuales se filtraban y se determinaba la DQO soluble cada 2 h durante las 24 h y posteriormente cada 4 h hasta finalizar el proceso.



4. Resultados y discusión

4.1. Características de las aguas residuales de la industria farmacéutica

Para la realización del trabajo experimental se utilizó agua residual de una industria farmacéutica de síntesis orgánica. El agua se transportaba al laboratorio en tambos de 200 L de volumen y se almacenaba en un cuarto frío. En la Tabla 4.1 se presentan las características físico-químicas de las muestras de agua residual utilizadas en este estudio. Como se puede observar la DQO es muy fluctuante, por lo que para mantener la carga orgánica en el reactor anaerobio al nivel deseado se decidió disminuir la variación de la DQO en el influente por lo cual se realizaban mezclas de muestras con diferentes valores de DQO para obtener un influente con una DQO alrededor de $10,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Tabla 4.1 se aprecia que el pH es ligeramente ácido, las concentraciones de los SDT y la conductividad del agua son altas, pero las concentraciones de NT y PT son bajas comparadas con las requeridas para un desarrollo normal de la biomasa para un proceso biológico para el tratamiento de un agua con una DQO de $10,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Debido a la falta de suficiente N y P en el agua residual, estos nutrientes se adicionaban al agua durante toda la experimentación.

Tabla 4.1 Características físico-químicas del agua residual de la industria farmacéutica transportada en tambos hasta el laboratorio.

Fecha de muestreo y nombre de la muestra	DQO, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	SDT $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Conductividad $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	NT $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	PT $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	T $^{\circ}\text{C}$
20/07/2012, Lote 1	11,531	5.75	7,820	14.03	54	2.4	29.3
20/07/2012, Lote 2	11,267	4.17	2,540	4.88	60	4.8	26.4
27/07/2012, Lote 1	8,427	5.22	3,940	7.4	32	13	26.4
27/07/2012, Lote 2	4,957	6.50	1,350	2.65	28	12	26.3
13/08/2012, Lote 1	19,096	3.07	12,800	22.4	25	2	26.0
13/08/2012, Lote 2	4,606	6.62	1,810	3.51	8	0	24.6
17/08/2012, Lote 1	6,154	6.86	1,470	2.87	15	0	23.5
17/08/2012, Lote 2	8,689	6.32	1,510	2.96	21	0	22.7
24/08/2012, Lote 1	844	6.05	1,286	2.68	0	0	23.2
24/08/2012, Lote 2	695	6.03	1,840	3.82	4	0	22.9
31/08/2012, Lote 1	21,700	8.03	7,300	13.11	24	0	23.0
14/09/2012, Lote 1	14,511	6.56	5,960	10.85	18	7	21.5
28/09/2012, Lote 1	17,318	4.65	4,820	8.9	30	4.2	22.9
28/09/2012, Lote 2	12,007	4.6	2,700	5.15	19	1.4	22.8
05/10/2012, Lote 1	19,096	4.55	7,700	13.81	31	3.2	21.3



Fecha de muestreo y nombre de la muestra	DQO, mg·L ⁻¹	pH	SDT mg·L ⁻¹	Conductividad mS·cm ⁻¹	NT mg·L ⁻¹	PT mg·L ⁻¹	T °C
05/10/2012, Lote 2	17,746	6.24	8,080	14.45	26	4.2	20.7
12/10/2012, Lote 1	15,413	4.9	6,000	10.54	5	2.8	21.2
19/10/2012, Lote 1	6,193	6.17	6,870	17.41	16	4.8	24.1
26/10/2012, Lote 1	14,775	6.43	2,000	3.86	14	4.4	21.5
01/11/2012, Lote 1	14,775	8.74	6,900	12.42	38	5.8	22.9
09/11/2012, Lote 1	19,870	5.85	3,870	7.27	26	6.4	23.8
16/11/2012, Lote 1	19,679	6.5	3,860	7.29	24	2.6	22.7
23/11/2012, Lote 1	21,775	6.63	4,590	6.57	16	4.4	21.1
30/11/2012, Lote 1	11,346	4.13	3,060	5.75	23	2.6	20.3
14/12/2012, Lote 1	9,549	7.04	1,540	3.03	15	1.4	21.1
18/01/2013, Lote 1	11,106	8.26	3,420	6.47	18	5.1	20.6
01/02/2013, Lote 1	19,778	8.4	8,200	15.1	28	6.2	21.9
15/02/2013, Lote 1	9,293	8.8	3,160	5.95	13	3.2	21.8
Promedio	12,578	6	4,514	8	23	4	23
DE	6,148	1	2,863	5	13	3	2

En una muestra tomada el 17/10/2012 del Lote 1 obtenido el 12/10/2012, se determinaron cloruros, sulfatos, sulfuros, fenoles, aluminio, arsénico, cadmio, calcio, cobalto, cobre, cromo, hierro, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, plata, plomo, potasio, sodio, zinc, NTK, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ en el agua residual. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de la caracterización del agua residual de la industria farmacéutica obtenida los días 12/10/2012, 18/01/2013 y 01/02/2013. En la muestra tomada el 12/10/2012 no se detectaron sulfuros y la concentración de fluoruros, aluminio, arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, plata, plomo, zinc, nitritos y nitratos es muy baja, menor de 1 mg·L⁻¹. La concentración de fenoles totales también fue baja, de solo 0.12 mg·L⁻¹. Por lo anterior, en los siguientes muestreos se realizaron solo análisis de cloruros, sulfatos, fluoruros, calcio, magnesio, sodio y potasio. En la Tabla 4.2 se presentan los promedios de las concentraciones determinadas para estos parámetros. Los resultados indican que la mayor parte de los sólidos disueltos inorgánicos se debe a los cloruros de potasio. Están presentes sodio y sulfatos pero en menores proporciones. El análisis de los resultados indica que la salinidad del agua es alta pero no se rebasan las concentraciones reportadas como límites que pueden provocar una inhibición fuerte de los procesos biológicos. Solo la concentración del potasio se encuentra en el intervalo de



concentraciones que pueden provocar una inhibición moderada de los procesos de degradación anaerobia, de 2,500-4,500 mg L⁻¹ (Metcalf y Eddy, 2003).

La concentración del NTK y N-NH₄⁺ es de 37 y 3 mg·L⁻¹ respectivamente, indicando esto que la mayor parte del NTK es N orgánico.

Tabla 4.2 Características del agua residual de la industria farmacéutica.

Parámetro	Concentración, mg·L ⁻¹	Parámetro	Concentración, mg·L ⁻¹
Cloruros	3,073.2±2,150.7	Magnesio	5.8±2.0
Fenoles	0.12*	Manganeso	<0.05*
Fluoruros	0.5±0.4	Molibdeno	<1.0*
Sulfatos	34.3±20.8	Níquel	0.066*
Sulfuros	<1.4*	Plata	<0.02*
Aluminio	0.190*	Plomo	0.091*
Arsénico	<0.001*	Potasio	2,735.6±2,228.2
Cadmio	0.002*	Sodio	164.8±151.8
Calcio	7.9±0.4	Zinc	0.292*
Cobalto	<0.10*	NTK	37.5±8.3
Cobre	<0.05*	N-NH ₄ ⁺	3.2±5.2
Cromo	<0.005*	N-NO ₃ ⁻	0.22±0.85
Hierro	0.42*	N-NO ₂ ⁻	0.72±0.71

Nota: * - Resultados de la caracterización realizada el día 12/10/12.

En la Tabla 4.3 se presentan las características físico-químicas de todas las muestras de agua residual usadas para la alimentación del reactor UASB. Estas muestras fueron ya neutralizadas y fortificadas con N, P y micronutrientes. Se observa que la concentración de los SST es relativamente baja y esto hace adecuado el uso de un reactor anaerobio con lecho de lodos para su tratamiento.

Tabla 4.3 Características físico-químicas de las diferentes muestras del agua residual utilizadas en el estudio para la alimentación del reactor UASB.

Alimentación Mezcla	DQO, mg·L ⁻¹	pH	SST, mg·L ⁻¹	N mg·L ⁻¹	P mg·L ⁻¹	T, °C
20/07/2012	11,530	7.13	26	133	55.5	24.0
27/07/2012	10,423	7.09	40	102	57.9	25.0
02/08/2012	8,908	7.1	140	110	50.4	25.0
10/08/2012	10,023	7.21	86	104	56.3	25.1
17/08/2012	9,946	7.16	110	109	46.7	24.0
24/08/2012	9,676	7.03	24	103	61.5	24.0



Alimentación Mezcla	DQO, mg·L ⁻¹	pH	SST, mg·L ⁻¹	N mg·L ⁻¹	P mg·L ⁻¹	T, °C
08/10/2012	9,792	7.04	37	102	51.3	22.0
16/10/2012	10,080	7.13	141	88	52.8	22.0
24/10/2012	10,110	7.03	163	111	61.7	21.9
31/10/2012	10,200	7.07	157	104	49.8	21.0
09/11/2012	10,136	7.14	167	116	56.7	20.9
16/11/2012	9,966	7.04	210	106	46.2	21.0
23/11/2012	10,224	7.22	201	118	58.2	21.1
30/11/2012	9,680	7.16	249	112	55.4	20.7
10/12/2012	10,099	7.27	197	107	48.9	20.5
18/12/2012	9,549	7.23	169	114	47.2	21.4
26/12/2012	10,179	7.17	152	122	51.2	21.6
02/01/2013	10,127	7.15	142	106	54.4	21.1
10/01/2013	10,022	7.08	138	118	57.3	20.9
18/01/2013	10,274	7.11	167	107	59.6	20.7
25/01/2013	10,125	7.15	184	129	63.7	21.3
01/02/2013	9,974	7.03	176	122	64.4	21.9
Promedio	10,047	7	140	111	55	22
DE	457.66	0.07	62.16	10.04	5.46	1.57

Los días 25/09/2012 y 17/10/2012 se tomaron muestras del agua residual influente al UASB para la determinación de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, m,p-xilenos, o-xileno) y compuestos halogenados volátiles. En la primera muestra se detectó solo presencia de 2.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tolueno y el resto de los BTEX no se detectaron. En la segunda muestra se determinaron tolueno, etilbenceno, m,p-xileno y o-xileno de 0.49, 0.65, 3.9 y 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente y el benceno estaba por debajo del límite de detección. En las dos muestras no se encontraron CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3 .

El 17/10/2012 se realizó una determinación cualitativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) por cromatografía de gases. En la Tabla 4.4 se muestra la lista de los compuestos orgánicos volátiles (COV) cuya presencia en el agua residual fue identificada mediante este análisis. En el Anexo 4 se aprecian los cromatogramas de cada uno de los compuestos que se obtuvieron en este análisis.



Tabla 4.4 Compuestos orgánicos volátiles en el agua residual de la industria farmacéutica.

Compuestos	Compuestos
3-dihidroxi-N-metil-2-fluoro-beta-Bencenentanamina	1-butenilmetilcetona
O-Metoxi-alfa, alfa-dimetilbencil alcohol	3-Bromopentano
3-Etil-2, 2-dimetiloxirano	Etilbenceno
Hexanamida	1,2-dimetilbenceno
Hexaborano	o-xileno
Tetrahidro-2-metilfurano	2-Bromodecano
Tetracloruro de carbono	1-cloro-4-metilbenceno
O-(3-metilbutil)-hidroxilamina	1-etil-2-metilbenceno
2-pentanona	Nitro ciclohexano
2-metilpentano	1,3,5-trimetilbenceno
Trimetilsililmetanol	1,2,3-trimetilbenceno
Metilisobutilcetona	1,2,4-trimetilbenceno
2-metilpiperazina	1-Etil-2,3-dimetilbenceno
2-propenilidenciclobuteno	4-Etil-1,2-dimetilbenceno
Tolueno	(E)-2,3-Epoxicarano
	Tetrametilcilano

4.2. Evaluación del tratamiento anaerobio mediante un reactor UASB

Con el fin de disminuir la DQO antes de alimentar los tres BRM se decidió implementar un sistema anaerobio tipo UASB. El reactor se inoculó con biomasa granular obtenida del reactor UASB de la industria UNIPAK S.A de C.V. localizada en Cuernavaca, Morelos.

La caracterización inicial del lodo granular indicó que las concentraciones de ST y SV fueron de 186,331 y 136,443 mg·L⁻¹ respectivamente. Una vez adicionada la biomasa al reactor, se inició la alimentación con agua residual previamente neutralizada y complementada con N, P y micronutrientes con un caudal de 50 L·d⁻¹. La DQO del influente fue determinada de 11,530 mg·L⁻¹, por lo cual la carga orgánica volumétrica fue de 30 kg DQO·m⁻³·d⁻¹.



4.2.1. Remoción de la materia orgánica en el reactor UASB

La eficiencia de remoción de materia orgánica en el reactor UASB se determinó mediante el parámetro de DQO. La variación de los valores de la DQO en el influente y en el efluente del reactor, así como las remociones de la DQO se presentan en la Figura 4.1 y la variación de la carga orgánica se presenta en la Figura 4.2. En la Figura 4.3 se ilustra el aumento de la DQO removida durante todo el período experimental. En la Tabla 4.5 se aprecian los valores promedio de la DQO en el influente, DQO en el efluente, el porcentaje de remoción de la DQO y de la DQO removida obtenidos durante las diferentes etapas del período experimental definidos por los cambios de las cargas orgánicas.

Como se puede observar en la Figura 4.1 durante los primeros 11 días se alimentaba agua residual con una DQO alrededor de $11,400 \text{ mg.L}^{-1}$, la carga orgánica promedio fue de $30 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y se obtuvo una remoción promedio de DQO de solo $6\pm 5 \%$, por lo cual se decidió disminuir la carga orgánica. Del día 12 al día 22 el reactor se alimentó con un caudal de $40 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, la DQO del agua residual en estos días fue alrededor de $8,500 \text{ mg.L}^{-1}$ y la carga orgánica bajó a $17 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. A pesar de la reducción de la carga orgánica, la remoción de DQO aumentó muy poco calculándose un promedio de $10\pm 5\%$ para este período, por lo cual se decidió disminuir aún más la carga orgánica. Del día 23 hasta el día 47 desde el arranque el reactor se operó con un caudal de $30 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, la DQO promedio fue de $9,900 \text{ mg.L}^{-1}$, obteniendo así una carga orgánica de $13 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. La remoción de DQO en este período igual aumentaba muy lentamente calculándose un promedio de $13\pm 7\%$ para este período

En el transcurso de los días 48-58 el reactor se alimentó con una carga orgánica pequeña, de $3 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (caudal de $5 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, DQO de 9500 mg.L^{-1}). El porcentaje de remoción de la DQO promedio fue de $16\pm 3 \%$. Durante la siguiente semana, días 59-77 desde el arranque, se aumentó el caudal a $10 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ y la COV a $6 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, la remoción promedio de DQO fue determinada de $18\pm 5 \%$. Observando el lento incremento de la remoción en el reactor UASB, se decidió proceder a la conexión del sistema BRM como segunda etapa de tratamiento biológico de las aguas residuales de la industria farmacéutica.



Así, el día 78 se ajustó el caudal a $22 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, para poder alimentar los tres BRM. Esto provocó el aumento de la COV en el UASB a $10 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y con esta carga se operó hasta el final del experimento, día 196 desde el arranque. La remoción promedio de DQO en el período días 78-196 fue de $20\pm 6\%$. Desde que se arrancó el reactor UASB se operó a temperatura ambiente, la cual disminuyó en el transcurso del tiempo. Para aumentar la temperatura de 22°C a 30°C se decidió implementar un sistema de calentamiento enchaquetando el reactor y recirculando agua caliente. Este sistema se arrancó el día 120 pero no se logró aumentar la temperatura a más de 26°C . Como se observa en la Figura 4.1, se notó un incremento de la remoción. En el periodo días 120-130 la eficiencia de remoción promedio fue del $31\pm 3\%$. Sin embargo, después (días 130-160) la remoción de nuevo disminuyó. En el día 160 se instaló un baño maría para llegar a la temperatura de 30°C esperando obtener un efecto positivo sobre la remoción de materia orgánica y efectivamente en el transcurso de los días 175-196 la eficiencia de remoción fue incrementando paulatinamente obteniendo un promedio del $21\pm 3\%$.

Los resultados obtenidos en este experimento con una duración de casi 200 días indican que la degradación anaerobia en el reactor UASB no es un método adecuado para el tratamiento de las aguas residuales de la industria farmacéutica en estudio. Sin embargo, influyó en la estructura de las moléculas de los contaminantes para que los microorganismos de los BRM se aclimataran rápidamente obteniendo buenas eficiencias de remoción en las primeras dos semanas del arranque (Figura 4.18). Se logró degradar solo una fracción pequeña de la materia orgánica medida como DQO, con un máximo de 35%. Otros estudios similares a éste desarrollados por Akbarpour y Mehrdadi (2011) lograron remover el 54% trabajando con una carga orgánica de $10.8 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y en condiciones mesofílicas; Oktem et al. (2007) trabajando con una carga orgánica de $9 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y en condiciones mesofílicas obtuvieron una eficiencia de remoción del 28%; Sreekanth et al. (2009), en condiciones termofílicas, con una carga orgánica de $9 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ lograron remover el 70% de la materia orgánica. Como se puede observar los resultados obtenidos en esta investigación con otras investigaciones realizadas (Oktem et al., 2007; Akbarpour y Mehrdadi, 2011) obtienen eficiencias de remoción similares, lo cual indica lo difícil que son estas aguas residuales para su degradación.

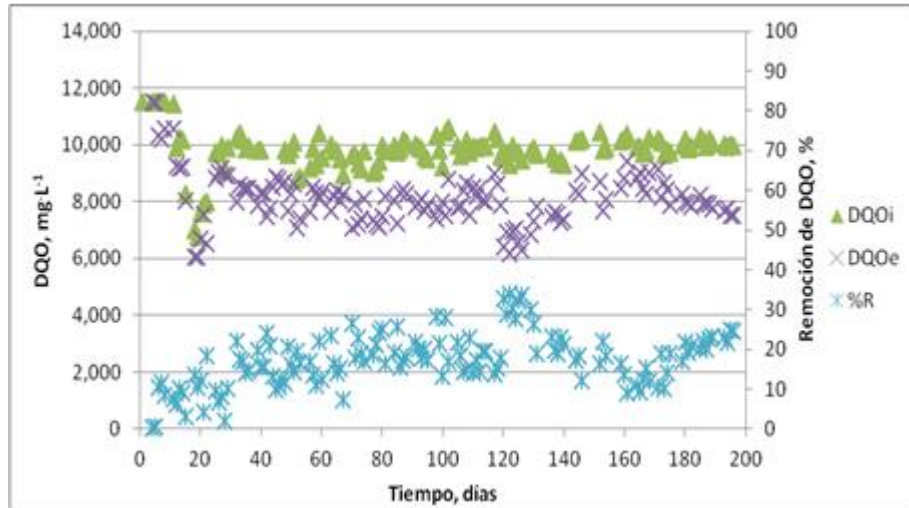


Figura 4.1 Variación y remoción de la DQO en el reactor UASB.

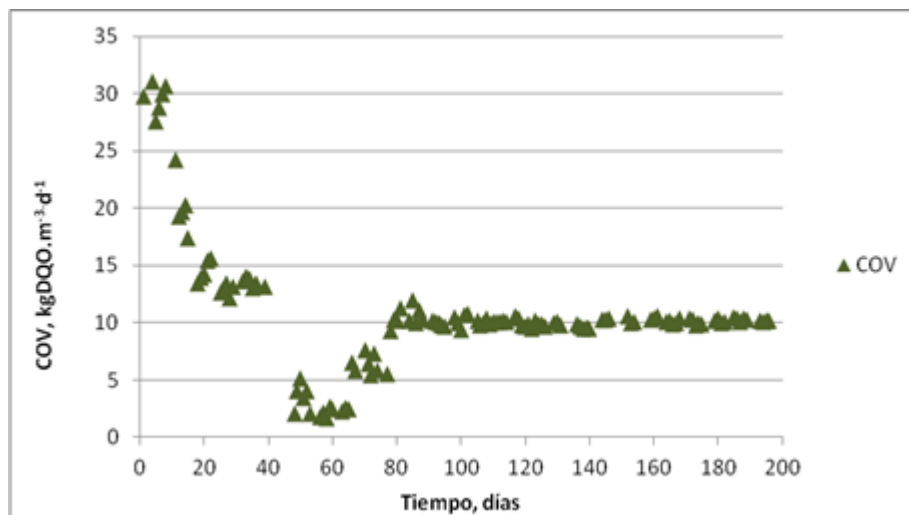


Figura 4.2 Variación de la carga orgánica volumétrica en el reactor UASB.

En la Figura 4.3 se ilustra la variación de la DQO removida. Se observa que del día 1 al 40 los valores son inestables debido a que los microorganismos se encontraban en la etapa de aclimatación al agua residual. En el período días 48-70 la DQO removida promedio fue de 0.03 ± 0.01 kgDQO·d⁻¹, menor que el promedio en el período anterior, debido a la disminución de la carga orgánica practicada a partir del día 48.



Posteriormente en los días 71-119 la DQO removida empieza aumentar ligeramente y se observa que en el día 78 en adelante empieza a mantenerse estable ($0.04 \pm 0.01 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$) con algunas fluctuaciones. En el transcurso de los días 120-130 se aprecia que la DQO removida aumenta a $0.06 \pm 0.01 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$ debido a que la eficiencia de remoción de la DQO en esos días incremento, Figura 4.1, por el aumento de la temperatura a 26°C en el día 120. En el periodo días 131-174 la DQO removida disminuyó gradualmente debido a que la temperatura de 26°C no fue suficiente para aumentar la eficiencia de remoción de la materia orgánica, por lo que en el día 160 se aumentó la temperatura 30°C y en el transcurso de los días 175-196 nuevamente empezó a incrementar la DQO removida.

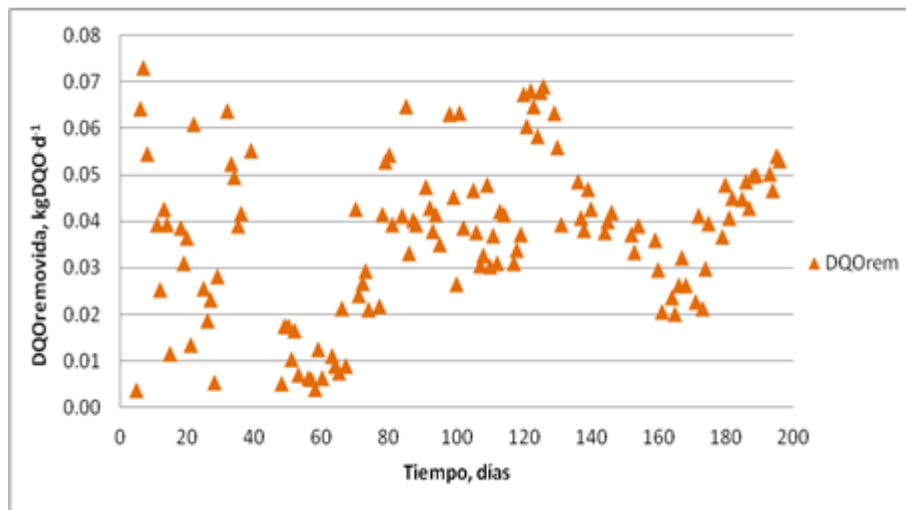


Figura 4.3 Variación de la DQO removida en el reactor UASB.

Tabla 4.5 Valores promedios de la remoción de la DQO durante las diferentes cargas orgánicas de operación del reactor UASB.

Parámetro		30 kg	17 kg	13 kg	3 kg	6 kg	10 kg
		DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 1-11	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 12-22	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 23-47	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 48-58	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 59-77	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 78-196
DQO _i , mg·L ⁻¹	Prom	11378	8469	9874	9491	9589	9900
	DE	388	1272	308	467	392	296
DQO _e , mg·L ⁻¹	Prom	10766	7618	8553	8023	7849	7930
	DE	574	1367	522	583	457	657
%R	Prom	6	10	13	16	18	20
	DE	5	5	7	3	5	6
DQO _{rem} , kgDQO·d ⁻¹	Prom	0.05	0.03	0.04	0.01	0.02	0.04
	DE	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01



4.2.2. Variación del nitrógeno y fósforo total en el reactor UASB

La variación de los valores del NT y PT en el influente y en el efluente del reactor UASB se presenta en la Figura 4.4 e Figura 4.5 respectivamente. En la Tabla 4.6 se aprecian los valores promedio del NT y PT del influente y efluente obtenidos durante las diferentes etapas del período experimental definidos por los cambios de las cargas orgánicas.

Como es de esperarse las concentraciones del NT y PT en el influente y efluente son similares (Figura 4.4 e Figura 4.5). Debido a las condiciones en los sistemas anaerobios, no se espera una disminución de la concentración de nitrógeno y fósforo considerable; sin embargo, pueden presentarse pequeñas disminuciones en el NT y el PT debido al consumo de éste por las bacterias para satisfacer sus requerimientos nutricionales (Mara y Horan, 2003). Una de las desventajas de los sistemas anaerobios es que no es posible la remoción del nitrógeno y fósforo biológicamente (Metcalf y Eddy, 2003).

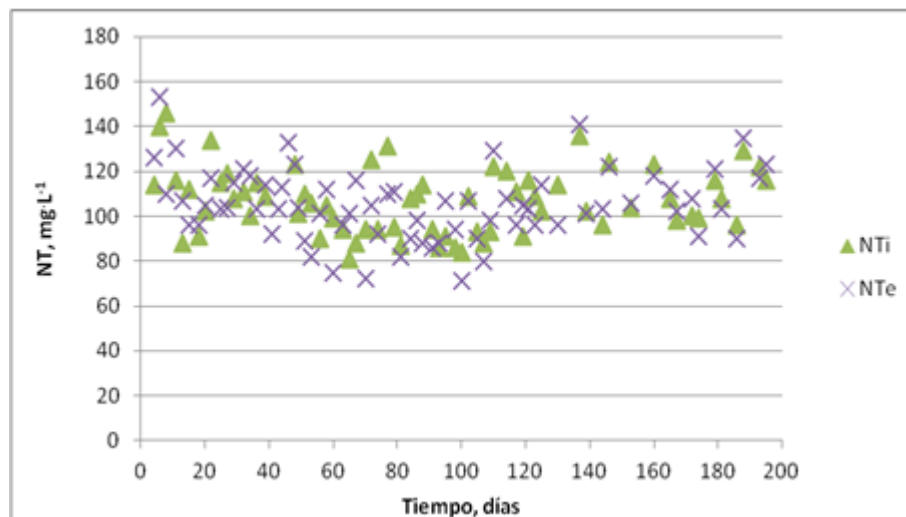


Figura 4.4 Variación del nitrógeno total en el reactor UASB.

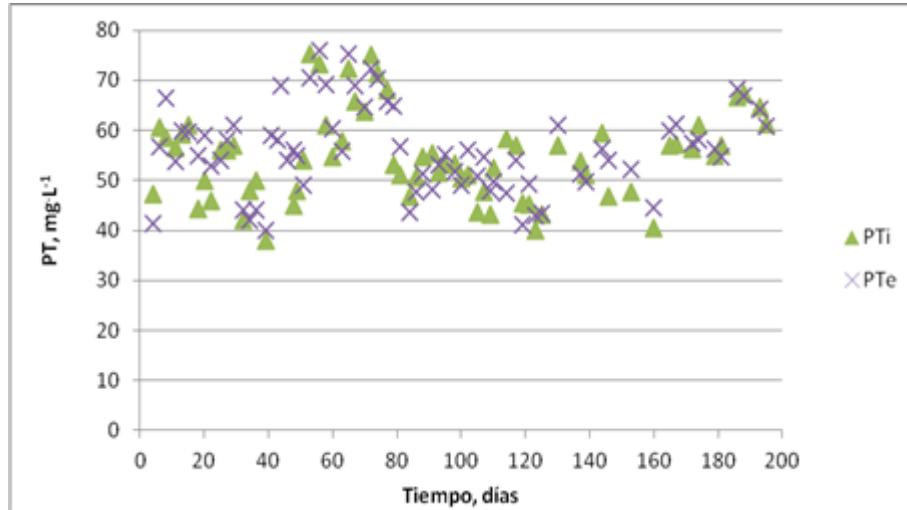


Figura 4.5 Variación del fósforo total en el reactor UASB.

Tabla 4.6 Concentraciones promedio del NT y PT en el influente y efluente del reactor UASB.

Parámetro		30 kg	17 kg	13 kg	3 kg	6 kg	10 kg
		DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 1-11	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 12-22	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 23-47	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 48-58	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 59-77	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 78-196
NTi, mg·L ⁻¹	Prom	129	105	111	106	101	105
	DE	16	19	6	11	18	13
NTe, mg·L ⁻¹	Prom	130	104	111	102	96	103
	DE	18	9	8	15	16	15
PTi, mg·L ⁻¹	Prom	56	52	50	59	66	53
	DE	6	8	7	13	7	7
PTe, mg·L ⁻¹	Prom	55	57	49	63	67	54
	DE	10	3	8	11	6	7

4.2.3. Variación de la temperatura, pH, alcalinidad y ácidos grasos volátiles (AGV) en el reactor UASB

La variación de los valores de la temperatura y el pH en el influente y efluente del reactor se aprecian en la Figura 4.6 e Figura 4.7 respectivamente. En la Tabla 4.7 se presentan los valores promedio de la temperatura y el pH en el influente y efluente obtenido en las diferentes etapas del período experimental especificado por los cambios de las cargas orgánicas.



La variación de los valores de la alcalinidad y de los AGV en el influente y en el efluente del reactor se aprecian en la Figura 4.8 e Figura 4.9 respectivamente y en la Tabla 4.8 se presentan los valores promedios de la alcalinidad total y de los AGV en el influente y efluente obtenidos durante las diferentes etapas definidas por la variación de la carga orgánica.

Desde el arranque hasta el día 119 el reactor se operó a temperatura ambiente. Como se puede apreciar en la Figura 4.6, en el periodo días 1-119, la temperatura disminuyó paulatinamente desde 25°C hasta 22°C relacionado este descenso con la disminución de la temperatura ambiente durante los meses octubre y noviembre. En el día 120 se arrancó el sistema de calentamiento con el cual se logró aumentar la temperatura a 26°C. Posteriormente en el día 160 se incrementó la temperatura a 30°C y así se mantuvo hasta finalizar el proceso, con la finalidad de observar si la eficiencia de remoción de la materia orgánica incrementaba.

En cuanto al pH (Figura 4.7), durante toda la etapa experimental, tanto el influente como el efluente se mantuvieron en un rango de entre 6.8-7.4. Este valor se encuentra dentro del intervalo recomendado para el mantenimiento de las bacterias metanogénicas (Sánchez et al., 2000). Esto es importante ya que en reactores anaerobios el pH es un factor relevante para el buen funcionamiento del sistema. Como se puede observar, la degradación anaerobia de la materia orgánica en el reactor UASB no provocó cambios significativos del pH del agua.

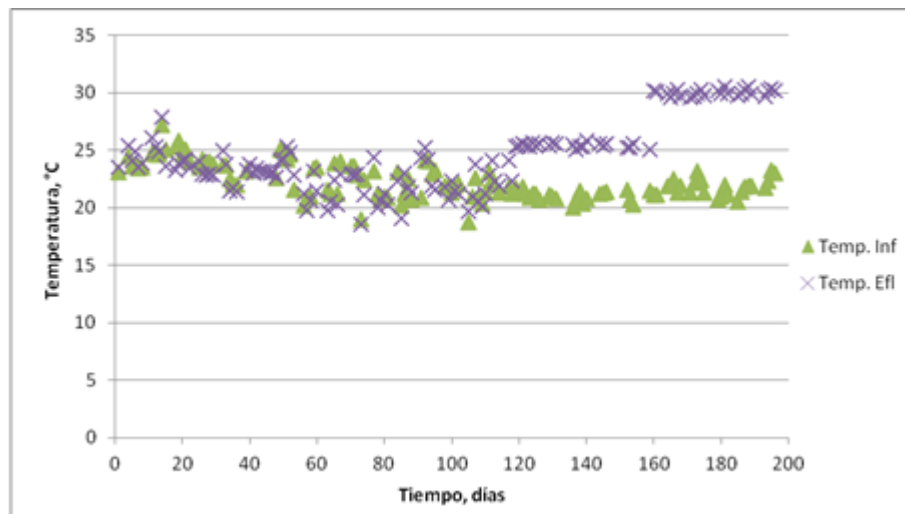


Figura 4.6 Variación de la temperatura en el influente y efluente del reactor UASB.

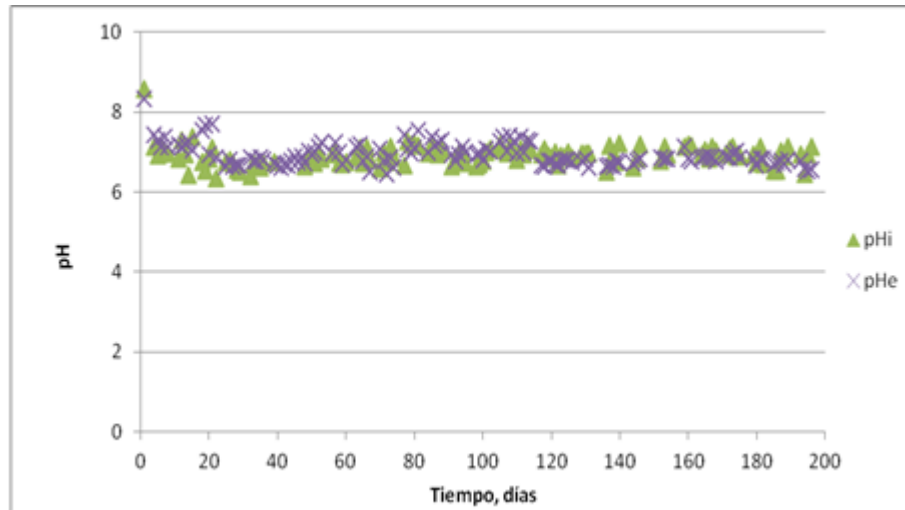


Figura 4.7 Variación del pH en el influente y efluente del reactor UASB.

Tabla 4.7 Valores promedios de la temperatura y el pH en el influente y efluente del reactor UASB.

Parámetro		30 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 1-11	17 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 12-22	13 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 23-47	3 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 48-58	6 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 59-77	10 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 78-114
Ti	Prom	23.8	25.1	23.3	22.8	22.6	21.5
	DE	0.6	0.9	0.8	2.0	1.5	0.9
Te	Prom	24.5	24.5	22.9	22.8	21.8	25.5
	DE	1.0	1.4	1.1	1.9	1.6	3.6
pHi	Prom	7.2	6.7	6.7	6.8	6.9	7.0
	DE	0.6	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2
pHe	Prom	7.4	7.3	6.7	7.0	6.9	7.0
	DE	0.4	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3

En la Figura 4.8 se aprecia la variación de la alcalinidad en el influente y en el efluente del reactor UASB. La alcalinidad en el influente es incrementada mediante la adición de hidróxido de amonio y carbonato de calcio hasta lograr la neutralización del agua. Como se puede apreciar en la Figura 4.8 durante todo el experimento la alcalinidad del efluente se mantiene mayor que la alcalinidad del influente, es decir en el proceso de degradación se genera alcalinidad, lo cual se podría atribuir a la formación y acumulación de bicarbonatos.



En el periodo día 14-125 la alcalinidad total, tanto del influente como del efluente, incrementó gradualmente debido a que el reactor se encontraba operando adecuadamente sin ningún problema; posteriormente en el transcurso de los días 136 al día final de operación del reactor, 196, la alcalinidad total fue menor debido a que la eficiencia del reactor disminuyó (Figura 4.1).

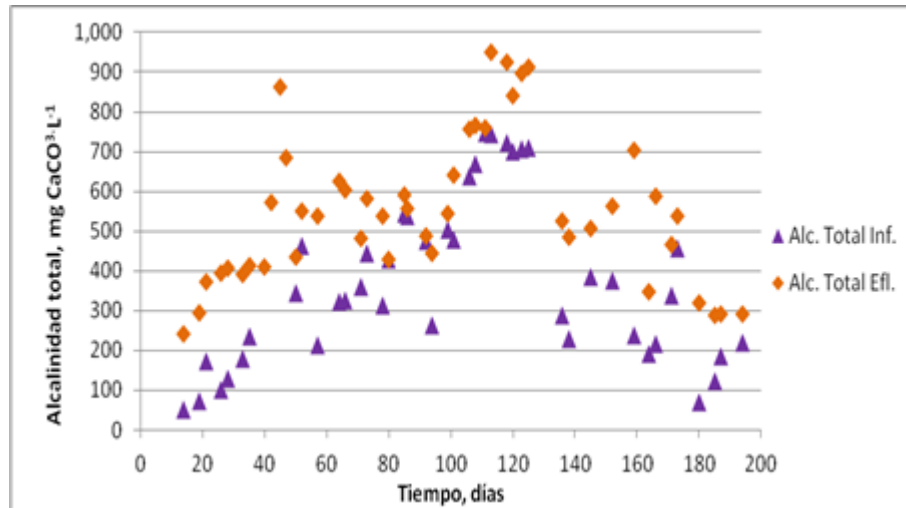


Figura 4.8 Variación de la alcalinidad total en el influente y efluente del reactor UASB.

En la Figura 4.9 se aprecia la variación de los AGV. Se observa que en el período días 14-78 desde el arranque hay un aumento paulatino de los AGV, pero nunca más de $230 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentración que no presenta problemas de inhibición en los reactores anaerobios. A partir del día 80 se realizó un pequeño incremento de la alcalinidad del influente, se observa que los AGV a partir de ese día al día 125 disminuyeron a menos de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el transcurso de los días 136-196 los AGV incrementaron ligeramente debido a que la alcalinidad en el reactor disminuyó (Figura 4.8).

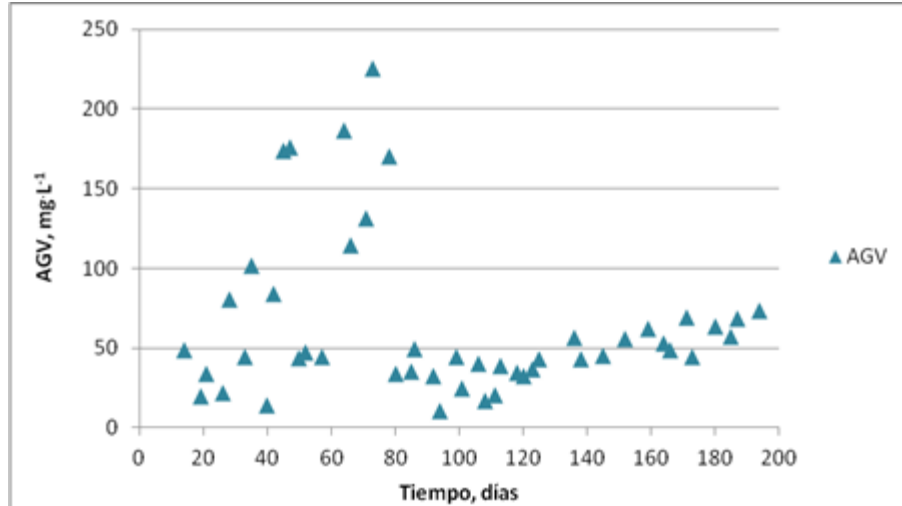


Figura 4.9 Variación de los AGV en el reactor UASB.

En la Tabla 4.8 se presentan los valores promedios de la alcalinidad total en el influente y efluente y de los ácidos grasos volátiles obtenidos en las diferentes etapas del período experimental especificados por los cambios de las cargas orgánicas.

Tabla 4.8 Concentraciones promedio de la alcalinidad total y de los AGV en el reactor UASB.

Parámetro		17 kg	13 kg	3 kg	6 kg	10 kg
		DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 12-22	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 23-47	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 48-58	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 59-77	DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ Día 78-196
Alc total inf. mg·L ⁻¹	Prom	100	161	341	363	431
	DE	65	59	126	57	210
Alc total efl. mg·L ⁻¹	Prom	302	401	508	573	585
	DE	66	11	63	64	199
AGV mg·L ⁻¹	Prom	34	62	45	164	46
	DE	15	36	2	51	28

4.2.4. Variación de los SST en el influente y efluente del reactor UASB

La variación de la concentración de los SST en el influente y efluente del reactor UASB se presenta en la Figura 4.10. Los reactores UASB fueron diseñados para el tratamiento de aguas residuales que contienen materia orgánica soluble, es por esto que un contenido elevado de SST puede afectar la calidad del efluente.



Como se puede apreciar en la Figura 4.10 los sólidos suspendidos totales influente en el periodo días 1-196 y los sólidos suspendidos totales efluente en el periodo días 1-119 desde el arranque fueron variables, pero no mayores a 250 mg.L⁻¹, posteriormente los sólidos suspendidos totales efluente en el transcurso de los días 120-196 aumentaron ligeramente debido a que se incrementó la temperatura en el día 120 (Figura 4.6). Dicho aumento provocó que la viscosidad del líquido en el medio disminuyera favoreciendo el grado de mezcla (Grady et al., 1999), ocasionando que los sólidos en el efluente aumentaran. Los SST influente promedio fueron de 140±62 y los SST efluente promedio fueron de 217±60.

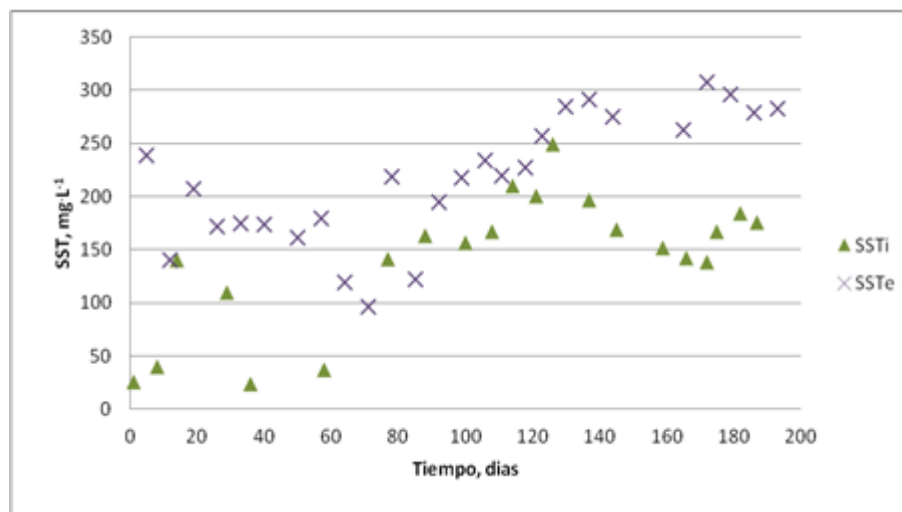


Figura 4.10 Variación de los SST en el influente y efluente del reactor UASB.

4.2.5. Variación y producción específica del biogás en el reactor UASB

Los resultados de las mediciones del biogás se presentan en la Figura 4.11. Desde el inicio de operación del reactor, se observó constantemente la formación de pequeñas burbujas en el lecho de lodo granular indicando la producción de biogás por el sistema.

Como se puede observar en el transcurso de los días 1-40 la producción de biogás es inestable debido a que el reactor se encontraba en la etapa de aclimatación al agua residual. En el período días 48-70 la generación de biogás fue menor, dicho descenso se debió a la disminución de la carga orgánica practicada a partir del día 48.



Posteriormente en los días 71-119 el biogás empieza aumentar ligeramente y se observa que en el día 78 en adelante empieza a mantenerse estable con algunas variaciones. En el transcurso de los días 120-130 se aprecia que el biogás aumenta debido a que la eficiencia de remoción de la DQO en esos días incremento, Figura 4.1, por el aumento de la temperatura a 26°C en el día 120. En el periodo días 131-174 el biogás disminuyó gradualmente debido a que la temperatura de 26°C no fue suficiente para aumentar la eficiencia de remoción de la materia orgánica, por lo que en el día 160 se aumentó la temperatura 30°C y en el transcurso de los días 175-196 nuevamente empezó a incrementar la producción de biogás. La producción de biogás promedio fue de $16 \pm 8 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$.

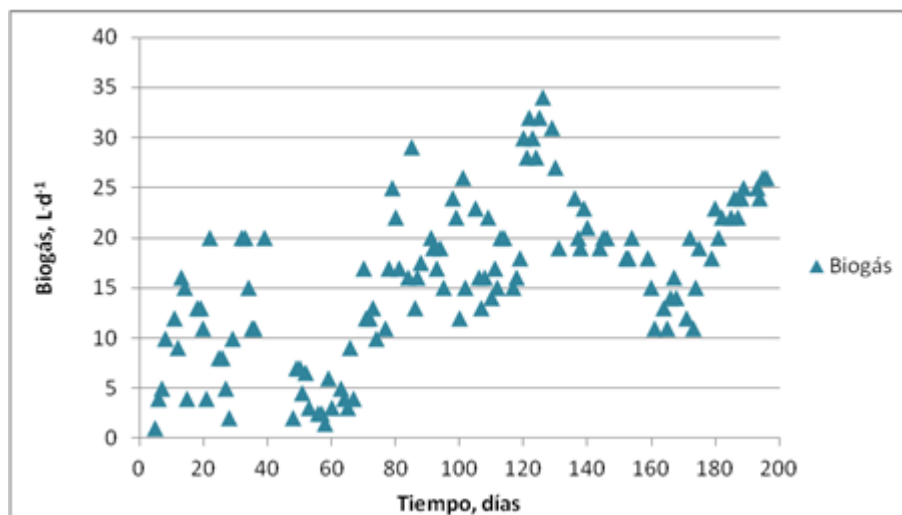


Figura 4.11 Variación de la producción de biogás en el reactor UASB.

En la Figura 4.12 se aprecia la variación de la producción específica de biogás por kilogramo de DQO removido en función de la carga orgánica suministrada. Como se puede observar en el transcurso de los días 1-58 la alimentación de la carga orgánica fue disminuyendo, de $30-3 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Figura 4.2), por lo que se observa que la producción específica de biogás fue incrementado en esos días. Posteriormente, en los días 59-77 la carga orgánica se incrementó a $6 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Figura 4.2), esto ocasionó un ligero descenso de la producción específica de biogás.



Finalmente como se deseaba obtener un caudal de 22 L·d⁻¹ para alimentar los tres BRM, la carga orgánica obtenida y con la que se trabajó en el transcurso de los días 78-196 fue de 10 kg DQO·m⁻³·d⁻¹ (Figura 4.2), esto denota que la producción específica de biogás incrementara ligeramente y se mantuviera constante con ligeras fluctuaciones hasta el final de operación del sistema anaerobio. La producción específica promedio de biogás por kilogramo de materia orgánica removida fue de 0.4±0.08; por lo que este valor se encuentra dos unidades menos del valor indicado en la literatura como típico, 0.6 m³ biogás·kg DQO removida⁻¹ (Metcalf y Eddy 2003).

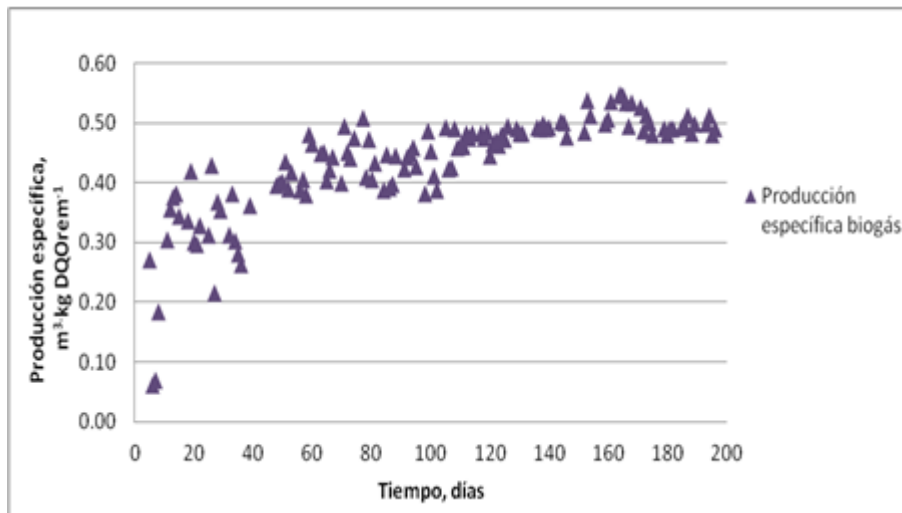


Figura 4.12 Variación de la producción específica de biogás en el reactor UASB.

4.3. Evaluación de los biorreactores con membrana (BRM) con y sin pretratamiento anaerobio

El sistema experimental consistió de tres biorreactores con membranas sumergidas con un volumen efectivo de 7 L para cada reactor. Antes de arrancar la operación de este sistema para el tratamiento del efluente del reactor UASB se realizaron pruebas preliminares para determinar las presiones de operación, así como pruebas abióticas para evaluar la volatilización de compuestos orgánicos volátiles y la capacidad de retención de DQO de las membranas utilizadas en esta investigación.



Después los reactores se inocularon con biomasa del reactor de lodos activados de la PTAR del IMTA con una concentración de los SSV de $3,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El arranque de la operación del sistema aerobio de BRM se efectuó el día 88 desde el arranque del reactor UASB, cuando el efluente del UASB tenía una concentración alrededor de $8,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DQO. Se realizó un ajuste paulatino de los caudales de los influentes a cada uno de los reactores para alcanzar los siguientes valores de los parámetros de operación: cargas orgánicas de 2.7, 2.0 y $1.4 \text{ kg DQO}\cdot\text{kg SSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, tiempos de residencia hidráulica de 18, 23 y 35 horas y tiempos de retención de sólidos de 10, 15 y 20 días en el BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente.

Inicialmente no se realizaban purgas de biomasa para aumentar la concentración de los SSVLM al valor deseado de $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Una vez alcanzada esta concentración (el día 43 desde el arranque) se procedió a realizar extracciones diarias de biomasa para alcanzar los TRS deseados. Una eficiencia de remoción de la DQO superior al 90% se alcanzó relativamente rápido (en dos semanas después del arranque) en los tres reactores.

En el día 81 desde el arranque los tres BRM se alimentaron con agua residual farmacéutica cruda que tenía DQO de casi $10,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El aumento de la concentración de la DQO provocó que las cargas orgánicas aumentaran a 3.4, 2.6 y $1.7 \text{ kg DQO}\cdot\text{kg SSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente. El cambio de la concentración de la DQO generó un descenso en la eficiencia de remoción de la materia orgánica en los tres BRM (80-90%), esto fue más evidente entre el periodo días 110-133. Posteriormente del día 134 hasta el día final de operación, 155, la eficiencia de remoción aumentó a más del 90% en los tres reactores.

4.3.1. Pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas en los BRM

Para determinar las condiciones hidrodinámicas óptimas, en las cuales la deposición de las partículas en la superficie de las membranas es menor y en los cuales la PTM, y el flux permanecen constantes a través del tiempo, se realizaron pruebas preliminares. Las pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas se realizaron en los reactores con los módulos de membranas ya instalados.



Inicialmente se realizaron pruebas utilizando agua desionizada, después con el agua efluente del reactor UASB sin biomasa y finalmente con biomasa. Se mantenía la presión constante y se medía el permeado cada 1, 5, 10, 15 y 20 minutos, empezando con una presión de 3.4 kPa hasta llegar a una presión de 64 kPa.

En la Figura 4.13 se aprecia el comportamiento de la PTM y el flux con agua desionizada, se observa que al aumentar la PTM aumenta el flux siguiendo el mismo comportamiento a través del tiempo, lo que indica la relación que existe entre estos dos parámetros por lo que al tener flux más altos se expone al módulo de membranas a presiones más elevadas. Con agua desionizada se llegó a obtener un flux máximo hasta $209 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con una presión de 64 kPa sin llegar al punto donde la PTM sigue incrementándose y el flux comienza a disminuir.

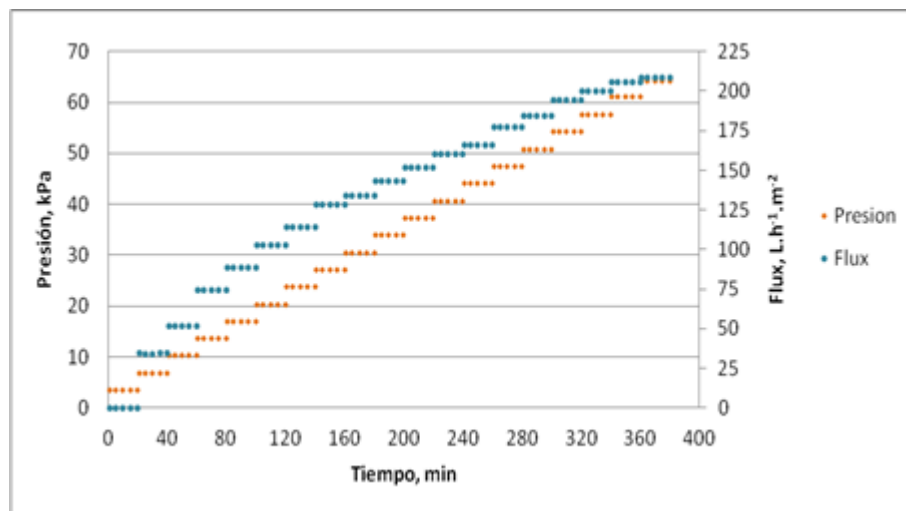


Figura 4.13 Comportamiento de la PTM y el flux con agua desionizada en los BRM.

En la Figura 4.14 se ilustra el comportamiento de la PTM y el flux con el efluente del reactor UASB y se observa que la PTM y el flux tienen el mismo comportamiento que cuando se utilizó agua desionizada, pero se observa que el flux máximo que se obtuvo fue de $183 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con una presión de 64 kPa, menor que el obtenido con agua desionizada. Esto se atribuye a los contaminantes presentes en el efluente del reactor UASB, que provocaron paulatinamente el ensuciamiento de las membranas y aumentaron su resistencia, disminuyéndose así el flux obtenido a la misma presión.

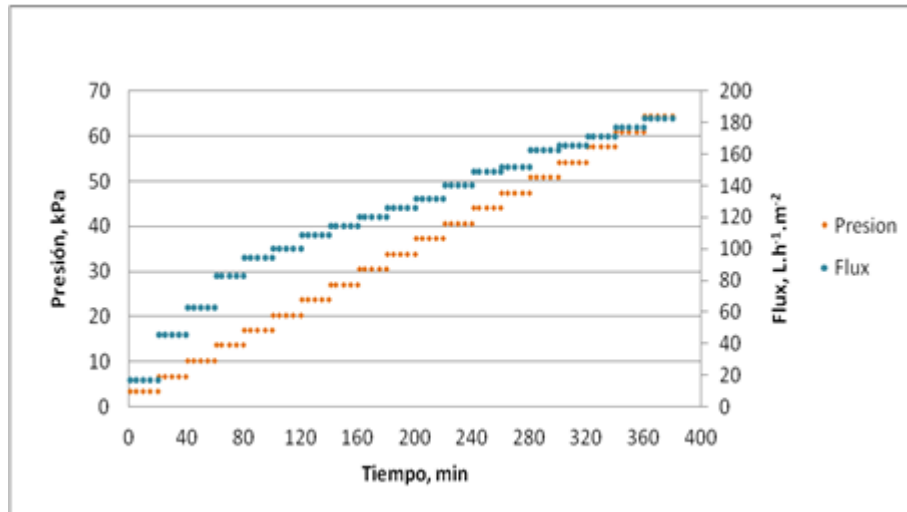


Figura 4.14 Comportamiento de la PTM y el flux con el efluente del reactor UASB en los BRM.

En la Figura 4.15 se observa el comportamiento de la PTM y el flux en el experimento con biomasa. Se aprecia que al aumentar la PTM aumenta el flux a través del tiempo hasta llegar a una presión de 34 kPa. Después de esta presión el flux empieza a disminuir aunque se siga incrementando la PTM. El flux que se obtuvo con la presión de 34 kPa fue de 17 L·m⁻²·h⁻¹. La presión de 40 kPa corresponde al estado crítico en el cual disminuye el flux con el aumento de la presión. Con base en los resultados de esta prueba se puede recomendar de trabajar con PTM inferiores a 34 kPa (presiones subcríticas). Para obtener los caudales y TRH deseados en cada reactor en esta investigación, se trabajó con PTM de 18, 15 y 10 kPa, obteniendo valores del flux de 9.5, 7.1 y 4.8 L m⁻² h⁻¹ en BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente.

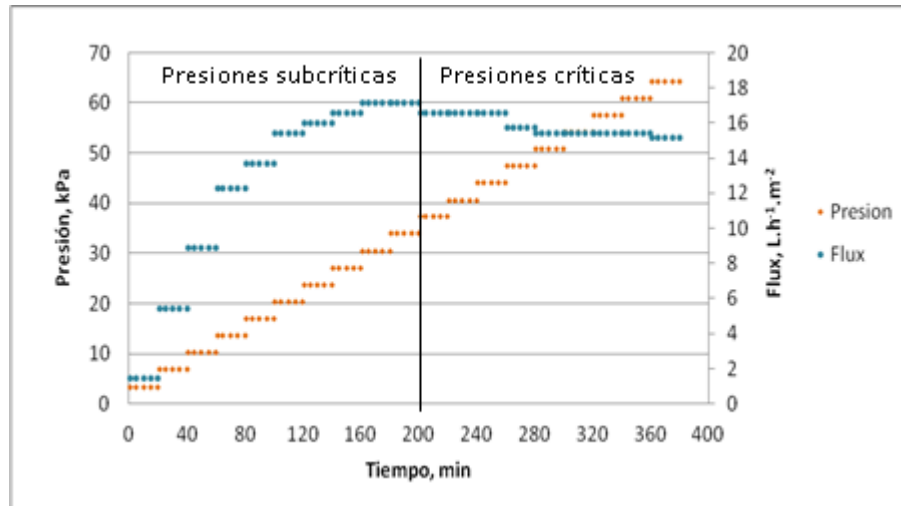


Figura 4.15 Comportamiento de la PTM y el flux únicamente con biomasa en los BRM.

4.3.2. Pruebas abióticas

Las pruebas abióticas se efectuaron en los tres BRM con un volumen útil de 7 L cada uno, un caudal de alimentación de 10, 7 y 5 L·d⁻¹ y TRH de 18, 23 y 35 h a BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente; esto se realizó con el fin de evaluar la volatilización de compuestos orgánicos volátiles y la capacidad de retención de DQO de las membranas utilizadas en cada BRM a las mismas condiciones de operación a las que se trabajaría cada BRM y obtener que materia orgánica se removía por este proceso con los mismos parámetros de operación de cada uno de los BRM.

Se realizaron dos pruebas, la primera con aireación y la segunda prueba sin aireación en las mismas condiciones. Se tomaron muestras del agua con la cual se llenaron los reactores, agua efluente del reactor UASB, así como muestras para determinar la DQO del permeado de cada reactor a las 24 h y a las 48 h desde el arranque del experimento. La alimentación de los reactores en el transcurso del tiempo fue continua.



En la Figura 4.16 se presentan los resultados de las pruebas abióticas sin aireación. Al inicio del experimento la DQO promedio de los valores en los tres reactores fue de $8,403 \pm 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A las 24 h la DQO promedio en los tres permeados se calculó de $7,903 \pm 355 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y a las 48 h de $7,745 \pm 358 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se observa que entre los 24 y 48 h de operación la disminución de la DQO en el permeado fue muy pequeña. Con base en estos datos se puede calcular una remoción promedio de la DQO en los reactores de 6% a los 24 h y de 8% a los 48 h. Estas remociones de DQO se pueden atribuir básicamente a la retención de partículas finas y materia orgánica de un corte de peso molecular mayor al especificado para las membranas utilizadas, pero también a la adsorción de materia orgánica sobre las paredes de los reactores y las tuberías, así como a la volatilización de compuestos orgánicos volátiles.

Las menores remociones de DQO se obtuvieron en MBR1: de 3 y 5% a los 24 y a los 48 h respectivamente. Las remociones en MBR2 fueron de 5 y 7% a los 24 y a los 48 h respectivamente. Las mayores remociones se obtuvieron en MBR3, el cual se alimentaba con el menor flujo y en el cual se tenía el mayor TRH, de 10 y 11% a los 24 y a los 48 h respectivamente. Para determinar a qué proceso se puede atribuir la mayor remoción en MBR3 se necesita realizar más experimentación, una posibilidad es que haya una mayor adsorción favorecida por el flujo más lento y también una mayor volatilización por el mayor TRH.

En la Figura 4.17 se presentan los resultados de las pruebas abióticas con aireación. Al inicio del experimento la DQO promedio de los valores de DQO en los tres reactores fue de $8,162 \pm 355 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A las 24 h la DQO promedio en los tres permeados se calculó de $6,703 \pm 325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y a las 48 h de $6,488 \pm 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con base en estos datos se puede calcular una remoción promedio de la DQO en los reactores de 18% a los 24 h y de 21% a los 48 h. Las diferencias entre estos resultados y los obtenidos en el experimento anterior, se pueden atribuir básicamente a la volatilización de compuestos orgánicos volátiles favorecida por la aireación. Es decir, a la volatilización de compuestos orgánicos volátiles se pueden atribuir 12% y 13% de la remoción de DQO para los 24 y 48 h respectivamente.



Cabe mencionar que en los experimentos con aireación no hubo una diferencia significativa entre las remociones de DQO obtenidas en los tres reactores. Las remociones de DQO en MBR1 fueron de 17 y 19% a los 24 y a los 48 h respectivamente. Las remociones en MBR2 fueron de 18 y 21%, y en MBR3 de 18 y 22% a los 24 y a los 48 h respectivamente.

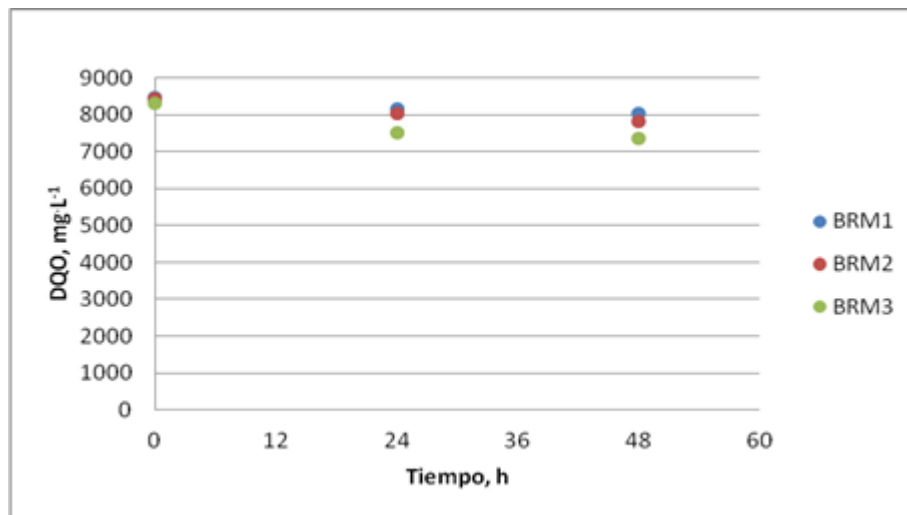


Figura 4.16 Pruebas abióticas sin aireación y con membrana en los BRM.

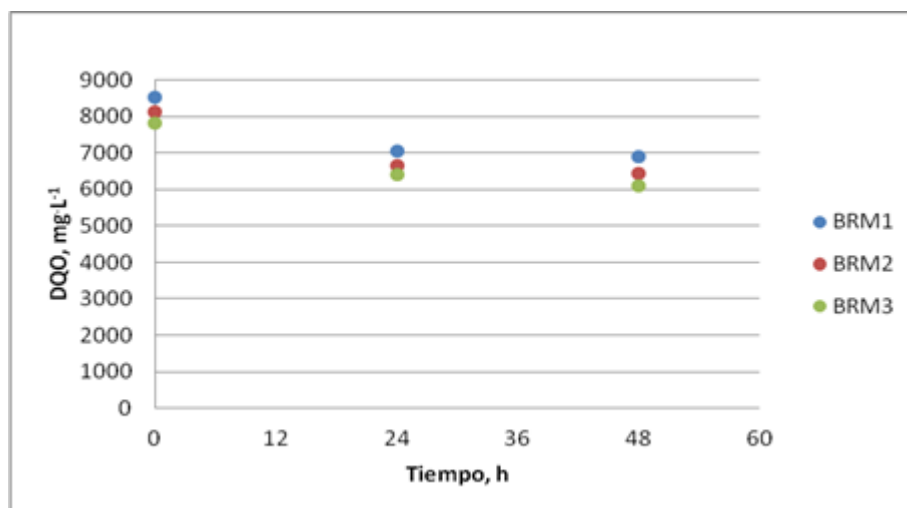


Figura 4.17 Pruebas abióticas con aireación y membrana en los BRM.



4.3.3. Remoción de la materia orgánica en los biorreactores con membrana (BRM)

Las eficiencias de remoción de la materia orgánica en los tres BRM se determinaron mediante el parámetro de DQO. En la Figura 4.18 se presentan los resultados del seguimiento de la DQO en el influente y en los efluentes (permeados) de los tres reactores, así como la variación de las remociones de DQO calculadas. En la Tabla 4.9 se presentan los valores promedios de la DQO en el influente y efluente y de las eficiencias de remoción con y sin previo tratamiento anaerobio.

En el periodo días 1-80 desde el arranque los tres BMR los reactores se alimentaron con el efluente del reactor UASB el cual tenía una DQO promedio de $8,102 \pm 789 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. En el transcurso de los días 1-11 los tres reactores alcanzaron relativamente rápido una eficiencia de remoción de la DQO promedio del $87 \pm 2\%$, posteriormente durante los días 12-80 la eficiencia de remoción de la DQO se mantuvo constante, con pequeñas fluctuaciones, en cada uno de los BRM. Las remociones promedio de la DQO fueron de 94 ± 5 , 96 ± 4 y $97 \pm 2\%$ BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente.

En el transcurso de los días 81-155 los tres reactores se alimentaron con agua residual farmacéutica cruda, sin previo tratamiento anaerobio, en la cual se tenía un valor promedio de DQO de $9,954 \pm 210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. El cambio del tipo de agua y de la DQO generó un descenso en su remoción en los tres BRM. En los reactores apareció espuma que provocaba desbordamiento y expulsión de biomasa. Este fenómeno fue muy fuerte en BRM1, el cual se operaba con la mayor carga orgánica, en menor grado en BRM2 y muy ligero en BRM3, el de la menor carga orgánica. Para evitar estos problemas se redujo la intensidad de la aireación de los reactores.

A pesar de esto, un descuido en el sistema de aireación provocó un desbordamiento de espuma los días 103-105 y una disminución significativa de los SSV en los tres reactores. Esto se reflejó en una desestabilización del proceso durante los días 110-133. La disminución de la remoción de DQO fue grande en MBR1 y MBR2 y muy ligera en MBR3. Posteriormente la eficiencia de remoción incrementó nuevamente en los tres reactores y se mantuvo alta desde el día 134 hasta el último día de la experimentación (día 155).



El promedio de la eficiencia de remoción de la DQO calculado para todo el período de operación con el agua residual sin previo tratamiento anaerobio, días 81-155, fue de 91 ± 3 , 93 ± 3 y $95\pm 2\%$ en el BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente. Sin embargo, considerando solo los resultados de DQO después de la recuperación del proceso, días 134-155, se calcularon los siguientes promedios de las remociones de DQO: 94.6 ± 0.4 , 96.4 ± 0.4 y $97.8\pm 0.4\%$ en el BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente. Estas remociones son muy similares a las obtenidas durante la operación con el agua efluente de UASB.

Los resultados obtenidos con y sin previo tratamiento anaerobio indican que el sistema con BRM tiene un gran potencial en el tratamiento de este tipo de aguas residuales, con un funcionamiento estable y capacidad de remoción de DQO satisfactoria. Operando con al agua residual sin previo tratamiento anaerobio se alcanzaron remociones de DQO de 98%, mayores que los reportados de 95% en Chang et al. (2008) quienes trabajaron con un tipo de agua residual similar usando un sistema con BRM.

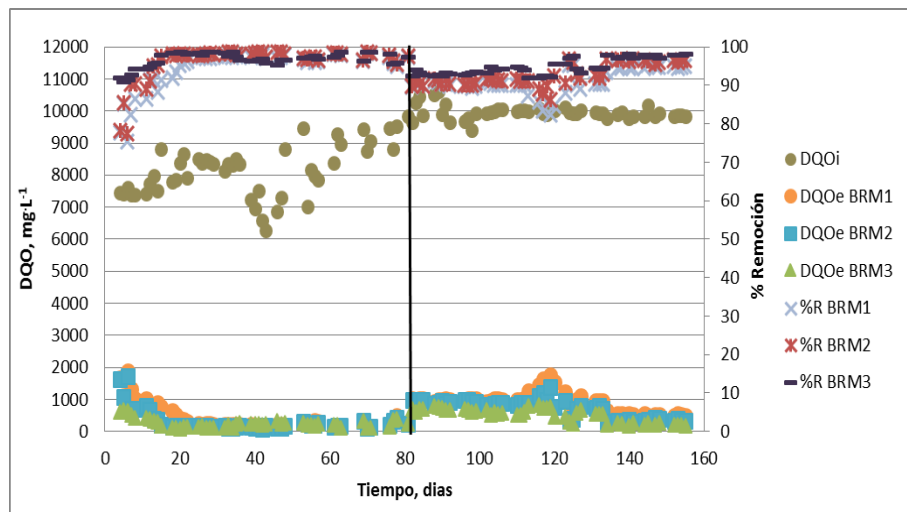


Figura 4.18 Variación y remoción de la materia orgánica en los BRM.



Tabla 4.9 Valores promedios de la remoción de la DQO de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio en un UASB.

Días		DQO _i , mg·L ⁻¹	DQO _e , mg·L ⁻¹			Remoción de DQO, %		
			BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con tratamiento previo en UASB	Prom	8102	436	316	251	94	96	97
	DE	789	402	357	145	5	5	2
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	9954	897	729	506	91	93	95
	DE	210	331	290	212	3	3	2

Referente a la aclimatación de la biomasa a los sustratos presentes en el efluente del reactor UASB y en el agua residual sin previo tratamiento anaerobio, se observó que ésta fue mucho más rápida en el primer caso, aunque el reactor UASB no logró una remoción de DQO mayor del 26 %. Los microorganismos en los tres BRM se aclimataron más fácilmente sin presentar problemas de coloración, apariencia y espumación por lo que en 2 semanas en los BRM se lograron remociones de DQO mayores de 82%. Esto posiblemente es debido a que los compuestos del agua residual sufrieron cambios en su estructura durante el proceso del tratamiento anaerobio y se formaron compuestos más fáciles de biodegradar y no tan agresivos para la biomasa.

La aclimatación a los sustratos en el agua residual sin previo tratamiento anaerobio requirió de 51 días. Hubo problemas de formación de espuma que provocó expulsión de biomasa y fue muy difícil estabilizar el proceso, además la estructura, la apariencia y el color de la biomasa cambió. El tamaño de los flóculos biológicos disminuyó y estos se volvieron de color amarillento. A pesar de estos problemas la función metabólica de la biomasa fue buena y se logró obtener una alta eficiencia de la remoción de DQO.

En la Tabla 4.10 se presentan los valores promedios de la relación alimento microorganismo (F/M) con y sin previo tratamiento anaerobio. En la Figura 4.19 se observa la variación de la relación F/M de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 la relación F/M en los tres reactores se encontraban en el intervalo establecido de operación (2.7, 2.0 y 1.4), solamente el BRM1 en el transcurso de los días 12-26 se encontraba por arriba de lo establecido debido a que era el reactor con mayor carga, menor tiempo de residencia hidráulica y los SSV se encontraban en la etapa de aclimatación al agua residual y en el proceso de crecimiento y reproducción.



En el transcurso de los días 81-155 se alimentó agua residual sin pretratamiento lo cual provocó que la relación F/M aumentara a 3.4, 2.6 y 1.7 (BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente). En el periodo días 81-109 la relación F/M estaba en el rango establecido de operación en los tres reactores. En el transcurso de los días 110-133 la alimentación del agua residual sin pretratamiento empezó a provocar problemas de inhibición en los tres reactores lo cual provoco que los SSV disminuyeran (Figura 4.26) y la relación F/M aumentara, esto fue más notorio en el BRM1, posteriormente en el periodo días 134-155 los reactores se estabilizaron por lo que la relación F/M volvió a los valores establecidos de operación en cada uno de los reactores.

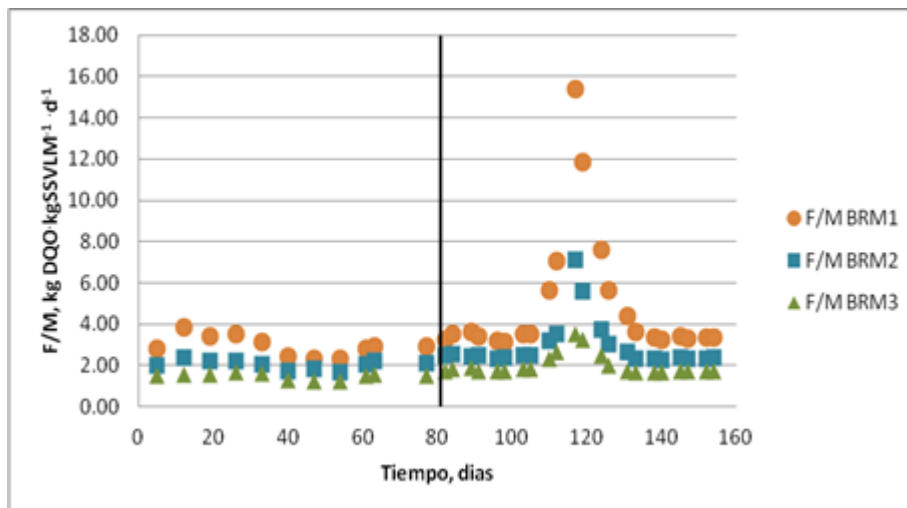


Figura 4.19 Variación de la relación alimento microorganismo en los BRM.

Tabla 4.10 Valores promedios de la relación alimento microorganismo en los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		F/M, kgDQO·kgSSVLM ⁻¹ ·d ⁻¹		
		BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con tratamiento previo en el UASB	Prom	3.0	2.0	1.5
	DE	0.5	0.2	0.2
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	4.9	2.9	2.0
	DE	3.1	1.2	0.5



En la Tabla 4.11 se presentan los valores promedios de la carga orgánica volumétrica (COV) con y sin previo tratamiento anaerobio. En la Figura 4.20 se aprecia la variación de la COV de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 la COV en los reactores estuvo variando debido a que la concentración de la DQO del agua que se alimentó en los tres reactores (efluente del reactor anaerobio) estuvo fluctuando. El promedio de la COV en cada uno de los reactores fue de 11.4 ± 1.3 , 8.2 ± 0.8 y 5.7 ± 0.6 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente). En el transcurso de los días 81-155 se alimentó agua residual sin previo tratamiento anaerobio, lo cual provocó que la COV aumentara a 14, 10, 7 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente).

La concentración de la DQO del agua residual cruda que se alimentó en los tres reactores siempre fue similar, por lo que se aprecia que el perfil de la COV es constante en cada uno de los reactores. El promedio de la COV en cada uno de los reactores fue de 14.2 ± 0.3 , 10.0 ± 0.2 y 7.1 ± 0.2 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el BRM1, BRM2 y BRM3 respectivamente.

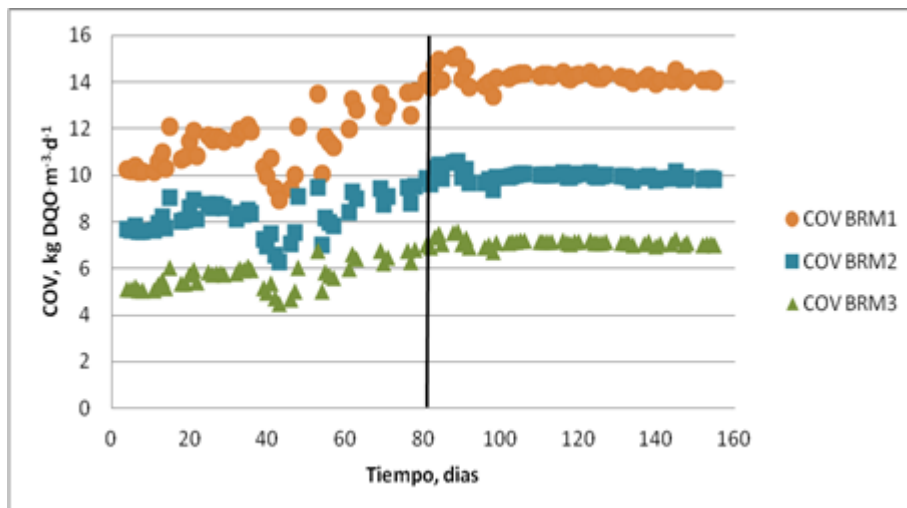


Figura 4.20 Variación de la carga orgánica volumétrica en los BRM.



Tabla 4.11 Valores promedios de la carga orgánica volumétrica de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		COV, kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹		
		BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	11.4	8.2	5.7
	DE	1.2	0.8	0.6
81-155 Sin previo tratamiento	Prom	14.2	10.0	7.1
	DE	0.3	0.2	0.2

4.3.4. Variación del nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos y fosfatos en los tres BRM

En la Tabla 4.12 se presentan los valores promedios del nitrógeno total (NT) influente, efluente y el porcentaje de remoción con y sin pretratamiento anaerobio. En la Figura 4.21 se observa la variación del NT influente, efluente y las eficiencias de remoción del mismo en cada uno de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 la eficiencia de remoción del NT fue variable en los tres reactores (BRM1, BRM2 y BRM3) obteniendo un promedio del 78.6 ± 5 , 81.1 ± 4.7 y $68.3 \pm 7.6\%$ respectivamente. En el periodo días 81-155, cuando se alimentó agua residual cruda, la eficiencia de remoción del NT fue variable pero con más estabilidad en los tres reactores alcanzando una eficiencia de remoción del 83.6 ± 6.5 , 80.7 ± 5.3 y $76.3 \pm 7.3\%$ (BRM1, BRM2 y BRM3).

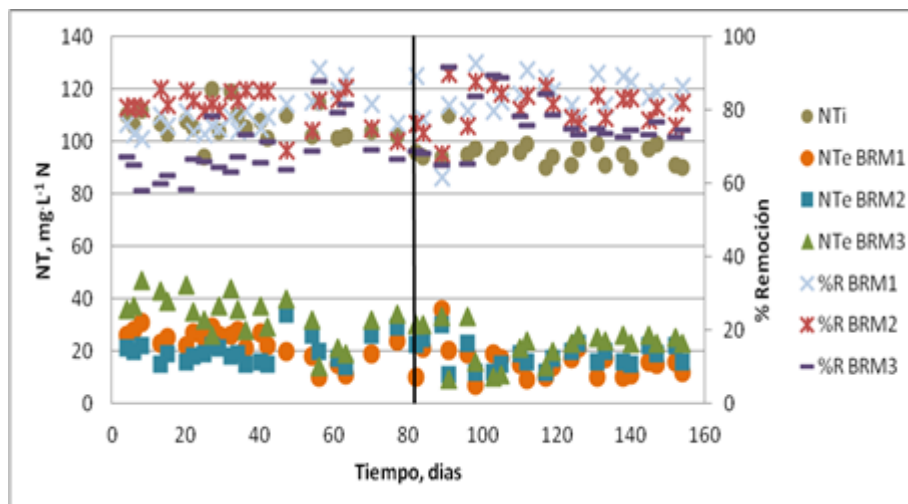


Figura 4.21 Variación y remoción del nitrógeno total en los BRM.



Tabla 4.12 Valores promedios de la remoción del nitrógeno total de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		NTi, mg·L ⁻¹	NTe, mg·L ⁻¹ N			Remoción de NT, %		
			BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	106.7	22.9	20.1	33.8	78.6	81.1	68.3
	DE	6.1	5.6	5.0	8.4	5.0	4.7	7.6
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	95.3	15.6	18.3	22.5	83.6	80.7	76.3
	DE	4.5	6.2	4.8	6.8	6.5	5.3	7.3

En la Tabla 4.13 se presentan los valores promedios del nitrógeno amoniacal (NH_4^+) influente, efluente y el porcentaje de remoción con y sin pretratamiento anaerobio. En la Figura 4.22 se aprecia la variación del NH_4^+ influente, efluente y las eficiencias de remoción del mismo en cada uno de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-11 los tres reactores alcanzaron una eficiencia de remoción del NH_4^+ superior al 90%; posteriormente en el transcurso de los días 12-80 la eficiencia de remoción se mantiene constante en los tres reactores (BRM1, BRM2 y BRM3) obteniendo un promedio del 93.6 ± 7.4 , 97.2 ± 3.8 y $97.9 \pm 1.7\%$ respectivamente. En el periodo días 81-155, cuando se alimentó agua residual cruda, la eficiencia de remoción del NH_4^+ disminuyó ligeramente debido a que la concentración en el influente era mayor. Las eficiencias de remoción que se obtuvieron fueron 94.4 ± 2.6 , 92.1 ± 2.7 y $89.8 \pm 2.8\%$ (BRM1, BRM2 y BRM3).

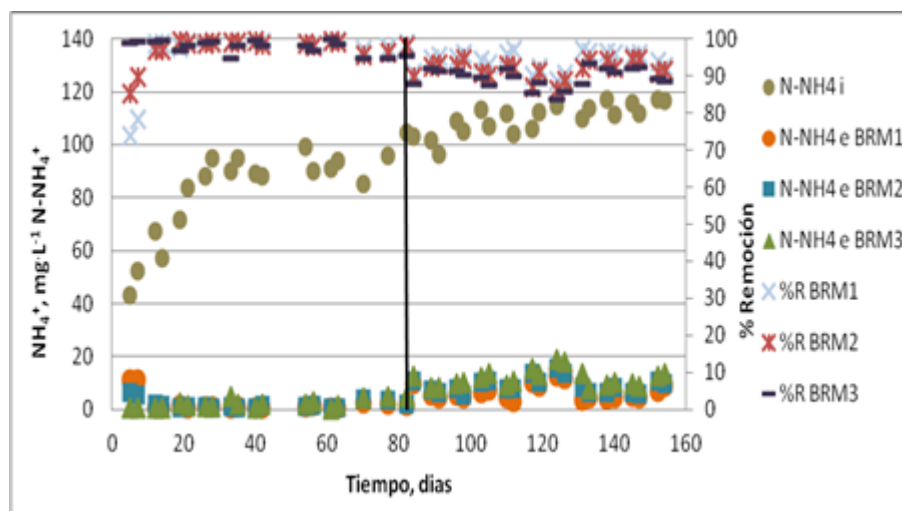


Figura 4.22 Variación y remoción del nitrógeno amoniacal en los BRM.



Tabla 4.13 Valores promedios de la remoción del nitrógeno amoniacal de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		N-NH ₄ ⁺ i, mg·L ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ e, mg·L ⁻¹ NH ₄ ⁺			Remoción de N-NH ₄ , %		
			BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	82.0	2.2	1.8	1.8	96.3	97.2	97.9
	DE	16.5	3.4	1.7	1.6	7.4	3.8	1.7
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	110.2	6.2	8.7	11.3	94.4	92.1	89.8
	DE	6.2	3.0	3.1	3.4	2.6	2.7	2.8

En la Tabla 4.14 se presentan los valores promedios de los nitratos (NO₃⁻) con y sin previo tratamiento anaerobio. En la Figura 4.23 se aprecia la variación de los nitratos en cada uno de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-41 el perfil de los nitratos era inestable en cada uno de los reactores, posteriormente en el transcurso de los días 42-80 estos disminuyeron y se estabilizaron; la cantidad promedio de los nitratos que se obtuvo en cada uno de los reactores desde el arranque hasta el día 80 fueron de 3.0±1.3, 3.8±1.8 y 4.6±1.9 mg·L⁻¹ (BRM1, BRM2 y BRM3). En el periodo días 81-155, cuando se alimentó agua residual cruda, la tendencia de los nitratos en cada uno de los reactores eran estables con ligeras fluctuaciones en ciertos días de operación; la cantidad promedio de nitratos que se obtuvo en cada uno de los reactores, BRM1, BRM2 y BRM3, fueron de 2.4±0.5, 3.0±0.6 y 3.5±0.5 mg·L⁻¹ respectivamente.

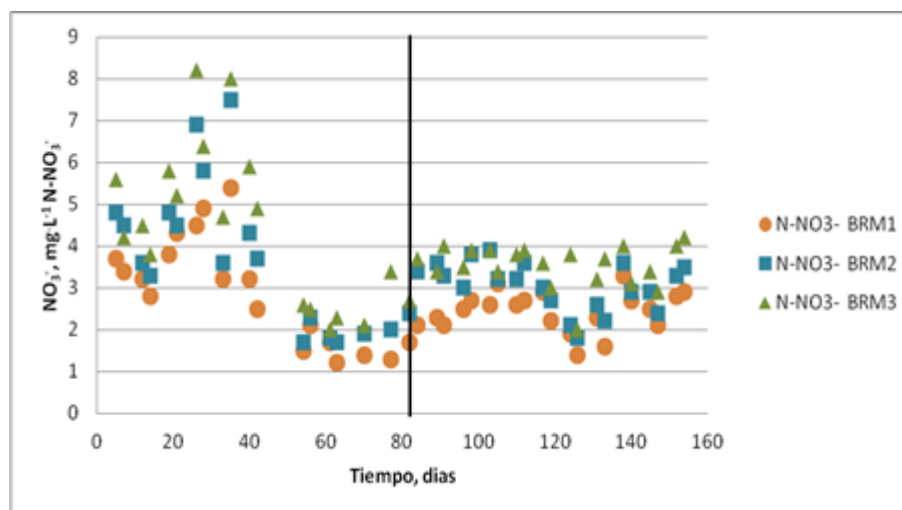


Figura 4.23 Variación de los nitratos en los BRM.

Tratamiento de aguas residuales de una industria farmacéutica en biorreactores aerobios con membranas sumergidas con y sin pretratamiento anaerobio 92



Tabla 4.14 Valores promedios de la concentración de los nitratos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		Nitratos, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{NO}_3^-$		
		BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	3.0	3.8	4.6
	DE	1.3	1.8	1.9
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	2.4	3.0	3.5
	DE	0.5	0.6	0.5

En la Tabla 4.15 se presentan los valores promedios de los nitritos (NO_2^-) con y sin pretratamiento anaerobio. En la Figura 4.24 se aprecia la variación de los nitritos en cada uno de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 el perfil de los nitritos era inestable en cada uno de los reactores; la cantidad promedio de los nitritos que se obtuvo en cada uno de los reactores fueron de 3.7 ± 0.9 , 3.0 ± 0.7 y 1.9 ± 0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRM1, BRM2 y BRM3). En el periodo días 81-155, cuando se alimentó agua residual cruda, la tendencia de los nitritos en cada uno de los reactores se estabilizaron con ligeras fluctuaciones; la cantidad promedio de nitritos que se obtuvo en cada uno de los reactores, BRM1, BRM2 y BRM3, fueron de 5.2 ± 0.4 , 3.7 ± 0.4 y 2.8 ± 0.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

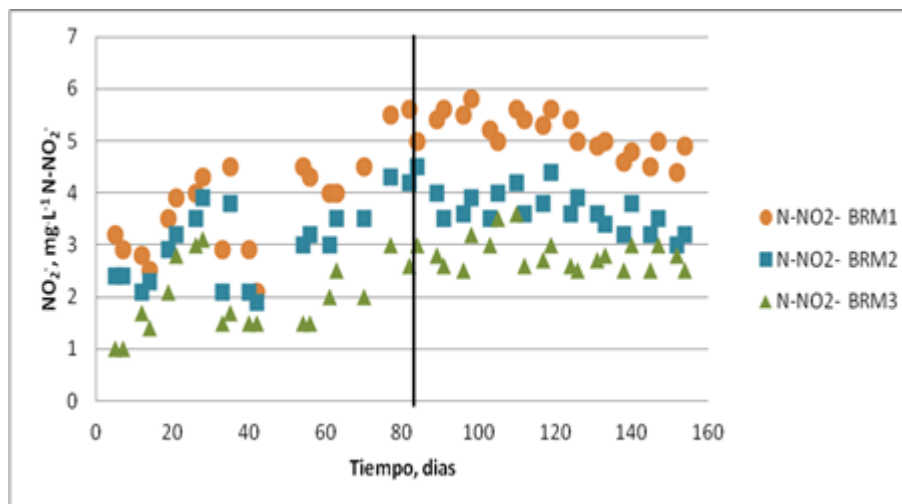


Figura 4.24 Variación de los nitritos en los BRM.



Tabla 4.15 Valores promedios de la concentración de los nitritos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		Nitritos, mg·L ⁻¹ NO ₂ ⁻		
		BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	3.7	3.0	1.9
	DE	0.9	0.7	0.7
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	5.2	3.7	2.8
	DE	0.4	0.4	0.3

En la Tabla 4.16 se presentan los valores promedios de los fosfatos (PO₄³⁻) influente, efluente y el porcentaje de remoción con y sin previo tratamiento anaerobio. En la Figura 4.25 se aprecia la variación de los fosfatos influente, efluente y las eficiencias de remoción del mismo en cada uno de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 el perfil de los fosfatos era inestable en cada uno de los reactores; la eficiencia de remoción de los fosfatos que se obtuvo en cada uno de los reactores fueron de 60.9±11.1, 59.7±9.5 y 59.0±11.9% (BRM1, BRM2 y BRM3). En el periodo días 81-155, cuando se alimentó agua residual cruda, la tendencia de los fosfatos en cada uno de los reactores mostraron un incremento con ligeras fluctuaciones; la cantidad promedio de fosfatos que se obtuvo en cada uno de los reactores, BRM1, BRM2 y BRM3, fueron de 87.4±4.6, 80.4±5.7 y 75.3±6.8 mg·L⁻¹ respectivamente.

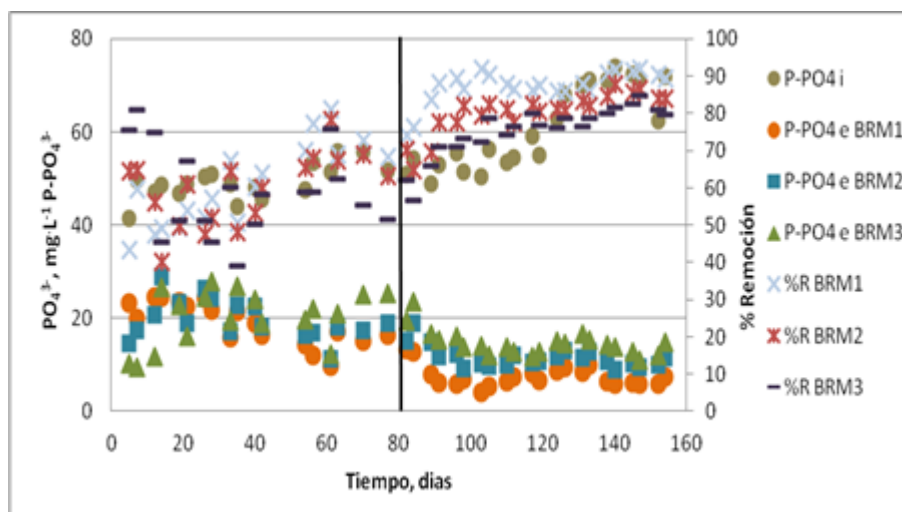


Figura 4.25 Variación y remoción de los fosfatos en los BRM.



Tabla 4.16 Valores promedios de la remoción de los fosfatos de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		P-PO _{4i} , mg·L ⁻¹	P-PO _{4i} , mg·L ⁻¹			Remoción de P-PO ₄ , %		
			BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	49.2	19.0	19.7	20.2	60.9	59.7	59.0
	DE	3.7	4.6	4.4	6.0	11.1	9.5	11.9
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	60.8	7.5	11.6	14.6	87.4	80.4	75.3
	DE	8.8	2.3	2.3	2.8	4.6	5.7	6.8

4.3.5. Variación de los SSV en el licor mezclado en los tres BRM

En la Tabla 4.17 se presentan los valores promedios de la concentración de los sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado (SSVLM) con y sin previo tratamiento anaerobio. En la Figura 4.26 se aprecia la variación de los SSVLM de los tres BRM. Como se puede apreciar en el periodo días 1-80 desde el arranque la concentración de los SSVLM aumentó paulatinamente y después de 40 días de operación se alcanzó el valor deseado de 4,000 mg·L⁻¹. A partir de entonces se empezaron a realizar extracciones diarias de biomasa de cada uno de los reactores para obtener los valores de TRS deseados. La concentración promedio en cada uno de los reactores (BRM1, BRM2 y BRM3) fue de 3,837±567, 3,963±279 y 3,793±327 mg·L⁻¹ respectivamente. En el periodo días 81-109 la concentración de los SSVLM se encontraba en el rango establecido de operación en los tres reactores. En el transcurso de los días 110-133 se aprecia un decaimiento de los SSVLM debido a la alimentación del agua residual sin tratamiento previo, lo cual estaba provocando problemas de inhibición en los tres reactores, esto fue más notorio en el BRM 1; posteriormente en el periodo días 134-155 los SSVLM se estabilizaron por lo que la concentración volvió a los valores establecidos de operación en cada uno de los reactores. La concentración promedio en cada uno de los reactores (BRM1, BRM2 y BRM3) fue de 3,513±1117, 3,686±835 y 3,711±682 mg·L⁻¹ respectivamente.

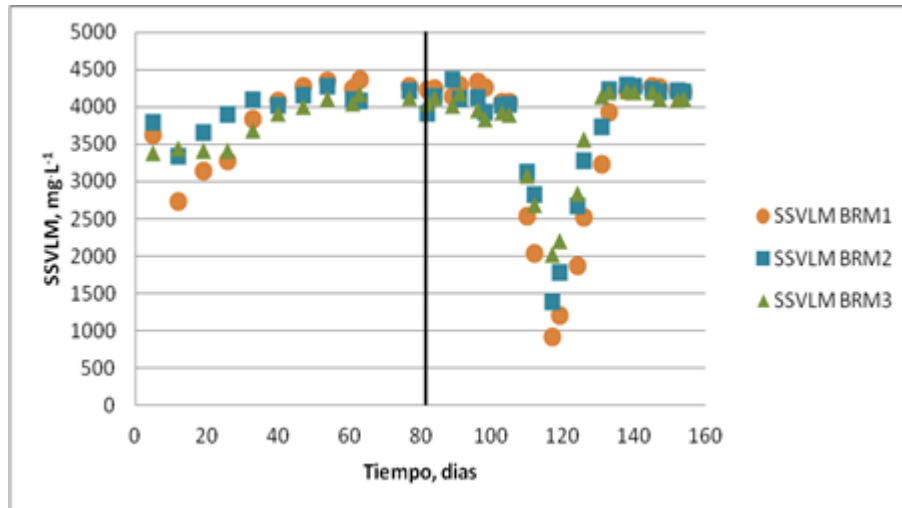


Figura 4.26 Variación de los SSV en el licor mezclado de los tres BRM.

Tabla 4.17 Valores promedio de la concentración de los sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado de los tres BRM con y sin previo tratamiento anaerobio.

Días		SSVLM, mg·L ⁻¹		
		BRM1	BRM2	BRM3
1-80 Con previo tratamiento en el UASB	Prom	3,837	3,963	3,793
	DE	567	279	327
81-155 Sin tratamiento previo	Prom	3,513	3,686	3,711
	DE	1,117	835	682

4.3.6. Variación de la temperatura, pH y OD en los tres BRM

En la Tabla 4.18 se presentan los valores promedio de la temperatura y el pH tanto del influente como del efluente. En la Figura 4.27 se aprecia la variación de la temperatura en el influente como en el efluente de los tres reactores y en la Figura 4.28 la variación del pH. Como se puede apreciar el valor promedio de la temperatura y el pH efluente en los tres reactores permaneció constante durante todo el periodo experimental. El valor promedio de la temperatura en cada uno de los efluentes fue de 22.9 ± 2.0 , 22.6 ± 2.0 y 22.6 ± 2.0 °C y el valor promedio del pH fue de 7.6 ± 0.4 , 7.6 ± 0.4 y 7.7 ± 0.4 . (BRM1, BRM2 y BRM3).

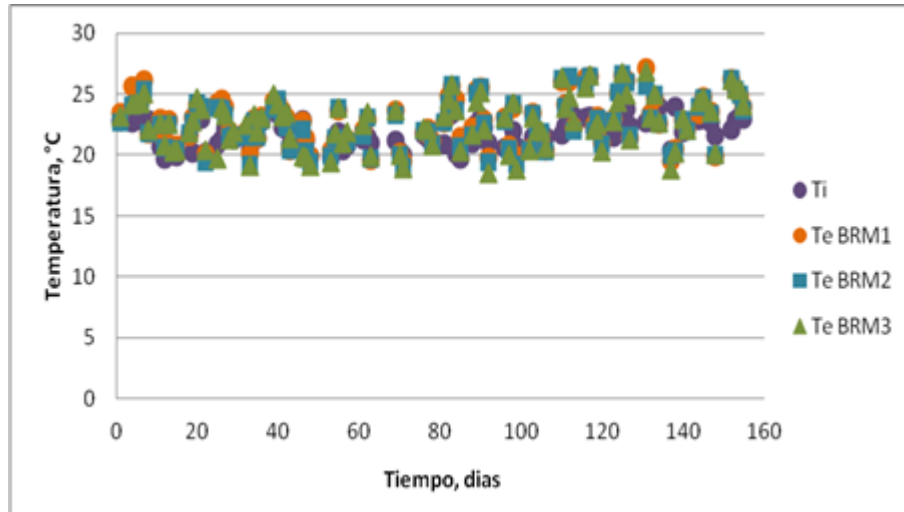


Figura 4.27 Variación de la temperatura en el influente y permeado de los BRM.

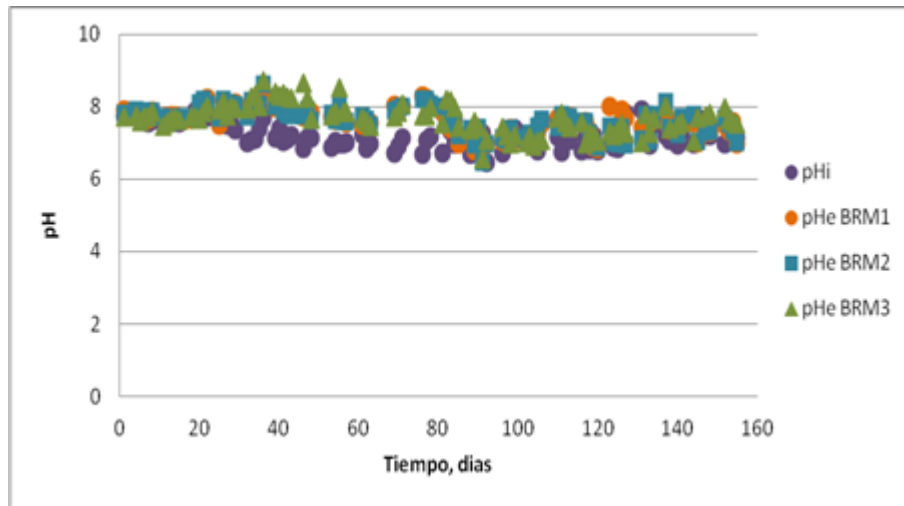


Figura 4.28 Variación del pH en el influente y permeado de los BRM.

Tabla 4.18 Valores promedios de la temperatura y el pH de los tres BRM.

Días	Ti	Te			pHi	pHe			
		BRM1	BRM2	BRM3		BRM1	BRM2	BRM3	
1-155	Prom.	21.9	22.9	22.6	22.6	7.2	7.6	7.6	7.7
	DE	1.2	2.0	2.0	2.0	0.3	0.4	0.4	0.4



En la Tabla 4.19 se presentan los valores promedios de la temperatura, del pH y del oxígeno disuelto (OD) tomadas en el licor mezclado. En la Figura 4.29 se observa el perfil de la temperatura en el licor mezclado de los tres reactores y en la Figura 4.30 la variación del pH. Como se puede apreciar el valor promedio de la temperatura y el pH, del licor mezclado, en los tres reactores permaneció constante durante todo el periodo experimental. El valor promedio de la temperatura en cada uno de los reactores fue de 21.9 ± 1.8 , 22.0 ± 1.5 y 20.7 ± 1.7 °C y el valor promedio del pH fue de 7.4 ± 0.5 , 7.4 ± 0.5 y 7.8 ± 0.5 (BRM 1, BRM 2 y BRM 3).

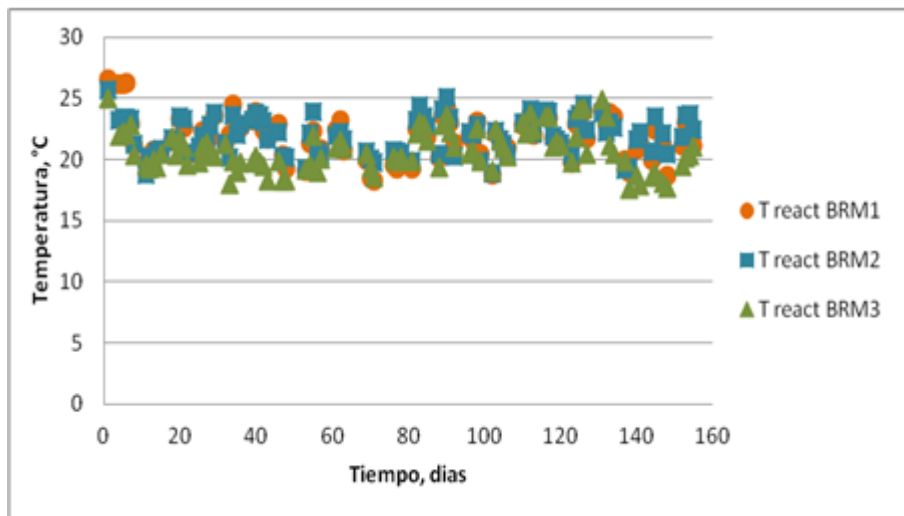


Figura 4.29 Variación de la temperatura en el licor mezclado de los BRM.

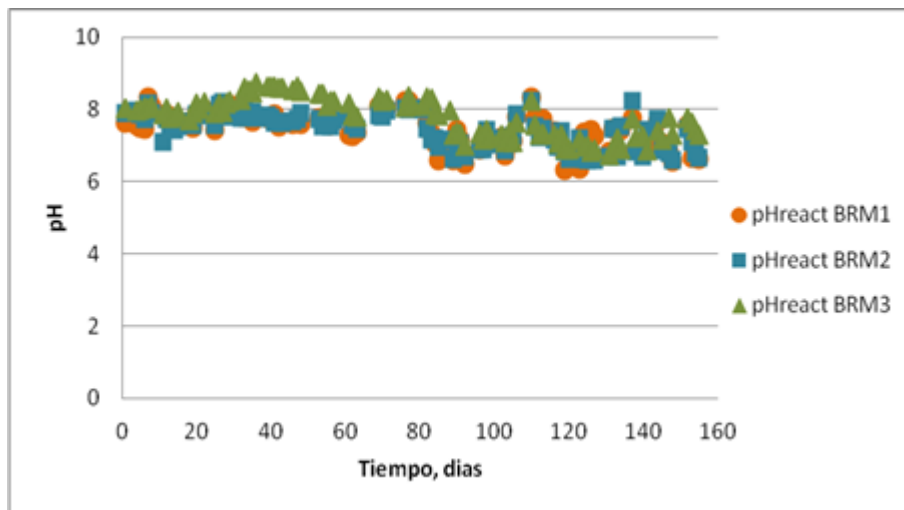


Figura 4.30 Variación del pH en el licor mezclado de los BRM.



En la Figura 4.31 se aprecia la variación del OD en el licor mezclado de los tres reactores. Como se puede observar al inicio éste era variable en los tres reactores; posteriormente se trató de mantener estable, procurando que no fuera mayor de 7 ni menor de 2 mg·L⁻¹. La concentración promedio que se obtuvo durante toda la experimentación en los tres reactores fue de 4.7±0.6, 4.8±0.6 y 5.4±0.9 mg·L⁻¹ (BRM1, BRM2 y BRM3).

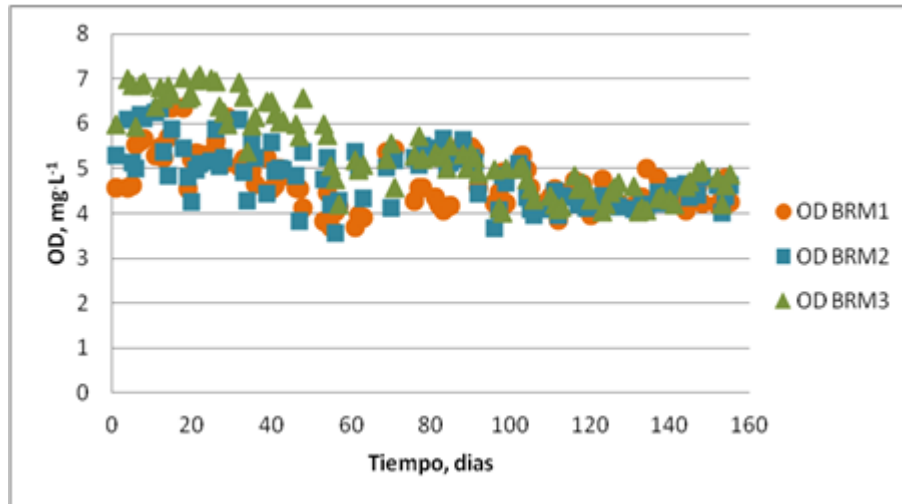


Figura 4.31 Variación del OD en el licor mezclado de los BRM.

Tabla 4.19 Valores promedios de la temperatura, del pH y del OD del licor mezclado de los tres BRM.

Días		T reactor			pH reactor			OD, mg·L ⁻¹		
		BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3	BRM1	BRM2	BRM3
1-155	Prom	21.9	22.0	20.7	7.4	7.4	7.8	4.7	4.8	5.4
	DE	1.8	1.5	1.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.9

4.4. Cinética de remoción de la materia orgánica

La cinética de remoción de la materia orgánica se determinó mediante el parámetro de DQO a diferentes concentraciones de materia orgánica. En cada reactor se adicionó 4 L de agua residual farmacéutica cruda con una DQO de 10,000 mg·L⁻¹ para el reactor R1, 14,000 mg·L⁻¹ DQO para el reactor R2 y 18,000 mg·L⁻¹ DQO para el reactor R3; previo a esto, cada reactor tenía 3 L de biomasa con una concentración de sólidos suspendidos volátiles alrededor de 4,000 mg·L⁻¹.



La temperatura, en cada reactor, a la cual se desarrolló el experimento fue de 22 °C. En la Figura 4.32 se aprecia la disminución de la DQO a través del tiempo. Como se puede observar los valores iniciales de la DQO en los tres reactores son menores de los valores de DQO de las aguas residuales adicionadas, debido a que hubo una dilución, ya que los 3 L de biomasa tenían DQO soluble de 496, 341 y 184 mg.L⁻¹ para los reactores R1, R2 y R3 respectivamente. Los datos obtenidos se ajustaron a una cinética exponencial de primer orden (Ecuación 2.12) que representa la disminución exponencial de DQO con el tiempo.

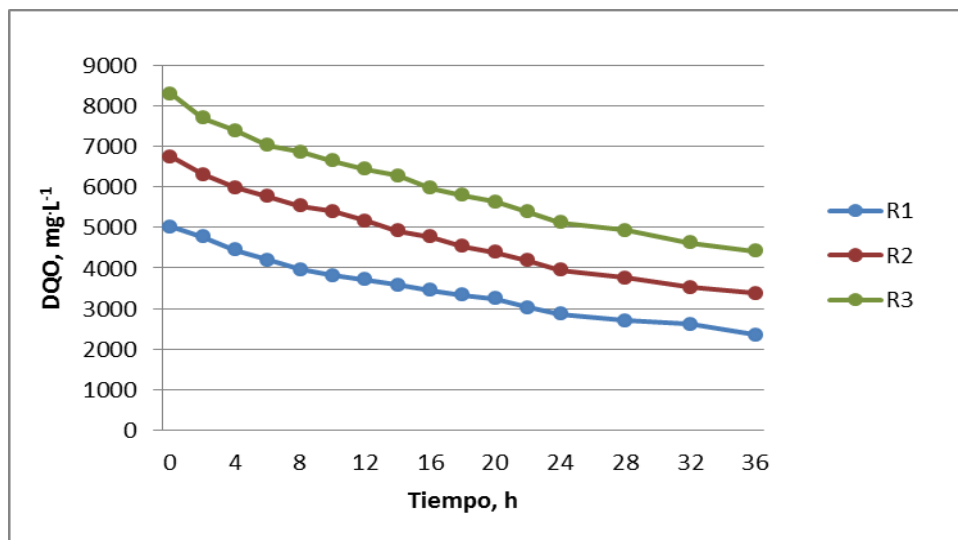


Figura 4.32 Disminución de la DQO en los tres reactores.

En la Figura 4.33 se aprecia la linealización de la curva, en donde se representa el logaritmo natural de los valores de DQO en función del tiempo. Se obtuvo una recta con pendiente $-k$ (Ecuación 2.11). El signo negativo de la pendiente connota una disminución de la especie considerada, en este caso de la DQO.

En la Tabla 4.20 se presentan las constantes de la velocidad de la remoción de DQO ($-k$) calculadas para cada uno de los reactores. Como se puede observar la mayor constante de velocidad se obtuvo en el reactor R1 en el cual se tenía la menor DQO inicial.



Con el aumento de la DQO inicial en los reactores R2 y R3 se obtuvieron menores valores de la constante cinética. Esto indica que en el agua residual hay compuestos que provocan inhibición de la degradación de la materia orgánica y con el aumento de su concentración en el agua disminuye la velocidad de la biodegradación.

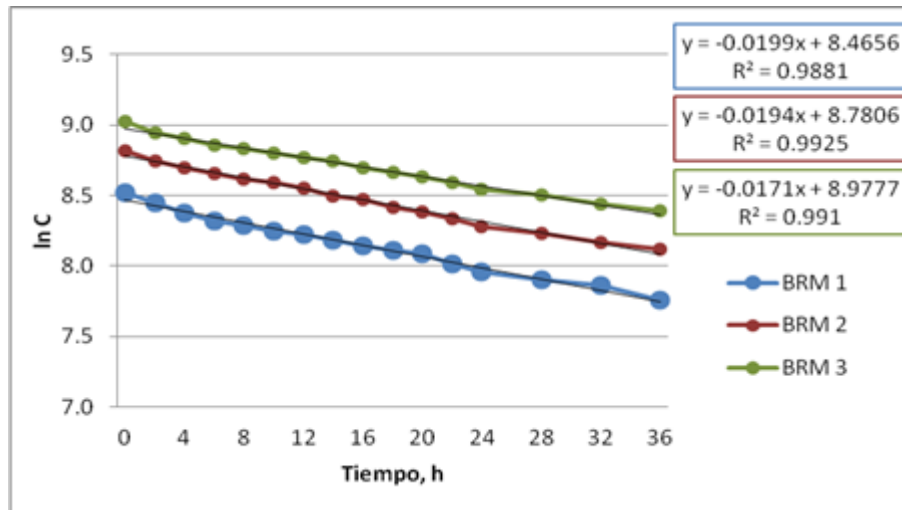


Figura 4.33 Linealización de la curva que representa la disminución de la DQO a través del tiempo.

Tabla 4.20 Constantes de velocidad de la reacción obtenidas para cada uno de los reactores.

Reactor	DQO, mg·L ⁻¹	-k, s ⁻¹
R1	5,000	0.020
R2	6,700	0.019
R3	8,300	0.017

De acuerdo a los resultados previos, al tratar el agua residual farmacéutica con y sin pretratamiento, resultaría mejor trabajar el sistema sin pretratamiento ya que esto implicaría un costo extra y al final de cuentas las eficiencias de remoción son similares. En cuanto a las constantes de velocidad se optó por el reactor tres (Tabla 4.20) que operó con una DQO de 8,300 mg·L⁻¹ más acertado de como se estuvieron trabajando los tres BRM.



5. Conclusiones

Los biorreactores aerobios con membranas sumergidas son adecuados para el tratamiento de las aguas residuales de la industria farmacéutica de síntesis orgánica. Se obtienen remociones de DQO similares sin y con previo tratamiento anaerobio. Sin tratamiento previo y operando con una carga orgánica de $1.4 \text{ kgDQO} \cdot \text{kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, TRH de 35 h, TRS de 20 d, y SSVLM de $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, se pueden obtener remociones de DQO de 98%.

Las pruebas abióticas indicaron que las membranas de ultrafiltración sumergidas en los reactores permiten obtener remociones de la DQO del agua residual entre 3 y 11%. Las diferencias entre los resultados de las pruebas sin y con aireación indicaron que a la volatilización de compuestos orgánicos volátiles favorecida por la aireación se pueden atribuir alrededor de 12% de la remoción de DQO.

Los resultados de los experimentos para determinar la cinética de la remoción de la DQO mediante degradación aerobia, utilizando biomasa aclimatada y tres diferentes valores de DQO inicial, indicaron un buen ajuste al modelo de la cinética de primer orden. Se obtuvieron constantes cinéticas entre 0.017 y 0.020 s^{-1} ; los valores de las constantes disminuyen con el aumento de la DQO inicial indicando presencia de compuestos inhibitorios y difíciles de biodegradar en el agua residual.

El pretratamiento del agua residual de la industria farmacéutica mediante degradación anaerobia en UASB, aplicando cargas orgánicas entre 3 y $30 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, no permitió obtener remociones de la DQO mayores del 26%, aun trabajando el sistema a una temperatura de 30°C . No hubo problemas de formación de AGV en altas concentraciones, la alcalinidad se mantenía en los intervalos adecuados, la producción específica de biogás promedio fue de $0.4 \pm 0.08 \text{ m}^3 \text{ kgDQOremovida}^{-1}$, menor que el valor indicado en la literatura como típico.



La aclimatación de la biomasa en los reactores BRM fue mucho más rápida cuando se trabajó con el efluente del UASB, comparada con la aclimatación a la composición del agua residual sin previo tratamiento anaerobio. En el primer caso en los BRM se alcanzaron remociones de DQO mayores de 82% en dos semanas de operación y no hubo cambios significativos en las características de la biomasa. En el segundo caso fueron necesarios más de 7 semanas para estabilizar el proceso debido a que hubo problemas de formación de espuma, expulsión de biomasa, cambios en sus características.

Los resultados indican que el sistema BRM tiene un gran potencial en el tratamiento de este tipo de aguas residuales con un funcionamiento estable y capacidad de eliminación satisfactoria (98%). Un estudio similar a este demostró que el sistema BRM es capaz de eliminar el 95% de la DQO (Chang et al. 2008).



6. Recomendaciones

Se recomienda que se evalúe el sistema de tratamiento anaerobio a una temperatura mayor, en el rango termofílico de 50-60 °C (Metcalf y Eddy, 2003) para determinar si se alcanza una eficiencia de remoción mayor a la obtenida en este estudio y similar a la reportada por Sreekanth et al. (2009), quienes obtuvieron 70% de remoción de DQO trabajando con efluentes de la industria de síntesis orgánica.

Se recomienda realizar un estudio a escala piloto para el tratamiento de las aguas residuales de la industria farmacéutica de síntesis orgánica utilizando un BRM diseñado con los mejores parámetros de operación determinados en este estudio.

Se recomienda a la industria farmacéutica Dr. Reddy's S. A de C. V implementar la tecnología de los BRM para el tratamiento de sus efluentes, ya que se demostró que los BRM son capaces de remover más de 90% de la materia orgánica de sus aguas residuales.



Referencias

- Addamo, M.; Augugliaro, V.; Paola, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L. (2005). Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *J. Appl. Electrochem.*, 35 (7-8), 765-774.
- Adham, S.; Gagliardo P.; Boulos L.; Oppenheimer J. y Trussell R. (2001). Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Water Science and Technology*. 43, 203-209.
- Aguado D.; Montoya T.; Borrás L.; Seco A. y Ferrer J. (2008). Using SOM and PCA for analysing and interpreting data from a P-removal SBR. *Eng. Appl. Artif. Intel.* 21 (6), 919-930.
- Akbarpour Toloti A. y Mehrdadi N. (2011). Wastewater Treatment from Antibiotics Plant (UASB Reactor). *Int. J. Environ. Res.*, 5(1): 241-246.
- Al-Rifai J.; Gabelish C. y Schäfer A. (2007). Occurrence of pharmaceutically active and nonsteroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*; 69, 803–15.
- Alum A.; Yoon Y.; Westerhoff P. y Abbaszadegan M. (2004). Oxidation of bisphenol A, 17beta-estradiol, and 17alphaethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environ. Toxicol.* 19 (3), 257-264.
- Amin M.; Zilles J.; Greiner J.; Charbonneau S.; Raskin L. y Morgenroth E. (2006). Influence of the Antibiotic Erythromycin on Anaerobic Treatment of a Pharmaceutical Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3971-3977.
- Andreozzi R.; Canterino M.; Giudice R.; Marotta R.; Pinto G. y Pollio A. (2006). Lincomycin solar photo degradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res.*, 40 (3), 630-638.
- APHA, (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, D.C., USA.
- Aptel P. y Buckley C. (1998). Tipos de operaciones de membranas. Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. American Water Works Association Reserach Fundation. Madrid. McGrawHill.
- Araña J.; Herrera Melián J.; Doña Rodríguez J.; González Díaz O.; Viera A.; Pérez Peña J.; Marrero Sosa P. y Espino Jiménez V. (2002). TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater. *Catal. Today*, 76 (2-4), 279-289.
- Arslan-Alaton I. y Caglayan A. (2005). Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. *Chemosphere*, 59 (1), 31-39.
- Atkins P y Jones L. (2006). Principios de Química. 3° Edición, Buenos Aires, Editorial Médica Panamericana.



ATV-DVWK (2002). Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren, KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall (49).

Balcioglu I. y Ötker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50 (1), 85-95.

Bedner M. y Maccrehan W. (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine, *Environ Sci Technol.*; 40, 516-522.

Bellona C. y Drewes J. (2007). Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water Res.*, 41 (17), 3948–3958.

Bermúdez R.; Rodríguez S.; Martínez M. y Terry A. (2003). Ventajas del empleo de reactores UASB en el tratamiento de residuales líquidos para la obtención de biogas. *Tecnología Química* 23(2), 37-44.

Bjorklund K. (2007). Human antibiotics in sewage treatment plant effluents, recipient waters and sediments. *Chemosphere*; 36, 2437-2445.

Bound J.P. y Voulvoulis N. (2006). Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Res.*; 40, 2885-2892.

Boxall A. (2004). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Regulatory drivers and research needs. *QSAR Combinat Sci.*; 22, 212-221.

Carballa M.; Omil F.; Lema J.M.; Llompert M.; García Juárez C.; Rodríguez I.; Gómez M. y Ternes A. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.*, 38, 2918–2926.

Carey J. (1992). An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. *Water Qual. Res. J. Can.*, 27 (1), 1-21.

Chang Chia-Yuan, Chang Jing-Song, Vigneswaran Saravanamuthu y Kandasamy Jaya (2008). Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process – a case study in southern Taiwan, *Desalination*, 234, 393–401.

Chang I. S.; Clech P. L.; Jefferson B. y Judd S. (2002). Membrane fouling in membrane bioreactor for wastewater treatment. *Journal Environmental Engineering*. 128 (11), 1018-1029.

Chang I.S. y Lee C.H. (1998). Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination*. 120, 221.

Chelliapan S., Yuzir A., Md Din M. F., Sallis P.J. (2011). Anaerobic Pre-treatment of Pharmaceutical Wastewater using Packed Bed Reactor. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2, No. 1. ISSN: 2010-0221.

Chelliapan S. y Sallis P. (2011). Application of anaerobic biotechnology for pharmaceutical wastewater treatment. *The IIOAB Journal*, 2, 13-21.



- Chelliapan S.; Wilby T. y Sallis P. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res.*, 40 (3), 507-516.
- Chen Z.; Nanqi R.; Wang A.; Zang Z. y Shi Y., (2008). A novel application of TPAD-MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis based wastewater. *Water Res.*, 42 (13), 3385-3392.
- Chen Y., Cheng J. y Creamer K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Journal Bioresource Technology* 99(10), 4044–4064.
- Cheryan M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL.
- Churchhouse S. y Brindle K. (2003). Long term operating experiences of membrane bioreactors. In *Proceedings of the International Conference on Membrane Bioreactors MBR4*; Cranfield University, April 2003.
- Cicek N. (2003). A review of membrane bio-reactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering*. 45 (6), 37-49.
- Cicek N.; Franco J. P.; Suidan M. T.; Urbain V. y Manem J. (1999). Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecularweight compounds. *Water Environment Research*. 71, 43-50.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O. y Kroiss H. (2005). The solid retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res*, 39, 97-106.
- Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol Lett.*; 142,185-194.
- Cokgor E.; Alaton I.; Karahan O.; Dogruel S. y Orhon D. (2004). Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *J. Hazard. Mater*, 116 (1-2), 159-166.
- Cole G. (1990). *Pharmaceutical Production Facilities: Design and Applications*. Chichester, West Sussex: Ellis Horwood Ltd.
- CONAGUA (2007). *El agua en México: retos y avances*, México.
- Cornel P. y Krause S. (2006). Membrane bio-reactors in industrial wastewater treatment-European experiences, examples and trends. *Water Science and Technology*. 53 (3), 37-44.
- Dalrymple O.; Yeh D. y Trotz M. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 82 (2), 121-134.
- Danchaivijitr S.; Wongchanapai W.; Assanasen S. y Jintanothaitavorn D. (2005). Microbial and heavy metal contamination of treated hospital wastewater in Thailand. *J Med Assoc Thai.*; 88, 59-64.



- Dantes R.; Contreras S.; Sans C. y Esplugas S. (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 790–794.
- Darlymple O.K.; Yeh D. H. y Trotz M. A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J Chem Technol Biotechnol*; 82, 121–34.
- De Wever H.; Weiss S.; Reemtsma T.; Vereecken J.; Müller J.; Knepper T.; Rörden O.; Gonzalez S.; Barcelo D. y Hernando M. (2007). Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. *Water Res.*, 41(4), 935-945.
- Deegan A. M.; Shaik B.; Nolan K.; Urell K.; Oelgemöller M.; Tobin J. y Morrissey A. (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8, 649-666.
- Doll T. y Frimmel F. (2005). Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catal. Today*, 101 (3-4), 195-202.
- Donoso A., Carballa G. y Chamy R. (2009). Treatment of low strength sewage with high-suspended organic matter content in an anaerobic sequencing batch reactor and modeling application. *Electronic Journal of Biotechnology* 12 (3), 1-10.
- Dutta M.; Baruah R. y Dutta N. (1997). Adsorption of 6- aminopenicillanic acid on activated carbon, *Sep. Purif. Tech.*, 12 (2), 99-108.
- Estrada Arriaga Edson Baltazar. (2011). Tratamiento de aguas residuales municipales con presencia de compuestos disruptores endocrinos mediante un bioproceso aerobio con membranas.
- Environmental Protection Agency, EPA (1995). Development Document for Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category. EPA-821-R-95-019. Washington, DC: US EPA, Office of Water.
- Fatta D.; Nikolaou A.; Achilleos A. y Meric S. (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *Trend Anal Chem*; 26, 515–33.
- Fent K.; Weston A. y Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicol.*; 76, 122-159.
- Flemming H.C.; Griebe T. y Schaule G. (1996). Antifouling strategies in technical systems- a short review. *Water Science and Technology*. 34, 517.
- Flores A. y Hill E. (2008). Formation of estrogenic brominated ethinylestradiol in drinking water: implications for aquatic toxicity testing. *Chemosphere*, 73 (7), 1115–1120.
- Gander M., Jefferson B. y Judd S. (2000). Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment. A review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*. 18 (2), 119.
- Gennaro A. (1990). *Remington's Pharmaceutical Sciences*, 18 edición. Easton, Pensilvania: Mack Publishing Company.



- Ghaly A. E. (1996). A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. *Journal Bioresource Technology* 58(1), 61-72.
- Gharbani P.; Khosravi M.; Tabatabaei S. M.; Zare K.; Dastmalchi S. y Mehrizad A. (2010). Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), 377-384.
- Giri R. R.; Ozaki H.; Ota S.; Takanami R. y Taniguchi S. (2010). Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), 251-260.
- Giri, R. R.; Ozaki H.; Taniguchi S. y Takanami R. (2008). Photocatalytic Ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO₂ fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (1), 17-26.
- Göbel A.; Thomsen A.; McArdell C. S.; Alder A. C. y Giger W. (2005). Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *J Chromat A.*; 1085, 179–189.
- Gómez M.J.; Martínez Bueno M. J.; Lacorte S., Fernández-Alba A. R. y Agüera A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*; 66, 993–1002.
- Harder B. (2003). Extracting estrogens. *Sci. News.*; 164, 67-68.
- Heberer T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131, 5–17.
- Helmig E.; Fettig J. y Cordone L. (2007). API Removal from Pharmaceutical Manufacturing Wastewater – Results of Process Development, Pilot-Testing, and Scale-Up WEF Session, Rhode Island.
- Herrera R.M.; Morgan. S. J. y Noyola R. A. (2006). Tratamiento de agua residual municipal con birreactores UASB de membrana: Efectividad de remoción y taponamiento en operación a largo plazo. XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, 24-26, Guadalajara Jalisco.
- Hong S.P.; Bae T.H.; Tak T.M.; Hong S. y Randall A. (2002). Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors, *Desalination* 143, 219–228.
- Hua W.; Bennett E. R. y Letcher J. R. (2006). Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Res*; 40, 2259–66.
- Huber M.; Canonica S.; Park G. y Gunten U. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Tech.*, 37 (5) 1016–1024.
- Huber M.; Gobel A.; Joss A.; Hermann N.; Löffler D.; McArdell C.; Ried A.; Siegrist A.; Ternes T. y Gunten U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study, *Environ. Sci. Tech.*, 39 (11), 4290–4299.



- Hutňan M.; Mrafkova L.; Drtil M. y Derco J. (1999). Methanogenic and nonmethanogenic activity of granulated sludge in anaerobic baffled reactor. *Chemical Papers*, 53 (6), 374-378.
- Ikehata, K.; Naghashkar, N. y El-Din, M. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone-Sci. Eng.*, 28 (6), 353-414.
- Ileri R.; Sengil I.; Kulac S. y Damar Y. (2003). Treatment of mixed pharmaceutical industry and domestic wastewater by sequencing batch reactor. *J. Environ. Sci Heal. A.*, 38 (10), 2101-2111.
- Ince B.K.; Selcuk A. y Ince O. (2002). Effect of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater on performance, acetoclastic methanogenic activity and microbial population in an up-flow anaerobic filter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 711–719.
- Jemba P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceuticals and personal care products in the environment. *Ecotoxicol Environ Saf*, 63, 113-130.
- Jenkins S.R., Morgan J.M. y Zhan X. (1991). Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. *Res J. Wat. Pollut. Contrl Fed.* 63:28-34.
- Judd S. (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 1a Edición. Editorial Elsevier. Gran Bretaña.
- Judd S. y Jefferson B., (2003). *Membranes for industrial wastewater recovery and reuse*, Elsevier, Oxford.
- Kalogo Y. y Verstraete W. (1999). Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspectives. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 15(5), 523-534.
- Kalyushnyi V.; Fedorovich V. V. y Lens P. (2006). Dispersed plug flow model for upflow anaerobic sludge bed reactors with focus on granular sludge dynamics. *Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33, 221-237.
- Kamah H.; Tawfik A.; Mahmoud M. y Halim H. (2010). Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic system. *Desalination* 253(1-3), 158–163.
- Khetan SK. y Collins TJ. (2007). Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem Rev*; 107, 2319–64.
- Kinney C. A.; Furlong E. T.; Zaugg S. D.; Burkhardt M. R.; Werner S. L. y Cahill J. D. (2006). Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ Sci. Technol.*; 40, 7207-7215.
- Kroschwitz J. (1992). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Nueva York: Wiley Interscience.



- Kulik N.; Trapido M.; Goi A.; Veressinina Y. y Munter R. (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*. 70, 1525–1531.
- Larsen T.; Lienert J.; Joss A. y Siegrist H. (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Biotech.*, 113 (1-3), 295-304.
- Lee Y.; y Gunten U. (2009). Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic of 17 α -estradiol and their estrogenic activities, *Environ. Sci. Tech.*, 43 (22), 480–487.
- Legrini O.; Oliveros E. y Braun A. (1993), Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem. Rev.*, 93 (2), 671-698.
- Leppard G. G., Droppo I. G., West M. M. y Liss S.N. Compartmentalization of metals within the diverse colloidal matrices comprising activated sludge microbial flocs, *J. Environ. Qual.*, 32 (2003) 2100–2108.
- Lettinga G. A.; Van Velsen F. M.; Hobma S. W.; Zeeuw W. J. y Klapwijk A. (1980). Use of the Up flow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699-734.
- Lettinga G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67 (3), 3-28.
- Lhomme L.; Brosillon S. y Wolbert D. (2008). Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere*, 70 (3), 381-386.
- Liao B. Q.; Allen D. G.; Droppo I. G.; Leppard G.G. y Liss S.N. (2001). Surface properties of activated sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water Research*. 35, 339.
- Lim Ahn; Song C. y Jin-Woo (2004). Microbial community in biofilm on membrane surface of submerged MBR: effect of in-line cleaning chemical agent, in: *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul, Korea.
- Lishman L.; Smyth S. A.; Sarafin K.; Kleywegt S.; Toito J.; Peart T.; Lee B.; Servos M.; Beland M. y Seto P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*; 367, 544-558.
- Liss S. N. (2002). Microbial flocs suspended biofilms. In the *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. Bitton G. Ed. Wiley & Sons. New York. 4, 2000-2012.
- Manem J. y Sanderson R. (1998). Biorreactores de membrana. Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. American Water Works Association Research Fundation. Madrid. McGraw Hill.
- Mann Stephen (2001). *Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Reino Unido.



- Mara D. y Horan N. (2003). The handbook of water and wastewater microbiology. Academic Press. 819 p.
- Mashad H. y Zhang R. (2010). Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* 101(11), 421-428.
- Metcalf y Eddy (2000). Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización. 3ª edición. Mc Graw Hill, New York.
- Metcalf y Eddy; George Tchobanoglous; Franklin L. Burton y H. David Stensel (2003). Wastewater engineering: Treatment and reuse. Ed. McGraw-Hill. 4ª ed. Nueva York, EEUU.
- Mohammad y Mostafa (2011). Aerobic treatment of pharmaceutical wastewater in a biological reactor. *International Journal of Environmental Sciences*, 1, 1797-1805.
- Montague P. (2006). Drugs in the Water. *Rachel's Env. Health Weekly*; 614, 15-22.
- Montero B.; Garcia J.; Sales D. y Solera R. (2008). Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology*; 99(8), 3233-3243.
- Mulder M. (1997). Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers: Holland.
- Nakada H.; Shinohara A.; Murata K.; Kiri S.; Managaki N.; Sato N. y Takada H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Res.*, 41 (19), 4372-4382.
- Nandy T. y Kaul S.N. (2001). Anaerobic pre-treatment of herbal based wastewater using fixed film reactor with recourse to energy recovery. *Water Research* 35, 351-362.
- Nikolaou A.; Meric S. y Fatta D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Annal Bioanal Chem.*; 387, 1225-1234.
- Noble J. (2006), GE Zee Weed MBR technology for pharmaceutical wastewater treatment. *Membrane Tech.*, 2006 (9), 7-9.
- Nuntakumjorn B.; Khumsalud W.; Vetsavas N.; Sujjaviriyasup T. y Phalakornkule C. (2008). Comparison of sludge granule and UASB performance by adding chitosan in different forms. *Journal Science* 35(1), 95-102.
- Oktem Y.A., Ince O., Sallis P., (2008). Anaerobic treatment of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology* 99, 1089-1096.
- Oller I.; Malato S.; Sánchez-Pérez J.; Maldonado M.; Gernjak W.; Pérez-Estrada L.; Muñoz J.; Ramos C. y Pulgarín C. (2007). Pre-industrial-scale Combined Solar Photo-Fenton and Immobilised Biomass Activated-Sludge Biotreatment. *Ind. Eng. Chem.*, 46 (23), 7467-7475.
- Ollis D. (2003). Integrating Photocatalysis and Membrane Technologies for Water Treatment, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 984 (1), 65-84.



- Oz N.; Ince O. y Ince B. (2004). Effect of wastewater composition on methanogenic activity in an anaerobic reactor. *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 39 (11-12), 2029-2042.
- Peng X.; Yu Y.; Tang C.; Tan J.; Huang Q. y Wang Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Sci. Total Environ*; 397, 158-166.
- Pepin J.M. (2006). Impacts ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. Sherbrooke, Quebec, Canada.
- Perez-Estrada L.; Malato S.; Gernjak W.; Agüera A.; Thurman E.; Ferrer I. y Fernandez-Alba A. (2005a). Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environ. Sci. Tech.*, 39 (21), 8300-8306.
- Pérez-Estrada L.; Maldonado M.; Gernjak W.; Agüera A.; Fernández-Alba A.; Ballesteros M. y Malato S. (2005b). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today*, 101 (3-4), 219-226.
- Pierre Le-Clech; Vicki Chen y Tony A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284, 17–53.
- Psoch C. y Schiewer S. (2006). Resistance analysis for enhanced wastewater membrane filtration. *J. Membr. Sci.* 280, 284–297.
- Qiang Z.; Macauley J.; Mormile M.; Surampalli R. y Adams C. (2006). Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *J. Agr. Food Chem.*, 54 (21), 8144-8154.
- Radjenovic J.; Petrovic M. y Barcelo D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387 (4), 1365–1377.
- Rajinikanth R.; Ramírez I.; Steyer J.; Mehrotra I.; Kumar P.; Escudie R. y Torrijos M. (2008). Experimental and modeling investigations of a hybrid upflow anaerobic sludge-filter bed (UASFB) reactor. *Water Science & Technology* 58(1), 109-117.
- Roorda J. H. y van der Graaf (2000). Understanding membrane fouling in ultrafiltration of WWTP-effluent. *Water Science and Technology*. 41, 345.
- Rudd T., Sterritt R. M. y Lester J.N. Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process, *J. WPCF*, 56 (1984) 1260–1268.
- Sánchez E., Borja R., Weiland P., Martín A. (2000). Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure. *Biopro. Eng.* Vol. 22, pp. 247-255.
- Sandoval C.; Carreño M.; Castillo E. y Vergara M. (2007). Caracterización microbiológica de lodos anaerobios utilizados en el tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos. *Scientia et Technica* 35, 509-514.



Sang K.; Jaeweon C.; In K.; Brett V. y Shane S., (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and wastewaters. *Water Res.*; 41, 1013-1021.

Santos J.L.; Aparicio I. y Alonso E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ Int*; 33, 596–601.

Schoeberl P.; Brik M.; Bertoni M.; Braun R. y Fuchs W. (2005). Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dye house wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 44, 61–68.

SEMARNAT (2008). Programa nacional hídrico 2007-2012. ISBN 968-817-836-5.

Snyder S.; Adham S.; Redding A.; Cannon F.; DeCarolis J.; Oppenheimer J.; Wert E. y Yoon Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (1-3), 156-181.

Sreekanth D.; Sivaramakrishna D.; Himabindu V. y Anjaneyulu Y. (2009). Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresour. Tech.*, 100 (9), 2534-2539.

Stamatelatou K.; Vavilin V. y Lyberatos G. (2003). Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 1. Experimental results. *Bioresour. Tech.*, 88 (2), 131-136.

Stephenson T.K.; Brindle S.J. y Jefferson B. (2000). *Membrane bioreactor for wastewater treatment*. London UK: IWA Publishing.

Suman Raj D. y Anjaneyulu Y. (2005). Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochem*, 40 (1), 165-175.

Sun Y.; Huang X.; Chen F. y Wen X. (2004). A dual functional filtration/aeration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, in: *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul, Korea.

Swarbick J, Boylan J., (1996). *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Nueva York: Marcel Dekker, Inc.

Taniguchi M.; Kildruff J.E. y Belfort G. (2003). Modes of natural organic matter fouling during filtration. *Environmental Science and Technology*. 37, 1676.

Tartakovsky B.; Morel E.; Dansereau P.; Perrier M. y Guiot S. (2007). Control of an anaerobic mesophilic reactor using periodic temperature variations. 10 International IFAC Symposium on Computer Applications in Biotechnology. México.

Tazi-Pain A.; Schrotter J.C.; Bord G.; Payreaudeau M. y Buisson H. (2002). Recent improvement of the BIOSEP process for industrial and municipal wastewater treatment. *Desalination*. 146, 439-443.



Tekin H.; Bilkay O.; Ataberk S. S.; Balta T. H., Ceribasi I. H., Sanin F. D. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical, wastewater. *J. Hazard Mater.* 136:258–265.

Ternes T.; Stüber J.; Herrmann N.; McDowell D.; Ried A.; Kampmann M. y Teiser B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Res.*, 37(8), 1976-1982.

Theodore L. y McGuinn Y. (1992). *Pollution Prevention*. Nueva York: Van Nostrand Reinhold.

Till S. y Mallia H. (2001). Membrane bioreactors: wastewater treatment applications to achieve high quality effluent. *Bendigo*.

Tchobanoglous G.; Burton F y Stensel H., 2003. *Wastewater engineering. Treatment and reuse*. Metcalf & Eddy, 4th edition, USA.

Trovo A.; Melo S. y Nogueira R. (2008). Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. *J. Photoch. Photobio. A*, 198 (2-3), 215–220.

Trussell R.S.; Adham S. y Trussell R. R. (2005). Process limits of municipal wastewater treatment with the submerged membrane bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*. 410-416.

Ueda T. y Horan N. J. (2000). Fate of indigenous bacteriophage in a membrane bioreactor. *Water Research*. 34, 2151-2159.

Vargas Alejandro; Moreno-Andrade Ivan y Buitron German (2008). Controlled backwashing in a membrane sequencing batch reactor used for toxic wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 320, 185-190.

Venkata R. (2011). Biotreatability studies of pharmaceutical wastewater using an anaerobic suspended film contact reactor. *Water Science and Technology*, 43, 271-276.

Vieno N. M., Tuhkanen T. y Kronberg L. (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environ Sci Technol*, 39, 8220-8226.

Vieno N.M.; Harkki H.; Tuhkanen T. y Kronberg L (2007). Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol*; 41, 5077–84.

Vogna D.; Marotta R.; Napolitano A.; Andreozzi R. y d'Ischia M. (2004a). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Res.*, 38 (2), 414-422.

Vlyssides, A.; Barampouti E. M. y Mai S. (2008). Determination of granule size in a UASB reactor, *Journal of Environmental Management*, 86, 660-664.



- Wagner J. y Rosenwinkel K.H. (2000). Sludge production in membrane bioreactors under different conditions, *Water Sci. Technol.*, 41(10–11), 251–258.
- Watkinson A.; Murby E.; Costanzo S. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.*, 41 (18), 4164-4176.
- Wheatley A.; Johnson K y Winstanley C. (1990). The Reliability of Anaerobic Digestion for the Treatment of Food Processing Effluents. *Anaerobic Digestion, IAWPRC*: 135-146.
- Wisniewski C. (2001). Biofouling in membrane separation bio-reactor: phenomena analysis and modeling. In proceedings of the International conference on MBR. Cranfield University. United Kingdom.
- Yalcin Askin Oktem, Orhan Ince, Paul Sallis, Tom Donnelly y Bahar Kasapgil Ince (2007). Anaerobic treatment of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 99 (5): 1089-1096.
- Yang N. y Cicek, J. (2006). “State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America”, *Journal of Membrane Science*; 270, 201-211.
- Yetilmezsoy K. y Sakar S. (2008). Development of empirical models for performance evaluation of UASB reactors treating poultry manure wastewater under different operational conditions. *J. Hazardous materials*, 153, 532-543.
- Yoon Y.; Westerhoff P.; Snyder S. (2005). Adsorption of 3Hlabeled 17- β -estradiol on powdered activated carbon. *Water, Air, Soil Pollut*, 166 (1-4), 343–351.
- Zuccato E.; Castiglioni S. y Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J Hazard Mat.*; 122, 205-209.



Anexo 1. Métodos de análisis para los parámetros fisicoquímicos determinados

Para los análisis especificados en la Tabla 3.5 se siguieron los métodos de acuerdo con el libro Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999), salvo por los métodos que se especifique diferente. La siguiente tabla es un resumen de los métodos empleados:

Parámetro	Método de análisis	Equipo
Temperatura, pH, OD	Electrodo	Potenciómetro HACH, E-671
DQO	Reflujo cerrado	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
NT	Digestión de persulfato	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NH ⁴⁺	Nessler	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NO ⁻²	Sulfato ferroso	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
N-NO ⁻³	Reducción de cadmio	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
PT	Digestión de persulfato ácido con PhosVer3	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
P-PO ₄ ³⁻	PhosVer4	Espectrofotómetro HACH, DR-2400
SST	Gravimétrico	Estufa HS RIOSSA
SSV	Gravimétrico	Mufla Lindberg/BlueM BF51748A-1

Anexo 2. Determinación indirecta de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV)

La determinación de la concentración de AGV se llevó a cabo con base en el estudio publicado por Jenkins *et al.* (1991). En este estudio los autores describen un método para calcular indirectamente la concentración de AGV tomando en cuenta la determinación de alcalinidad a pH 5.75 y 4.3. Utilizando la siguiente ecuación, se obtiene el valor de AGV calculado en mg CaCO₃·L⁻¹.

$$AGV = \frac{(Alk_{4.3} - 1.25Alk_{5.75})}{0.85 * 0.83}$$

Donde:

AGV, es el valor calculado de ácidos grasos volátiles;

$Alk_{4.3}$, es la determinación de alcalinidad a pH 4.3;

$Alk_{5.75}$, es la determinación de alcalinidad a pH 5.75.



Anexo 3. Medición del biogás con bolsas de muestreo para gas (Gas Sampling Bags)

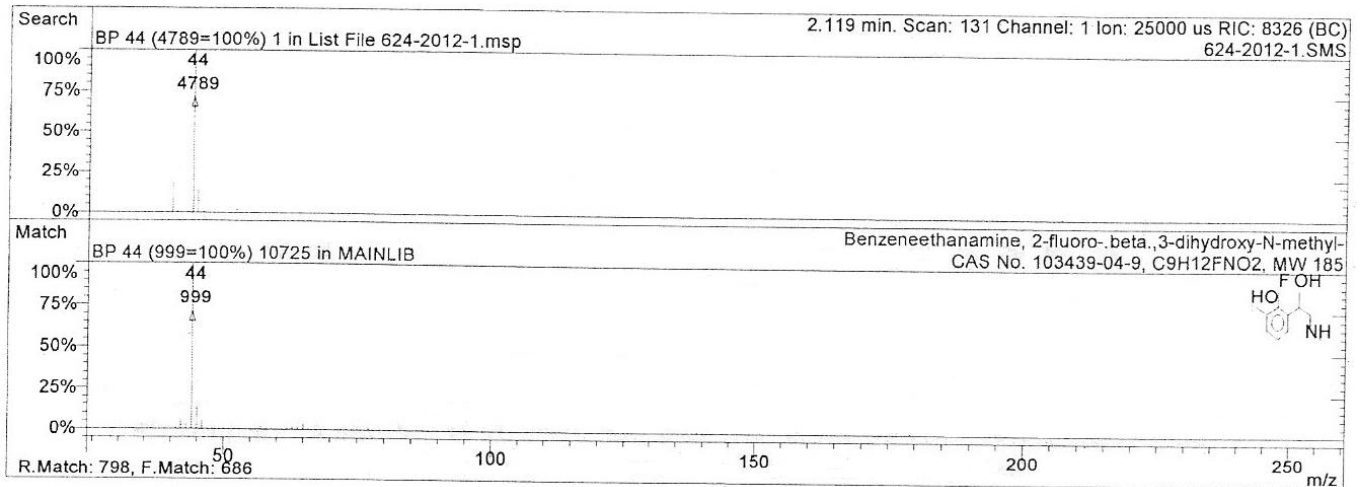
La cuantificación del biogás generado por el reactor anaerobio UASB se determinó mediante la utilización de bolsas de muestreo para gas de 7x7" y capacidad de 1 L. En la siguiente figura se aprecia la bolsa de fluoruro de polivinilo marca Tedlar®.



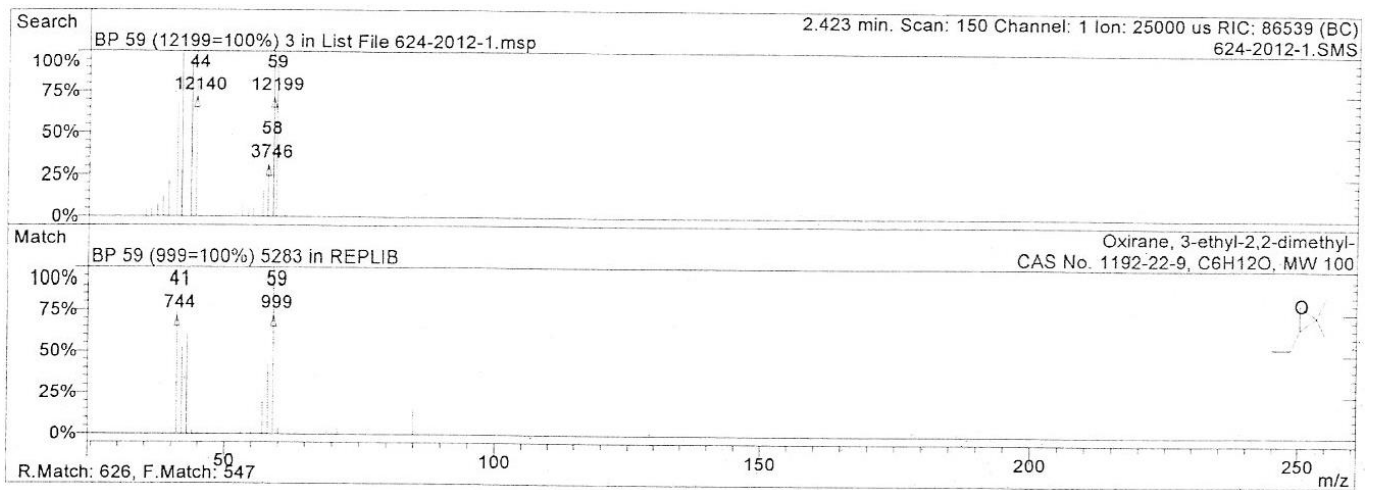


Anexo 4. Cromatogramas de los compuestos que se obtuvieron en el análisis cualitativo del agua residual farmacéutica

3-dihidroxi-N-metil-2-fluoro-beta-Bencenentanamina

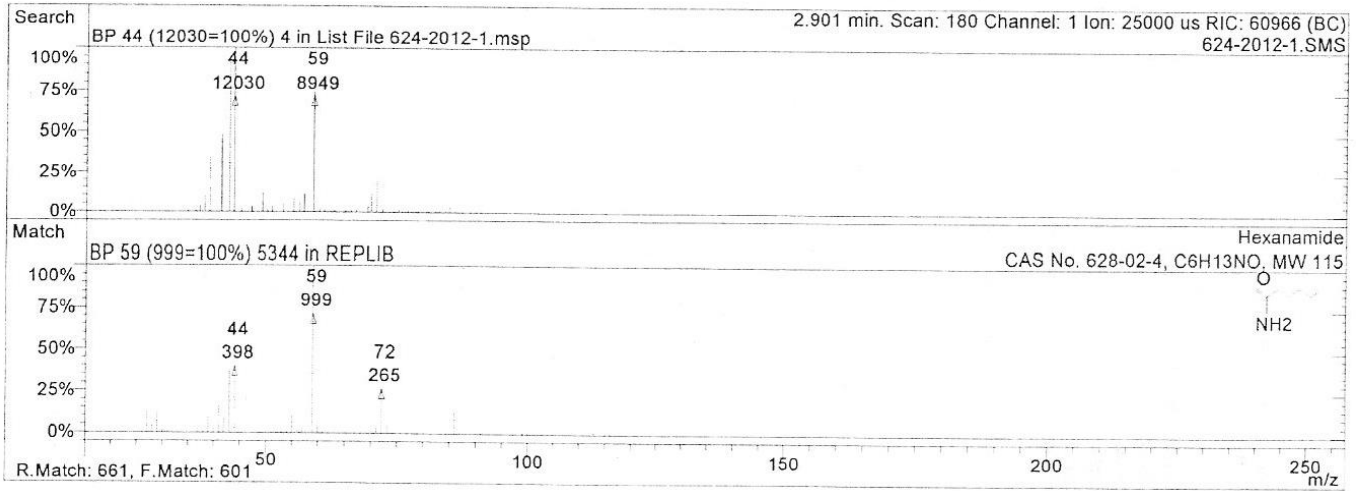


3-Etil-2, 2-dimetiloxirano

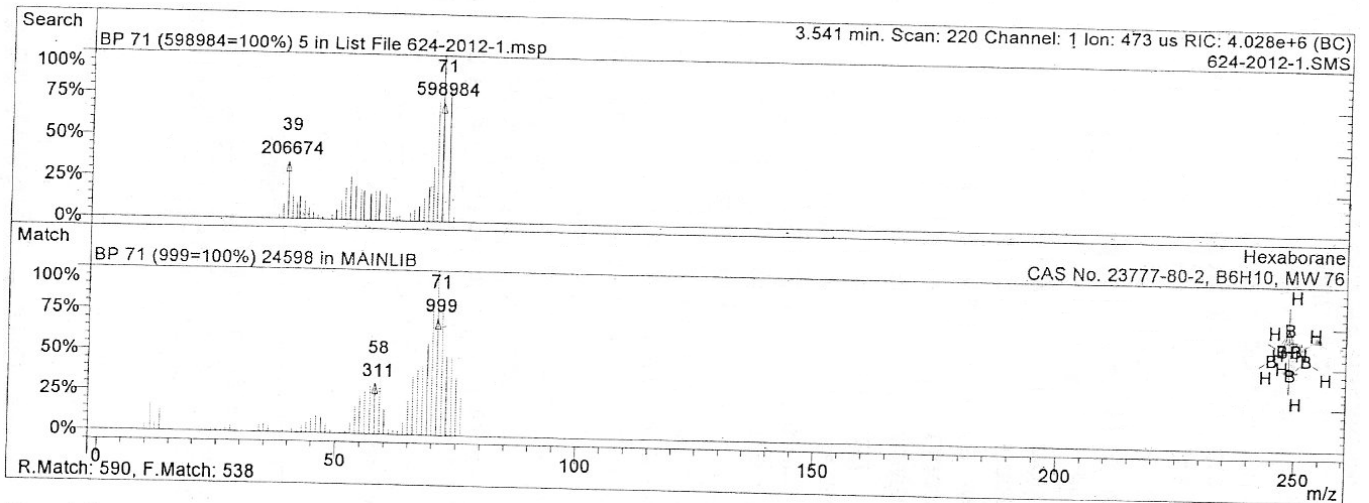




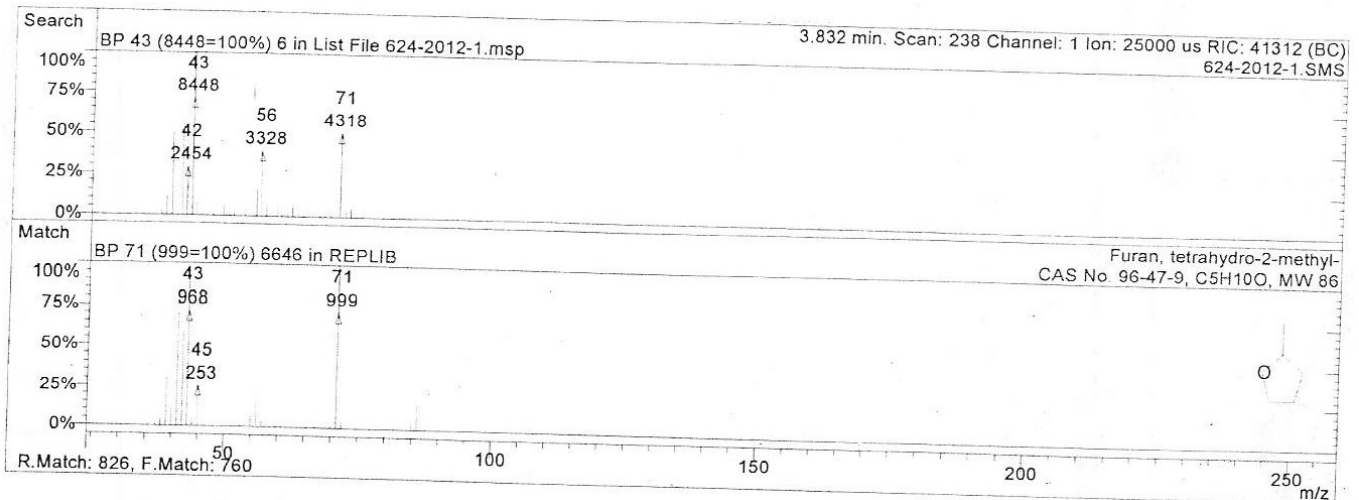
Hexanamida



Hexaborano

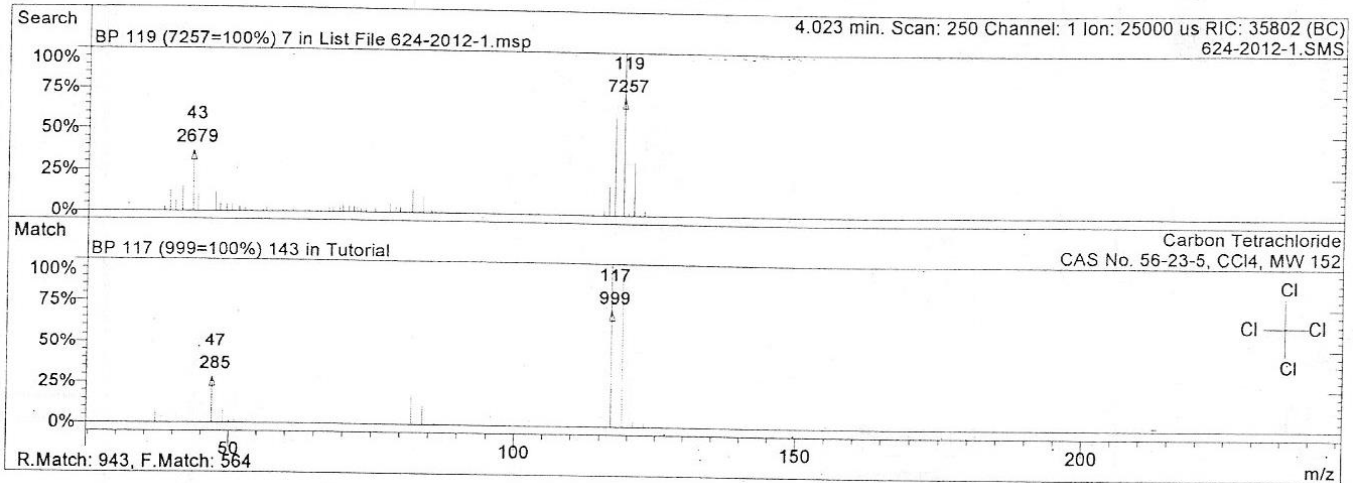


Tetrahydro-2-metilfurano

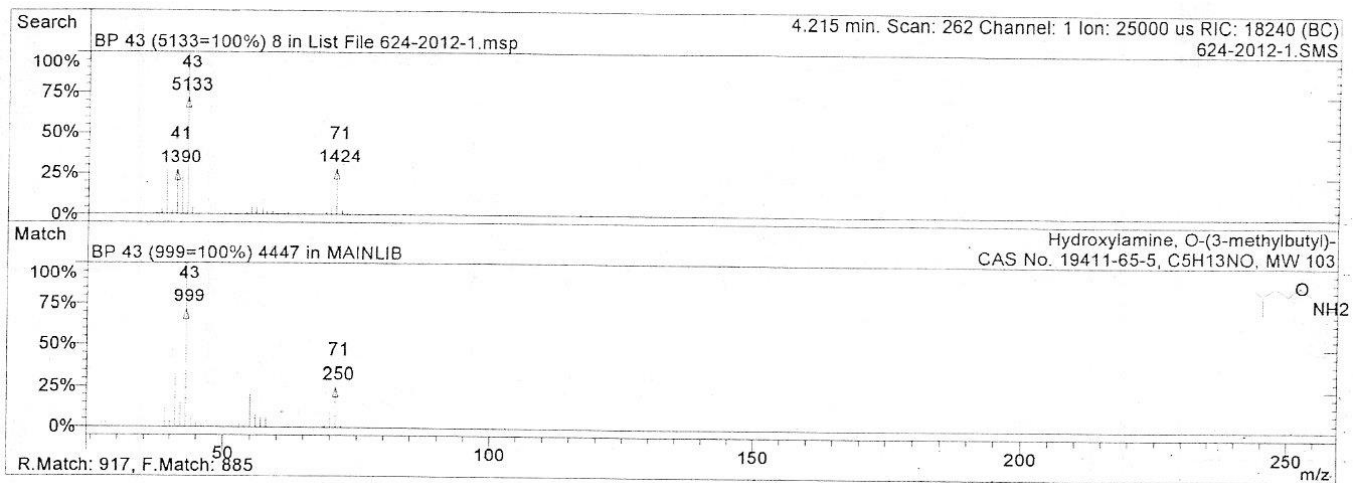




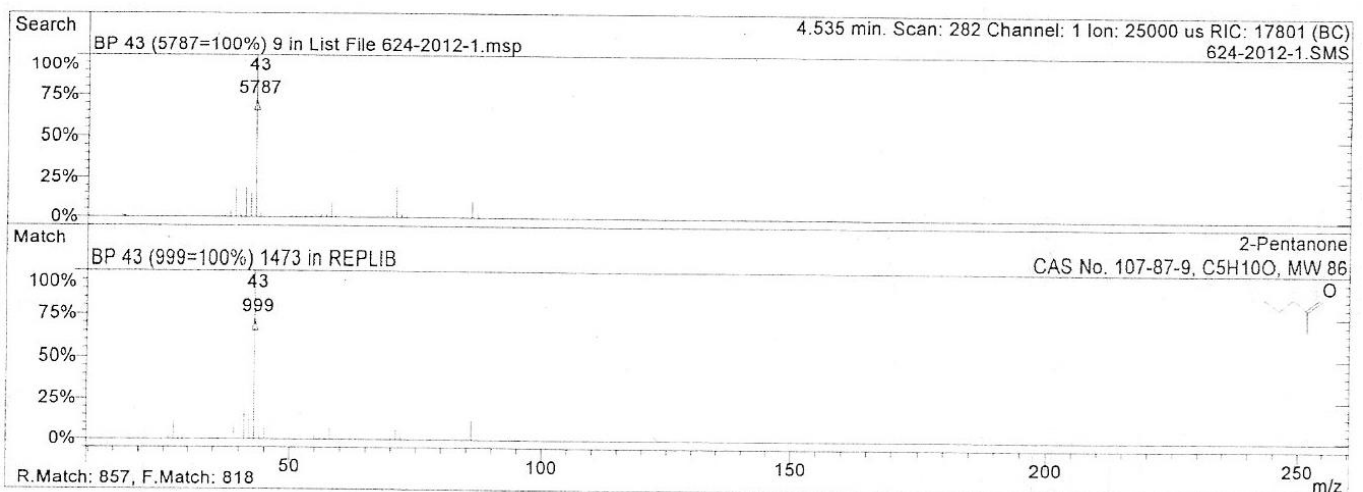
Tetracloruro de carbono



O-(3-metilbutil)-hidroxilamina

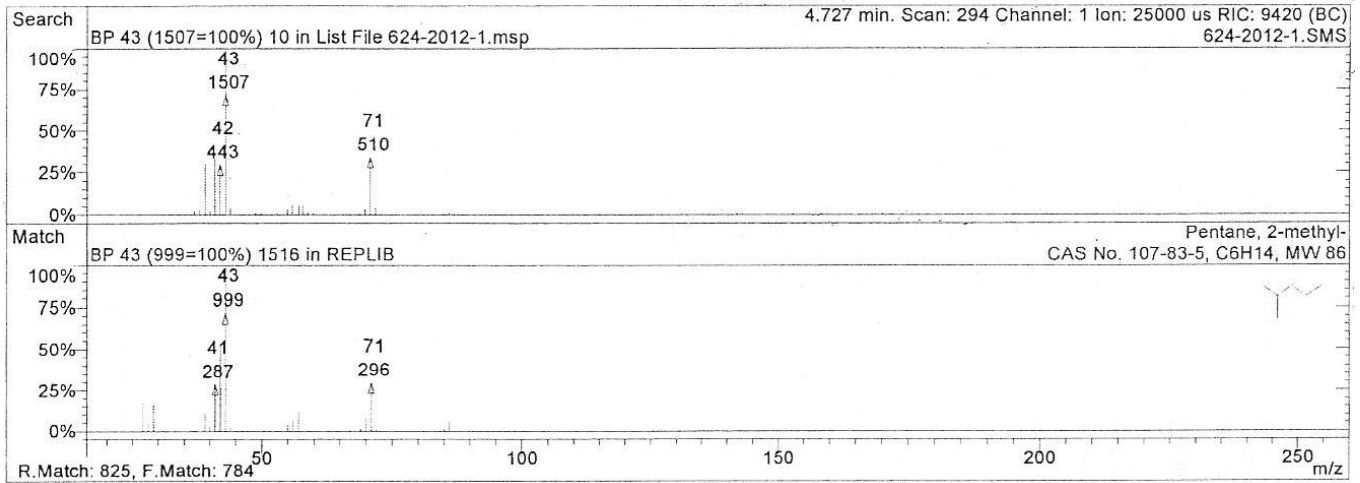


2-pentanona

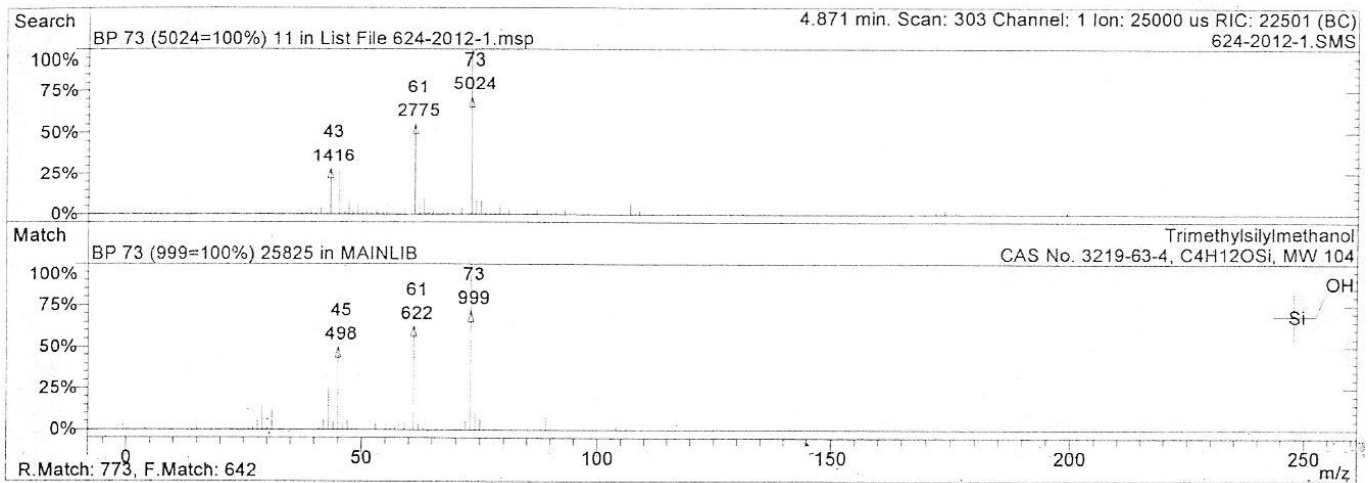




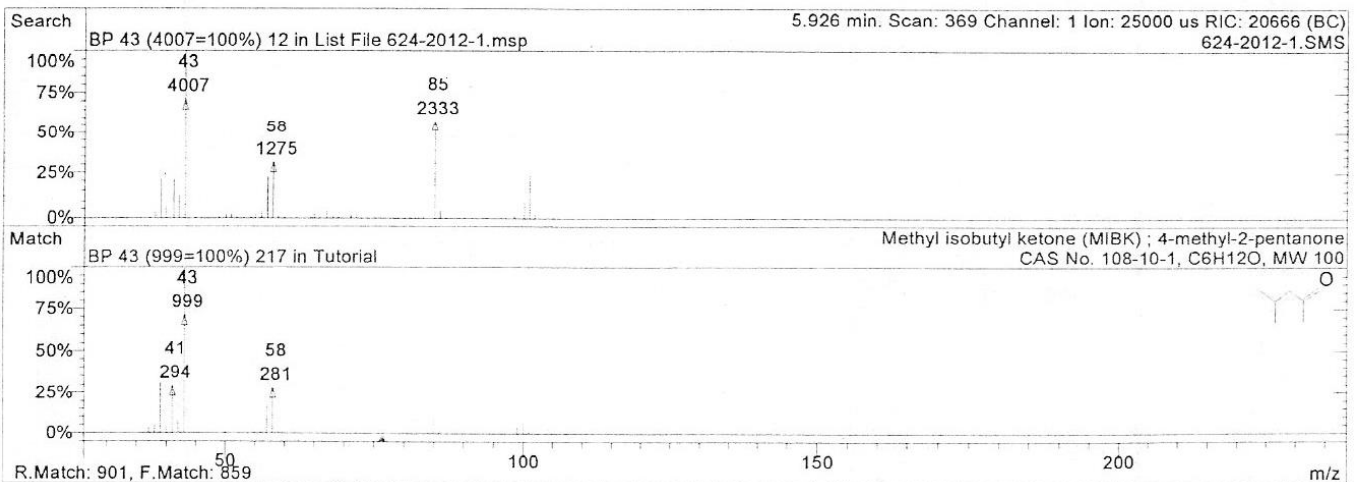
2-metilpentano



Trimetilsililmetanol

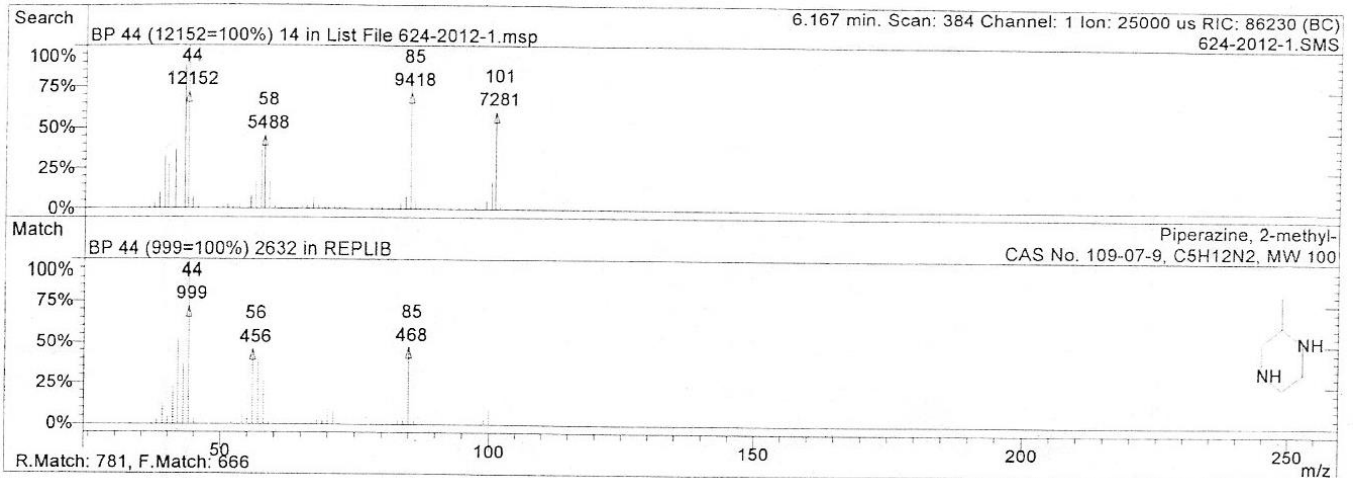


Metilisobutilcetona

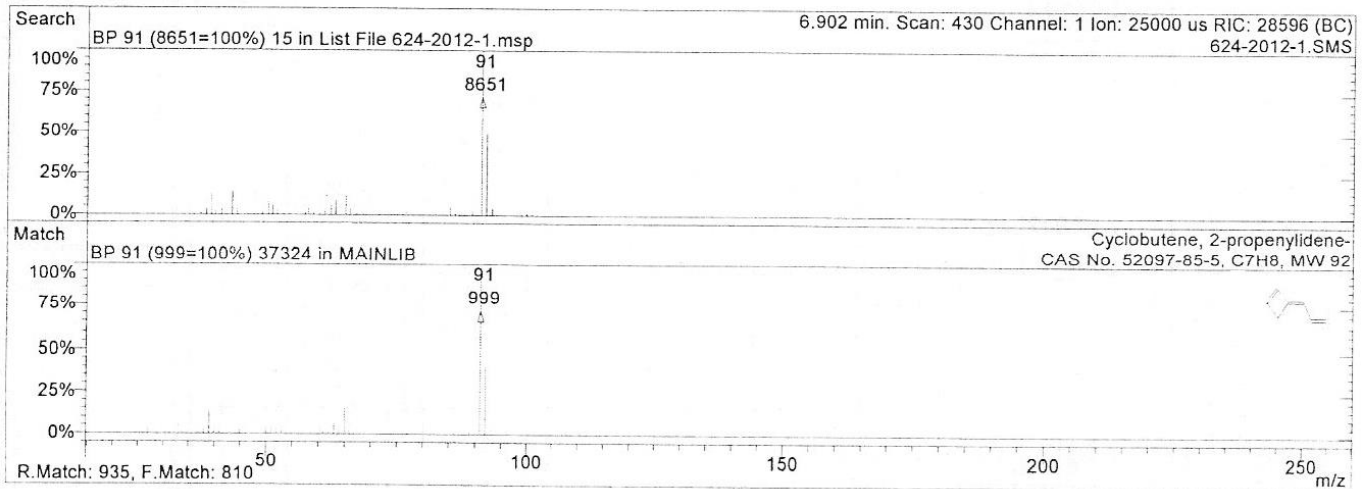




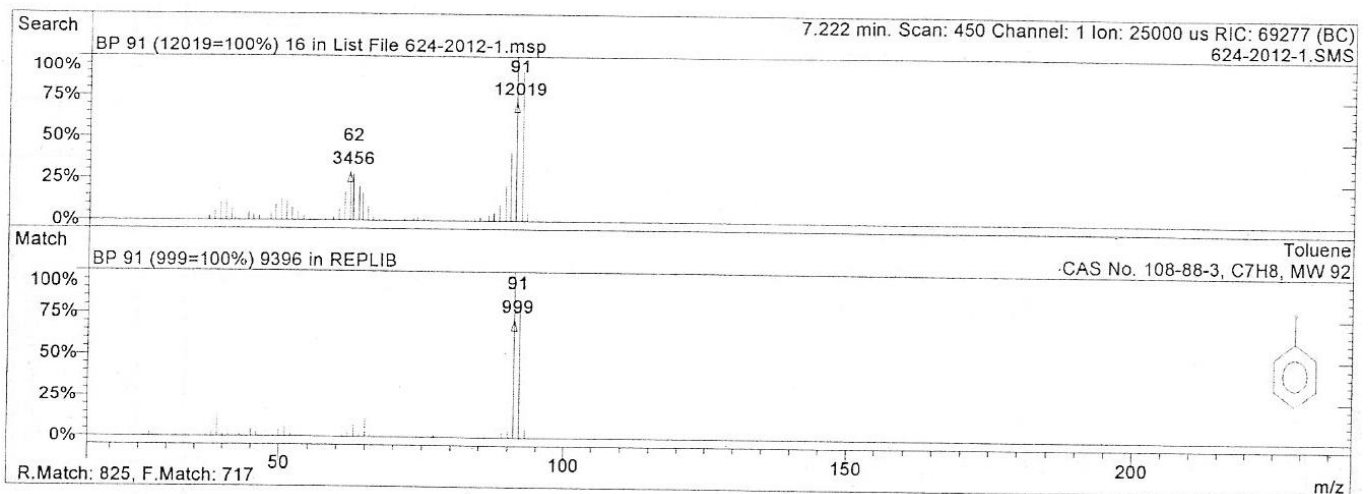
2-metilpiperazina



2-propenilidenciclobuteno

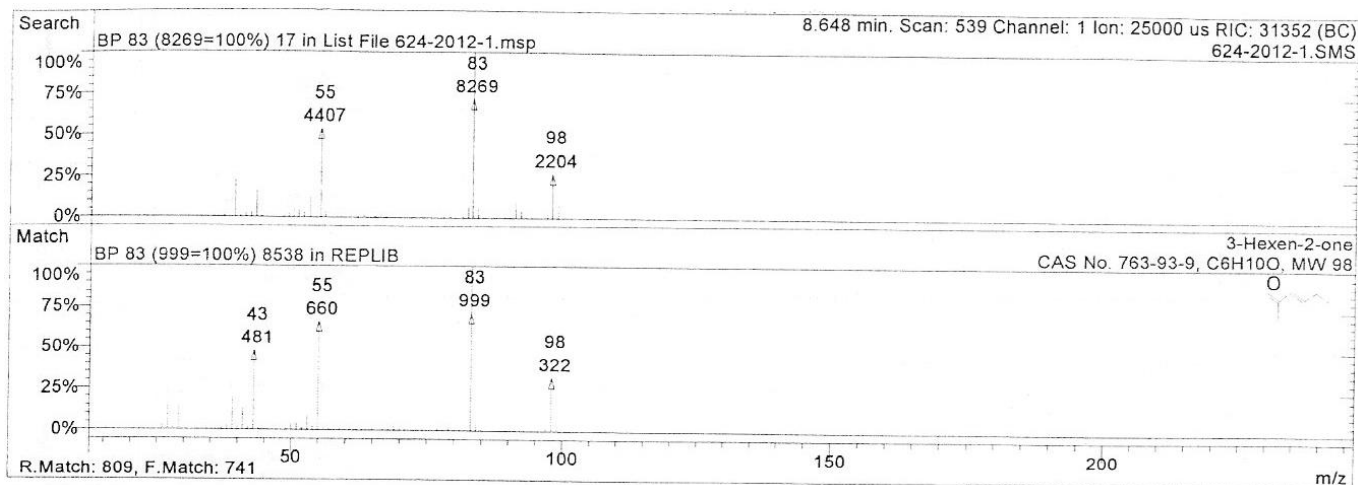


Tolueno

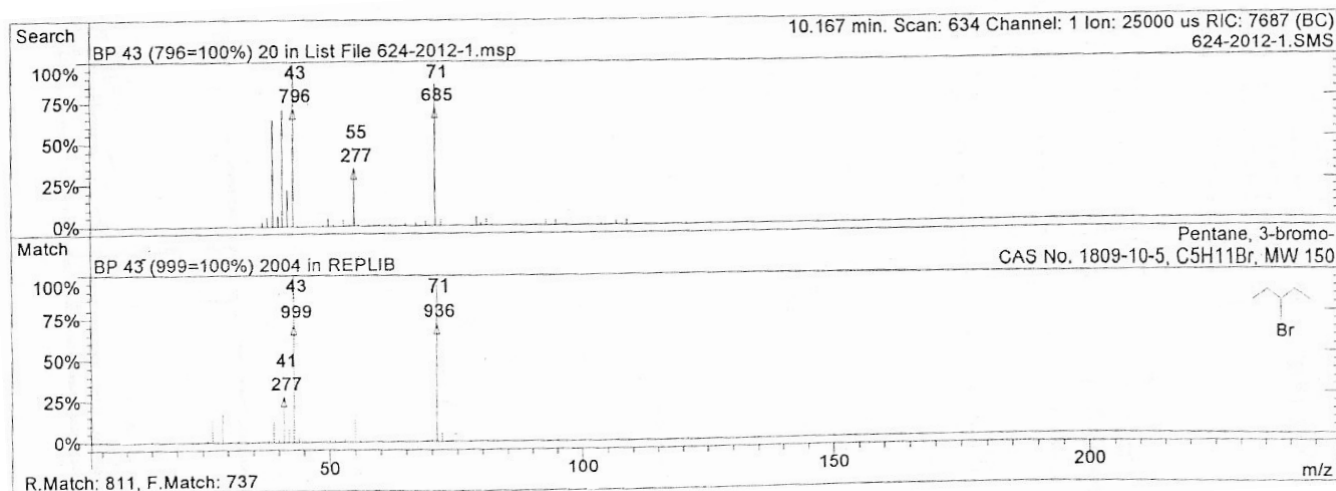




1-butenilmetilcetona

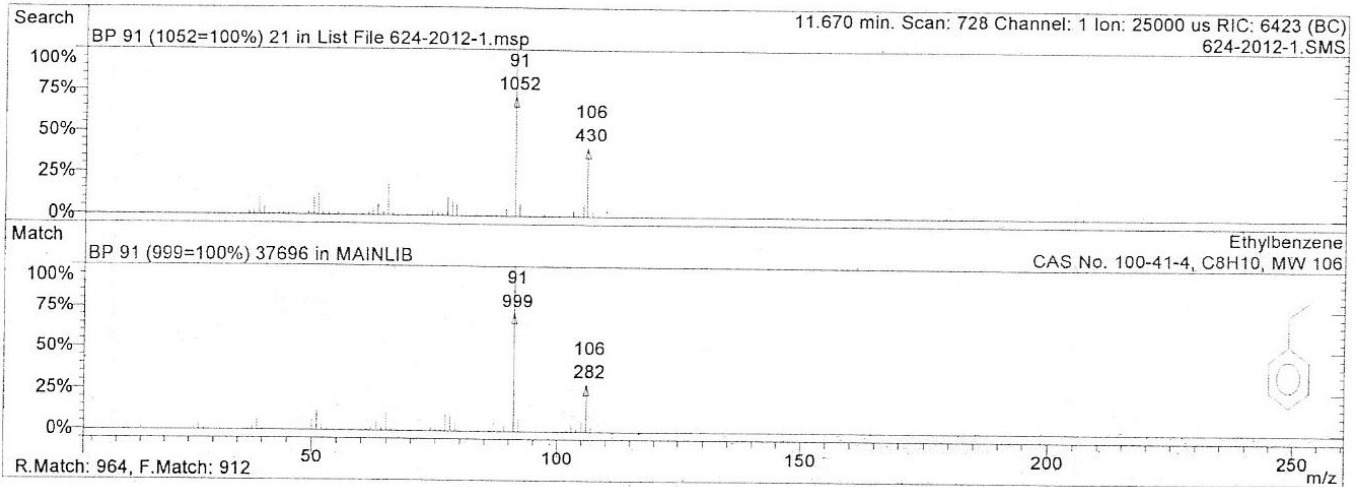


3-Bromopentano

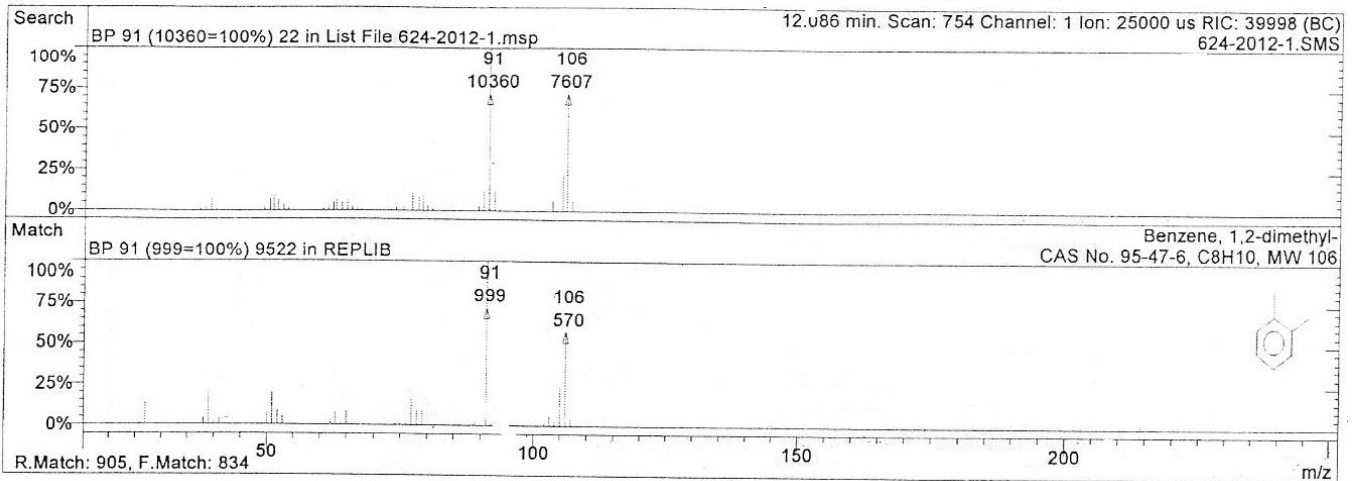




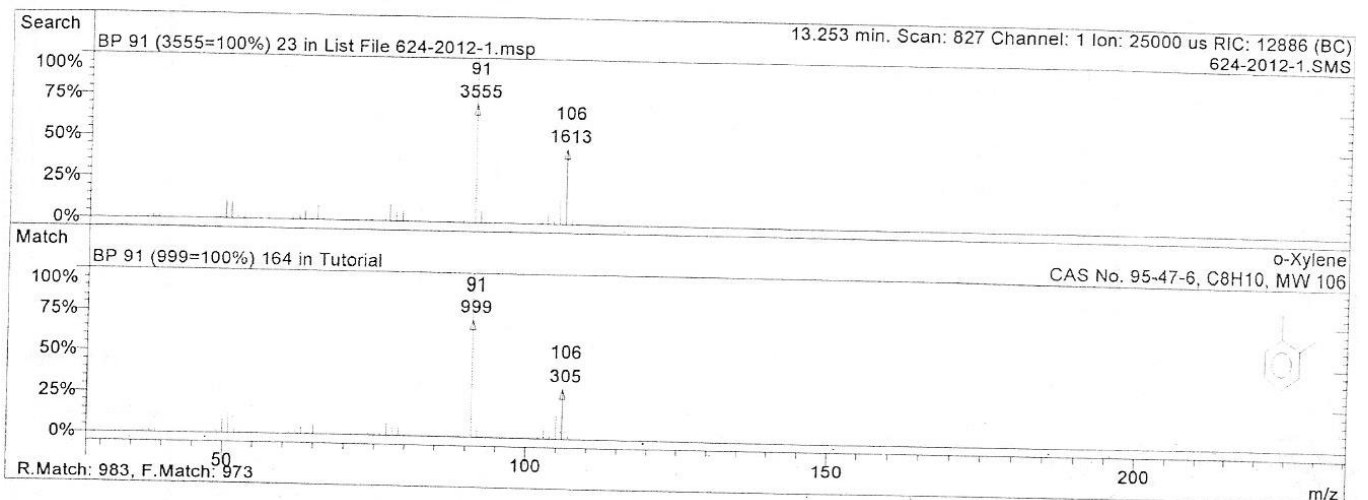
Etilbenceno



1,2-dimetilbenceno

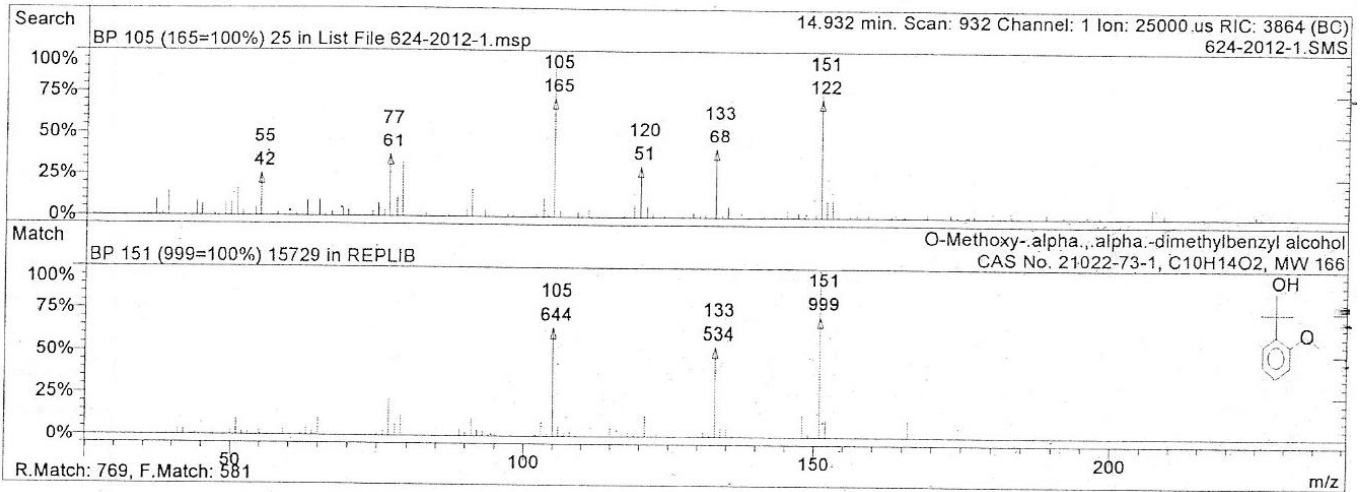


o-xileno

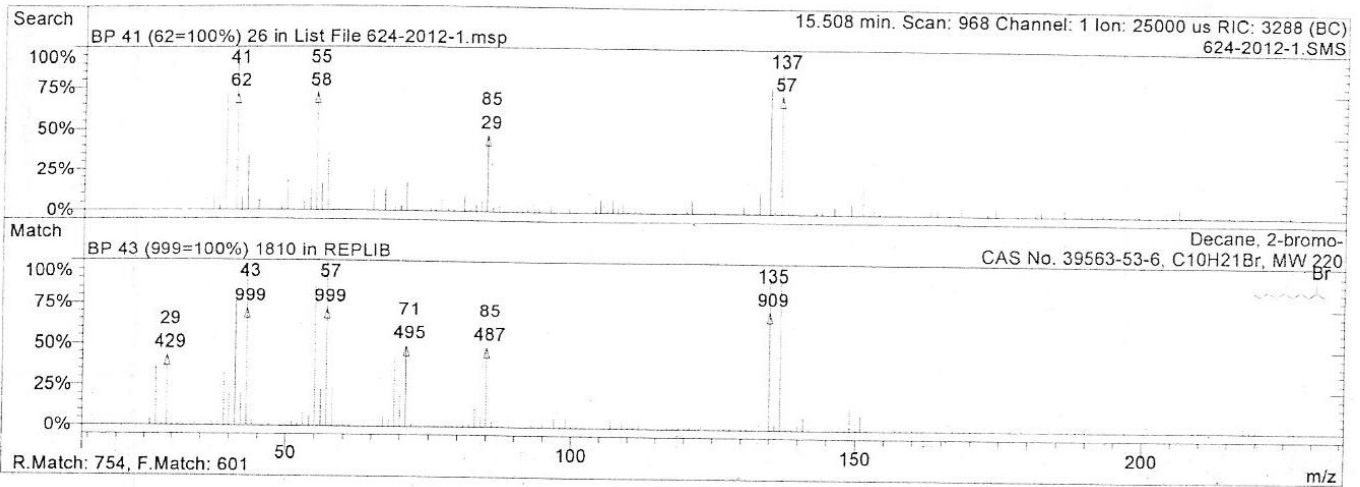




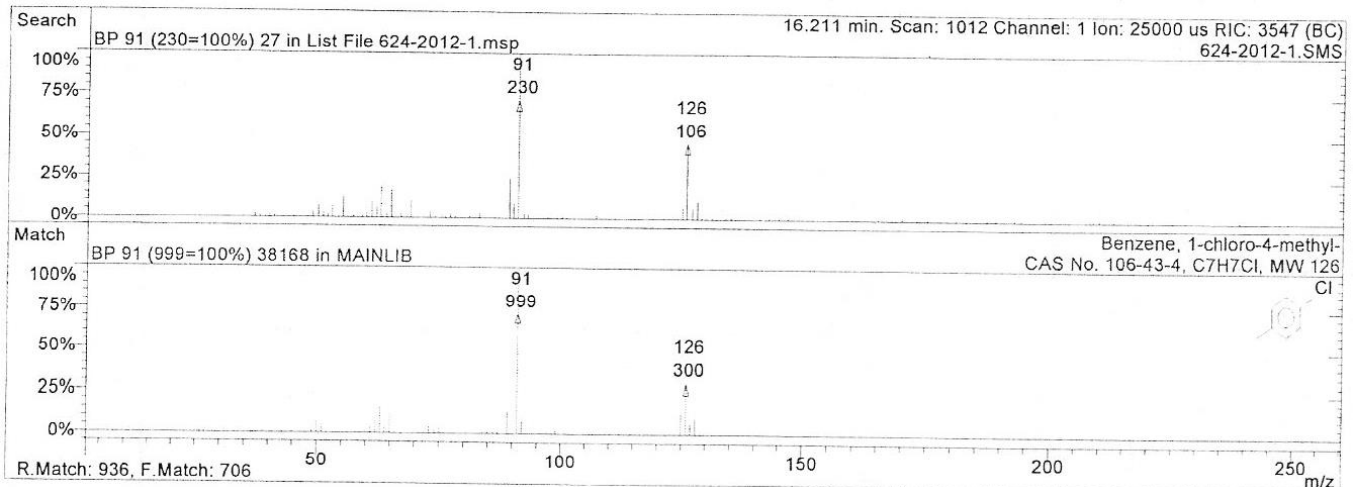
O-Metoxi-alfa, alfa-dimetilbencil alcohol



2-Bromodecano

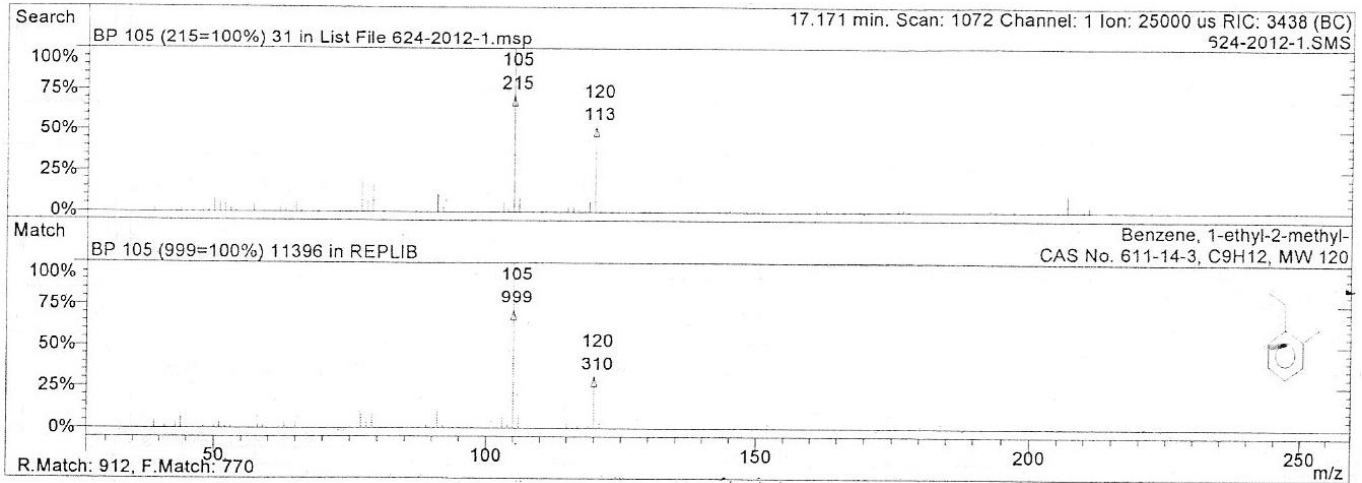


1-cloro-4-metilbenceno

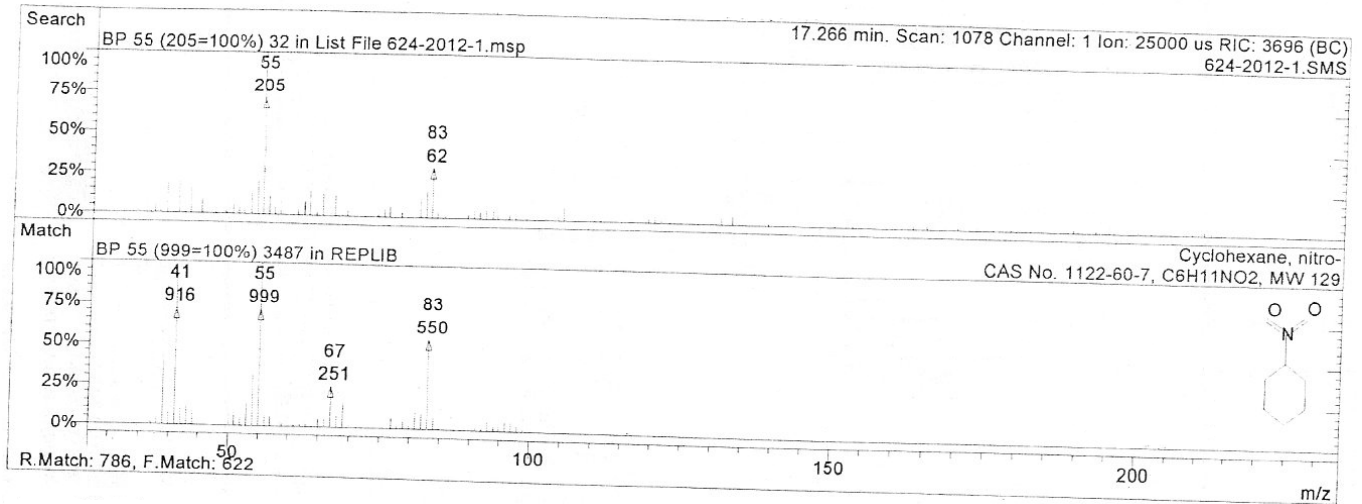




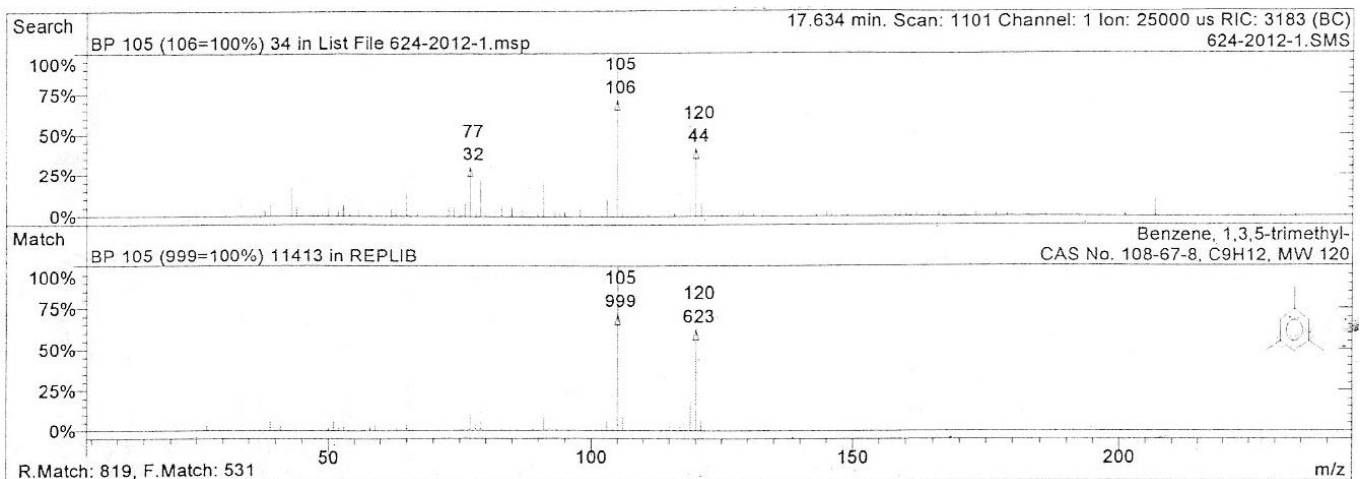
1-etil-2-metilbenceno



Nitro-ciclohexano

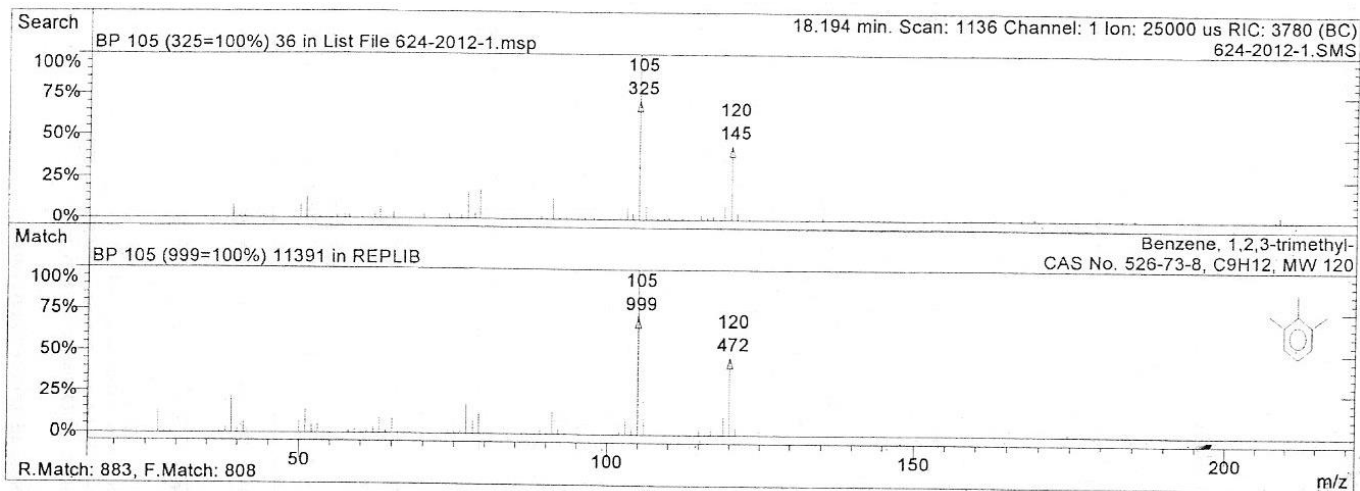


1,3,5-trimetilbenceno

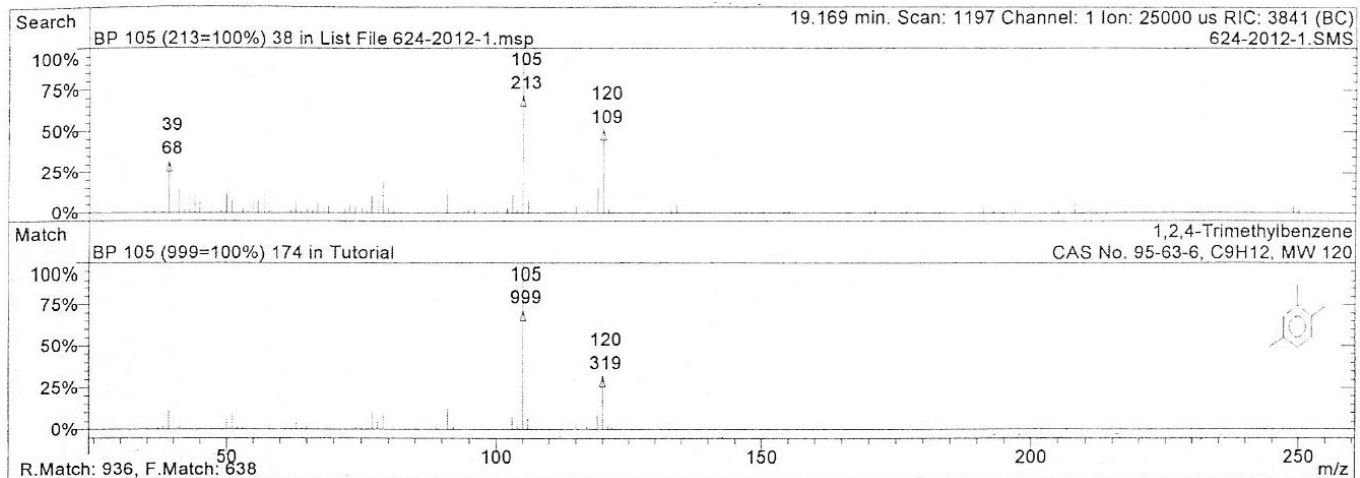




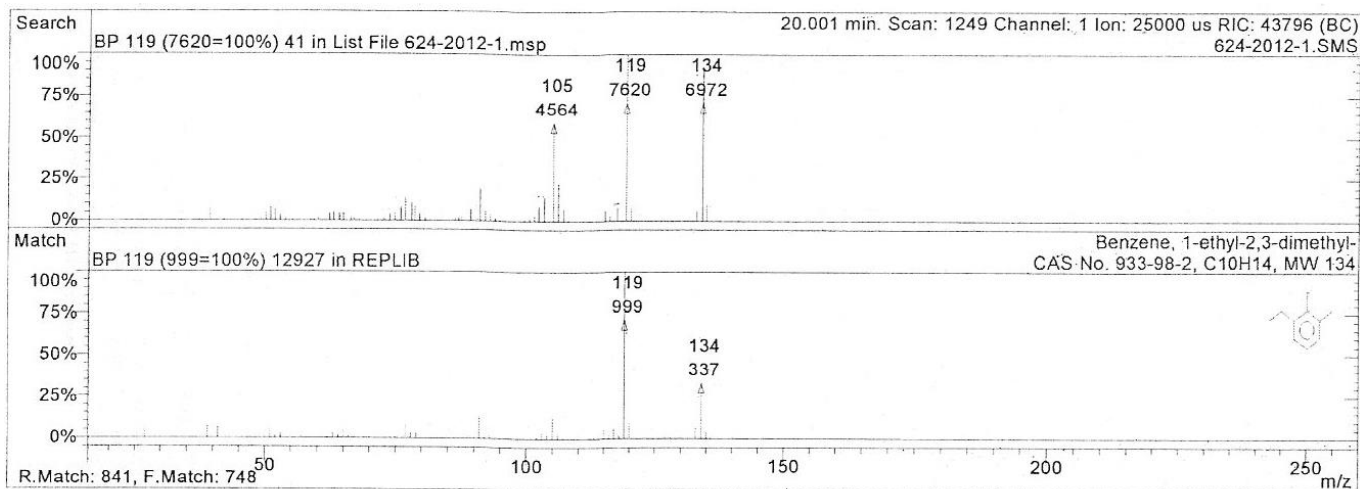
1,2,3-trimetilbenceno



1,2,4-trimetilbenceno

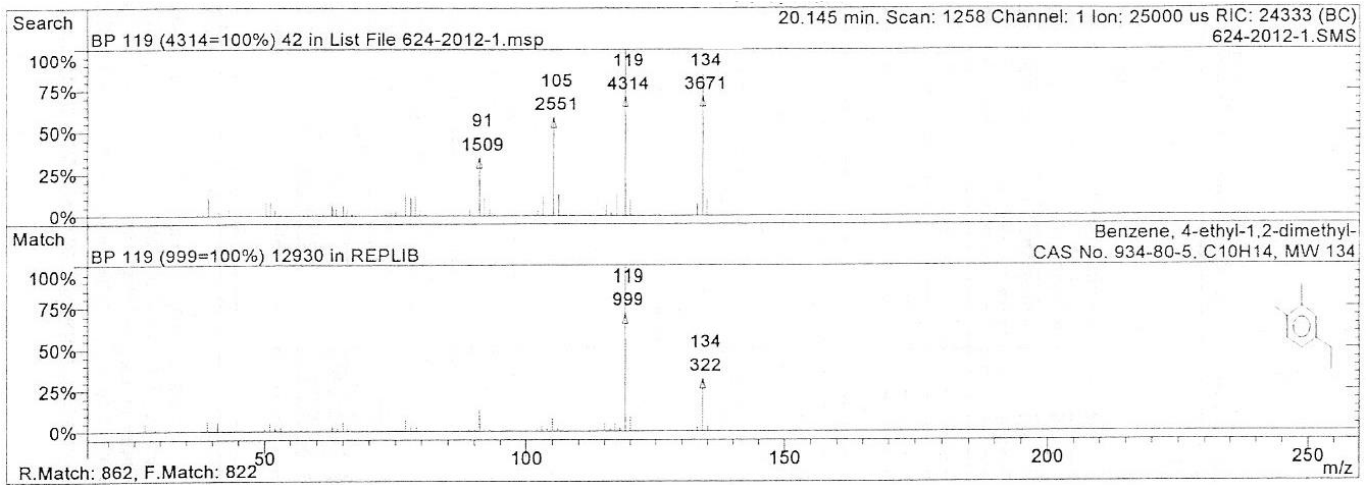


1-Etil-2,3-dimetilbenceno

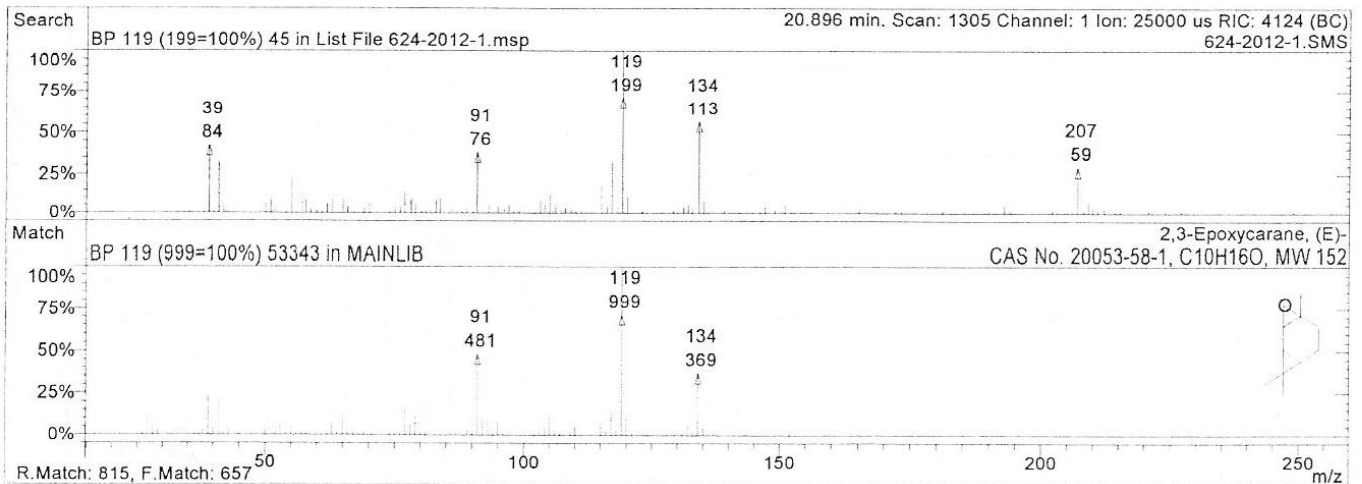




4-Etil-1,2-dimetilbenceno



(E)-2,3-Epoxycarano



Tetrametilcilano

