



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE FÁRMACOS EN LA CINÉTICA DE PROCESOS BIOQUÍMICOS Y SU ELIMINACIÓN MEDIANTE SISTEMAS COMBINADOS BIORREACTORES DE MEMBRANA Y PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

TESIS DOCTORAL

para la obtención del

GRADO DE DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

Laura Antiñolo Bermúdez

Directores: José Manuel Poyatos Capilla y María del Mar Muñío Martínez

Área de Tecnologías del Medio Ambiente (Departamento de Ingeniería Civil)

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil (B23/56/1)

Universidad de Granada

Febrero 2024

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Laura Antiñolo Bermúdez
ISBN: 978-84-1195-281-1
URI: <https://hdl.handle.net/10481/91086>

Los directores de la tesis, Dr. José Manuel Poyatos Capilla y Dra. María del Mar Muñío Martínez, garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que la presente memoria titulada "INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE FÁRMACOS EN LA CINÉTICA DE PROCESOS BIOQUÍMICOS Y SU ELIMINACIÓN MEDIANTE SISTEMAS COMBINADOS BIORREACTORES DE MEMBRANA Y PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA", presentada por Laura Antiñolo Bermúdez para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Granada, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Civil y en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada y, por ello, autorizamos la presentación de la misma.

Granada, a 16 de febrero de 2024

Fdo. José Manuel Poyatos Capilla

Fdo. María del Mar Muñío Martínez

Memoria presentada por D. Laura Antiñolo Bermúdez para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Granada.

Fdo. Laura Antiñolo Bermúdez

FINANCIACIÓN

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España gracias a la convocatoria de la Agencia Estatal de Investigación (2018) de Proyectos de I+D de Generación de Conocimiento y Proyectos de I+D+i Retos Investigación. Código del proyecto: RTI2018-101270-B-I00.

AGRADECIMIENTOS

La elaboración de la tesis doctoral no es un trabajo sencillo y, aunque se dedique mucho esfuerzo y trabajo propio, no hubiese llegado al final sin la ayuda y el apoyo de las personas que me han acompañado, por lo que me gustaría dar las gracias.

Gracias a mis directores de tesis José Manuel y María del Mar que creyeron en mí y me dieron la oportunidad de estar hoy escribiendo estas líneas. Gracias a Jaime por su apoyo y eterno buen humor. Los tres sois el ejemplo de profesionales y personas que me gustaría ser.

Gracias a mis compañeros de aventura en el laboratorio. Verónica, sin tu compañía, ayuda, risa y pena este camino no hubiese sido posible. Juanje, sin tu amistad y ayuda tampoco. A los dos muchas gracias, ya no solo sois compañeros de trabajo si no amigos de por vida. Gracias también al joven Bernabé por estar siempre dispuesto a charlar y tener palabras de apoyo. Gracias a 'dulce nabidaz' por darme desayunos, risas y cariño. Gracias a Manu por siempre tenderme una mano. Gracias a Vanesa por amenizar las mañanas.

Gracias a mis amigos, los que venían ya conmigo. Gracias a las petardas, las que me acompañan desde siempre dándome su apoyo y momentos risa y desconexión. Gracias a Maite, Maribel y Vero por enseñarme que aunque nos separen miles de kilómetros y nos veamos mucho menos de lo que quisiéramos, su amistad la siento al lado. Gracias a los de Córdoba, aunque en realidad sean también de Granada y Málaga, os tengo siempre presentes. Gracias a los amigos de Granada 'chimenea y copa', sois un salvavidas. Gracias a mis antiguos compañeros por su apoyo, ayuda y ánimos en aquellos momentos para dar el salto al doctorado.

Gracias a mi familia que, sin el apoyo incondicional y ánimo de mis padres, llegar hasta aquí no hubiese sido posible. También gracias a mi hermano, tu constancia y trabajo duro son una inspiración para seguir esforzándome.

Y por supuesto gracias a Jorge por acompañarme y quererme en la vida. Sin ti desde luego que no habría llegado hasta aquí, eres el mejor compañero de vida que podría tener. Y a Leoncio, aunque no hable, su apoyo perruno a mis pies durante todas las horas que estaba escribiendo también lo tengo presente.

GRACIAS



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE FÁRMACOS EN LA CINÉTICA DE PROCESOS BIOQUÍMICOS Y SU ELIMINACIÓN MEDIANTE SISTEMAS COMBINADOS BIORREACTORES DE MEMBRANA Y PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

TESIS DOCTORAL

para la obtención del

GRADO DE DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

Laura Antiñolo Bermúdez

Directores: José Manuel Poyatos Capilla y María del Mar Muñío Martínez

Área de Tecnologías del Medio Ambiente (Departamento de Ingeniería Civil)

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil (B23/56/1)

Universidad de Granada

Febrero 2024

ÍNDICE

RESUMEN	22
ABSTRACT	27
1 INTRODUCCIÓN	34
1.1 Problemática actual de las aguas residuales	34
1.2 Presencia de compuestos contaminantes emergentes en aguas residuales 34	
1.3 Legislación europea de depuración de aguas residuales. Lista de seguimiento	41
1.3.1 Legislación nacional de reutilización de agua	44
1.4 Legislación internacional.....	45
1.5 Procesos de depuración de aguas residuales	46
1.5.1 Procesos Biológicos.....	46
1.5.2 Procesos químicos	51
2 OBJETIVOS.....	64
3 MATERIALES Y MÉTODOS	68
3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS EXPERIMENTOS.....	68
3.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS.....	69
3.2.1 Demanda Biológica de Oxígeno	69
3.2.2 Demanda Química de Oxígeno	70
3.2.3 Sólidos en suspensión	70
3.2.4 Temperatura, pH y conductividad	71
3.2.5 Turbidez y color	71

3.2.6	Recuento de coliformes totales y fecales (<i>Escherichia coli</i>).....	72
3.2.7	Determinación de nitrógeno y fósforo.....	72
3.2.8	Sólidos totales.....	72
3.2.9	Alcalinidad y ácidos grasos volátiles.....	73
3.2.10	Procesos de oxidación avanzada.....	74
3.3	DETERMINACION DE LA CINÉTICA MICROBIANA.....	76
3.3.1	Ensayo respirométrico dinámico.....	76
3.3.2	Ensayo respirométrico estático.....	77
3.3.3	Cálculo de las constantes cinéticas heterótrofas.....	78
3.4	CAPACIDAD DE DEGRADACIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS 80	
3.5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	82
3.6	INDICADORES DE ECONOMÍA CIRCULAR.....	82
3.6.1	Indicador del potencial de desfosfatación biológica (IBDP).....	82
3.6.2	Indicadores de economía circular del agua.....	83
3.6.3	Indicadores de economía circular del fango.....	85
3.6.4	Indicadores de economía circular del biogás producido.....	86
3.7	ADICIÓN DE FÁRMACOS EN PLANTA.....	87
3.8	DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO. LÍNEA DE AGUAS Y LÍNEA DE FANGOS.....	89
3.8.1	Condiciones de operación de la línea de aguas de la planta piloto...92	
3.9	DESCRIPCIÓN DE PLANTA DE LABORATORIO.....	93
3.9.1	Condiciones de operación de la planta.....	94
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	96

4.1	EFFECTO DE LOS FÁRMACOS EN EL PROCESO BIOQUÍMICO DE LA BIOMASA HETERÓTROFA DE BIORREACTORES DE MEMBRANA	96
4.1.1	Estudio del efecto de los compuestos bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina sobre la biomasa heterótrofa procedente de la planta piloto a escala semitécnica	96
4.1.2	Estudio del efecto de los compuestos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina sobre la biomasa heterótrofa procedente de la planta piloto a escala semitécnica	114
4.1.3	Estudio del efecto de los compuestos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en la planta de laboratorio	129
4.2	ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN Y ABSORCIÓN DE FÁRMACOS SELECCIONADOS EN UN BIORREACTOR DE MEMBRANA APLICANDO TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	145
4.2.1	Condiciones de operación de la planta piloto experimental a escala semitécnica	146
4.2.2	Características del influente de la planta piloto	148
4.2.3	Estado de la planta piloto en los distintos ciclos	149
4.2.4	Proceso de oxidación avanzada. Línea de aguas.....	157
4.2.5	Estudio cinético del fango purgado de la planta piloto	161
4.3	PROCESO DE DIGESTIÓN. LÍNEA DE FANGOS.....	176
4.3.1	Fase de espesado del fango activo	177
4.3.2	Parámetros fisicoquímicos de digestión	180
4.3.3	Fase de centrifugado del fango digerido	186
4.3.4	Rendimiento de la línea de fangos.....	190
4.3.5	Tratamiento de oxidación avanzada. Línea de fangos.....	191
4.3.6	Rendimiento global de la planta	197



4.4	NUTRIENTES TECNOLÓGICOS. INDICADORES DE ECONOMÍA CIRCULAR	198
4.4.1	Eliminación de la contaminación del agua	199
4.4.2	Producción de biogás durante la digestión anaeróbica	201
4.4.3	Prueba de turbidez y <i>E.Coli</i>	204
4.4.4	Indicadores de economía circular del agua.....	205
4.4.5	Indicadores de economía circular para fango	209
4.4.6	Indicador de economía circular para biogás.....	211
	CONCLUSIONES.....	213
	LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	219
	REFERENCIAS.....	220

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de fármacos emergentes más estudiados (modificada de Tayo et al., 2018).....	39
Tabla 2. Reacciones de los diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada. .	53
Tabla 3. Parámetros MS/MS optimizados para el análisis MRM.....	81
Tabla 4. Recuperación, precisión, linealidad, límite de detección del método (MDL) y límite de cuantificación del método (MQL) para cada compuesto diana en muestras de aguas residuales y fango.	81
Tabla 5. Concentración de los productos farmacéuticos utilizados para cada dopaje.	88
Tabla 6. Condiciones de operación empleados en los ciclos de trabajo planteados en la línea de aguas.....	92
Tabla 7. Concentraciones de diclofenaco, eritromicina e ibuprofeno adicionadas en ambas fases de operación.....	94
Tabla 8. Valores de trabajo de permeabilidad.....	97
Tabla 9. Caracterización de la planta de laboratorio para las muestras de influente y efluente.	98
Tabla 10. Diseño de experimentos en la planta piloto y características del licor mezcla utilizado.....	99
Tabla 11. Parámetros cinéticos a la temperatura de respirometría de 20°C.....	106
Tabla 12. Parámetros cinéticos a la temperatura de trabajo de la planta piloto. (1) Fase 1 (TRH 12 horas); (2) Fase 2 (TRH 18 horas).	108
Tabla 13. Condiciones de operación de la planta piloto en el estudio del efecto de dopajes realizados en laboratorio.	114
Tabla 14. Concentración de los productos farmacéuticos utilizados en cada dopaje realizado en el laboratorio de la biomasa procedente de la planta piloto.	115
Tabla 15. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de ibuprofeno.....	116



Tabla 16. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de diclofenaco.....	119
Tabla 17. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de eritromicina.....	121
Tabla 18. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de mezcla de fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina.....	122
Tabla 19. Valores de r_{su} para las incógnitas de la ecuación (22) en función de los diferentes dopajes farmacéuticos.....	124
Tabla 20. Valores de r_x para las incógnitas de la ecuación (22) en función de los diferentes dopajes farmacéuticos.....	125
Tabla 21. Valores del coeficiente de correlación y valores óptimos de r_{su}	125
Tabla 22. Valores del coeficiente de correlación y valores óptimos de r_x	125
Tabla 23. P-valores del análisis de varianza.....	126
Tabla 24. Valores de permeabilidad de la membrana. PTM: presión transmembrana.	130
Tabla 25.....	132
Tabla 26. Respirometrías correspondientes a control y al dopaje realizado en el respirómetro para las fases 1 y 2 donde.....	135
Tabla 27. Parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa de la planta de laboratorio obtenidos a partir de las respirometrías de control y de dopaje en el respirómetro.	140
Tabla 28. Condiciones de funcionamiento de la planta piloto en estado estacionario sin adición de medicamentos en cada ciclo.....	147
Tabla 29. Características del influente y subconjuntos homogéneos de HSD de Tukey de la prueba ANOVA.....	149
Tabla 30. Parámetros de operación y eficiencia de eliminación de la planta piloto y subconjuntos homogéneos de HSD de Tukey de la prueba ANOVA.....	149

Tabla 31. Rendimiento de eliminación en planta piloto (línea de aguas) de los productos farmacéuticos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en aguas residuales tratadas.....	156
Tabla 32. Concentración de ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en agua tratada mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada y rendimiento de eliminación de cada uno de ellos.	158
Tabla 33. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 1.....	162
Tabla 34. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 2.	164
Tabla 35. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 3.	165
Tabla 36. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 4.	166
Tabla 37. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre los diferentes ciclos de operación.....	168
Tabla 38. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases de cada ciclo.....	170
Tabla 39. Valores de significancia obtenidos la comparación entre los diferentes TRH y los MLSS.	171
Tabla 40. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 1.	172
Tabla 41. Valores de significancia de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 2.	173
Tabla 42. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 3.	174
Tabla 43. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 4.	175



Tabla 44. Parámetros analizados en la digestión anaeróbica (conductividad, pH, alcalinidad, ácidos grasos volátiles y eliminación de DQO).	181
Tabla 45. Rendimiento de eliminación en el proceso de digestión de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina.	185
Tabla 46. Rendimientos de eliminación tras los diferentes dopajes realizados en la línea de aguas para la línea de fangos.....	190
Tabla 47. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de sobrenadante del espesado mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada.....	192
Tabla 48. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de centrifugación mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada.....	193
Tabla 49. Rendimiento global del sistema.	197
Tabla 50. Indicador del potencial biológico de desfosfatación (I_{BDP}) para el influente.	201
Tabla 51. Biogás producido durante el proceso de digestión.....	202
Tabla 52. Mediciones de turbidez y <i>E.Coli</i>	204
Tabla 53. Indicador de recuperación de agua en el proceso de tratamiento ($I_{R,A}$) y contenido inorgánico del efluente ($I_{EIC(N)}$ y $I_{EIC(P)}$).	206
Tabla 54. Parámetros acumulados de economía circular $m_{SG,R}$, $m_{SG,T}$ y el indicador $I_{SG,\%R}$	209
Tabla 55. Indicador de rendimiento tecnológico de nutrientes para el fango recuperado.....	210

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Poblaciones microbianas y fases de la digestión anaeróbica.....	49
Figura 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	52
Figura 3. Diagrama de flujo de los experimentos realizados.....	68
Figura 4. Reactor fotoquímico discontinuo utilizado para los tratamientos con procesos de oxidación avanzada.....	75
Figura 5. Ejemplo de evolución con respecto al tiempo de la tasa de absorción dinámica de oxígeno (R_s) para el experimento respirométrico exógeno y del tiempo de adición de las tres diluciones diferentes de sustrato de acetato de sodio.....	77
Figura 6. Ejemplo de evolución con el tiempo de la tasa estática de captación de oxígeno (OUR) para el ensayo respirométrico endógeno.....	78
Figura 7. Diagrama de la planta piloto de MBR para el tratamiento de aguas residuales municipales utilizada en la investigación.....	91
Figura 8. Diagrama de flujo de la planta piloto utilizada.....	93
Figura 9. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos en la fase 1 (TRH 12 h). (a) Fase 1: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 1: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 1: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 1: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.....	100
Figura 10. Evolución con el tiempo de tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos en la fase 2 (TRH 18 h). (a) Fase 2: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 2: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 2: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 2: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.....	101
Figura 11. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para	



la determinación de los parámetros cinéticos para la fase 1. (a) Fase 1: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 1: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 1: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 1: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos..... 103

Figura 12. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos para la fase 2. (a) Fase 2: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 2: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 2: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 2: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos..... 104

Figura 13. Influencia de la presencia o no de medicamentos en $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$ en la fase 1 y 2 a 20°C. (a) $r_{su,H}$ en fase 1 a 20°C. (b) $r'_{x,H}$ en fase 1 a 20°C. (c) $r_{su,H}$ en fase 2 a 20°C. (d) $r'_{x,H}$ en fase 2 a 20°C..... 107

Figura 14. Influencia de la presencia o no de medicamentos en $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$ en la fase 1 y 2 a la temperatura de operación en planta. (a) $r_{su,H}$ en fase 1 a la temperatura de operación. (b) $r'_{x,H}$ en fase 1 a la temperatura de operación. (c) $r_{su,H}$ en fase 2 a la temperatura de operación. (d) $r'_{x,H}$ en fase 2 a la temperatura de operación. 109

Figura 15. Influencia de la presencia o no de medicamentos en la evolución del parámetro r_{su} . (a) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para el ibuprofeno en diferentes ciclos. (b) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para el diclofenaco en diferentes ciclos. (c) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para la eritromicina en diferentes ciclos. (d) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para la mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina) en diferentes ciclos. 123

Figura 16. Superficies de respuesta del efecto de VSS y de los dopajes realizados sobre r_x y r_{su} . (a) Superficie de respuesta para r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para ibuprofeno; (b) Superficie de respuesta para r_x ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para ibuprofeno; (c) Superficie de respuesta para r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para diclofenaco; (d) Superficie de respuesta para r_x ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para diclofenaco; (e) Superficie de respuesta para r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para eritromicina; (f) Superficie de respuesta para r_x ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para

eritromicina; (g) Superficie de respuesta para r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para la mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina); (h) Superficie de respuesta para r_x ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina).
 127

Figura 17. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 1. (a) Fase 1: control (respirometría 1). (b) Fase 1: control (respirometría 2) y dopaje en el respirómetro (respirometría 3). (c) Fase 1: control (respirometría 4) y dopaje en el respirómetro (respirometría 5). (d) Fase 1: control (respirometría 6) y dopaje en el respirómetro (respirometría 7). 135

Figura 18. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 2. (a) Fase 2: control (respirometría 10) y dopaje en el respirómetro (respirometría 11, ND). (b) Fase 2: control (respirometría 12) y dopaje en el respirómetro (respirometría 13). (c) Fase 2: control (respirometría 14) y dopaje en el respirómetro (respirometría 15, ND)..... 136

Figura 19. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en las respirometrías de la fase 1. (a) Fase 1: control (respirometría 1). (b) Fase 1: control (respirometría 2) y dopaje en el respirómetro (respirometría 3). (c) Fase 1: control (respirometría 4) y dopaje en el respirómetro (respirometría 5). (d) Fase 1: control (respirometría 6) y dopaje en el respirómetro (respirometría 7). 138

Figura 20. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en las respirometrías de la fase 2. (a) Fase 2: control (respirometría 10) y dopaje en el respirómetro (respirometría 11, ND). (b) Fase 2: control (respirometría 12) y dopaje en el respirómetro (respirometría 13). (c) Fase 2: control (respirometría 14) y dopaje en el respirómetro (respirometría 15, ND)..... 139

Figura 21. Diagrama de bloques de la planta piloto utilizada..... 146

Figura 22. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje con eritromicina 152

Figura 23. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje de diclofenaco..... 153



Figura 24. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje con ibuprofeno.....	154
Figura 25. Balance de materia al espesador con el dopaje de eritromicina realizado en la línea de aguas.....	177
Figura 26. Balance de materia al espesador con el dopaje diclofenaco realizado en la línea de aguas.....	178
Figura 27. Balance de materia al espesador con el dopaje ibuprofeno realizado en la línea de aguas.....	179
Figura 28. Balance de materia al digestor anaeróbico para la eritromicina.	182
Figura 29. Balance de materia al digestor anaeróbico para el diclofenaco.....	183
Figura 30. Balance de materia al digestor anaeróbico para el ibuprofeno.	184
Figura 31. Balance de materia a la centrifugadora para la eritromicina.....	187
Figura 32. Balance de materia a la centrifugadora para el diclofenaco.....	188
Figura 33. Balance de materia a la centrifugadora para el ibuprofeno.	189
Figura 34. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 1.....	207
Figura 35. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 2.	207
Figura 36. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 3.	208
Figura 37. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 4.	208
Figura 38. Energía teórica producida por un kg de fango generado durante la digestión.	211



RESUMEN

La detección de contaminantes emergentes en el medio ambiente, como los productos farmacéuticos, es una preocupación mundial creciente. Actualmente, las plantas de tratamiento de agua residual, tanto urbanas como industriales, son el principal punto de vertido al medio ambiente de dichas sustancias, ya que tecnológicamente no se encuentran preparadas para depurar este tipo de compuestos y no son eficaces tratándolos, por lo que parte de dichos compuestos son vertidos al medio ambiente. Con el fin de dar solución y abordar este problema, el desarrollo de la presente Tesis Doctoral pretende estudiar el efecto en el comportamiento y la eficiencia de eliminación de algunos de los compuestos de contaminación emergente presentes en la lista de seguimiento de la Unión Europea en una planta piloto con tecnología de biorreactor de membrana con un tratamiento de oxidación avanzada aplicado a las salidas de agua del sistema, tanto en línea de aguas como en línea de fangos. Se pretende determinar, a partir de diferentes condiciones de operación, el funcionamiento de la planta ante distintas concentraciones de compuestos contaminantes emergentes y la posibilidad de reutilización de los recursos producidos durante el tratamiento del agua dentro del marco de la economía circular.

En la planta piloto se estudió la capacidad de eliminación y adaptación de bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina, inicialmente bajo dos fases de operación con un tiempo de retención hidráulico de 12 y 18 horas, en condiciones de baja temperatura (5-8°C) y en bajas concentraciones de MLSS (1633-2866 mg L⁻¹). A la biomasa heterótrofa del biorreactor de membrana se le realizaron ensayos respirométricos en los que fue sometida a diferentes choques farmacéuticos, a dos concentraciones en el laboratorio, de los compuestos bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina de forma individual y combinada. A partir de los resultados obtenidos, se calcularon y estudiaron las constantes cinéticas obtenidas así como el

comportamiento de los microorganismos en las dos fases. En general, los dopajes de bisfenol A en altas concentraciones, carbamazepina y ciprofloxacina empeoraron la tasa de degradación de la materia orgánica y la tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa, con la excepción de la carbamazepina y la mezcla de microcontaminantes durante las 12 h de tiempo de retención hidráulico, que provocó la reactivación de la biomasa. Esto podría haberse debido a una mayor actividad de la biomasa en comparación con la alcanzada al trabajar con un tiempo de retención hidráulico más bajo. Además, el efecto sinérgico de los tres compuestos no empeoró el rendimiento de la biomasa respecto al efecto de los choques de un solo compuesto, independientemente de la temperatura. Se vio que el tiempo de retención hidráulico es un parámetro muy importante que influye en el rendimiento de la biomasa, incluso aunque se trabaje a temperaturas muy bajas.

Posteriormente la planta piloto fue operada bajo dos tiempos de retención hidráulico (6 y 12 horas) durante 4 ciclos de operación en los que se varió la concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla los cuales oscilaron entre $2888 \pm 371 \text{ mg L}^{-1}$ y $7477 \pm 869 \text{ mg L}^{-1}$. Una vez estabilizada la planta, se realizaron respirometrías de control y choque farmacéutico en el laboratorio a tres concentraciones crecientes de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina, tanto de forma individual como combinada. Se estimaron las constantes cinéticas y se estudió el comportamiento de los microorganismos durante los 4 ciclos de operación. Para un tiempo de retención hidráulico de 6 horas se observó una mayor actividad microbiana en comparación con el tiempo de retención hidráulico de 12 horas. Cuando la temperatura aumentó, el efecto de los fármacos sobre la biomasa fue menor para un tiempo de retención hidráulico de 6 horas. La biomasa se vio afectada en mayor medida de forma individual que combinada, lo que indicó que existía un efecto sinérgico entre los compuestos. Por lo tanto, el sistema presentó un mejor comportamiento frente al efecto de los fármacos para un menor tiempo de retención hidráulico.

Se estudió en una planta de laboratorio de baja carga, que operaba a un tiempo de retención de 24 horas, el efecto del dopaje en continuo de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina durante dos fases de operación, en las que se variaron las concentraciones de fármacos. La concentración inicial en ambas fases de estudio fue de $5394 \pm 421 \text{ mg L}^{-1}$ y $5145 \pm 1286 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Se realizaron respirometrías de control para analizar la posible adaptación de la biomasa frente a estos compuestos y respirometrías de choque farmacéutico para comprobar si, tras la posible adaptación de la biomasa, el sistema era capaz de absorber un choque farmacéutico. Se vio que la biomasa heterótrofa fue afectada e inhibida por la presencia de fármacos en ambas fases de la operación, llegando incluso hasta el decaimiento total de la biomasa tras 22 días de dopaje para la concentración más baja estudiada. Cuando se aumentó la concentración de fármaco, el sistema no pudo adaptarse y la actividad de la biomasa fue completamente inhibida tras 11 días de dopaje. Además, se produjo un desplome de los rendimientos de eliminación de parámetros como la DQO, que pasó del 92% al 28%.

Tras el análisis de las conclusiones obtenidas de estos estudios, se decidió trabajar a un tiempo de retención hidráulico de 6 y 12 horas en la planta piloto a escala semitécnica para el tratamiento integral del agua, donde se incorporó en discontinuo la línea de fangos. La planta fue operada en cuatro ciclos de operación con los dos tiempos de retención hidráulicos de 6 y 12 horas, una concentración de biomasa variable que osciló entre $2688 \pm 744 \text{ mg L}^{-1}$ y $7542 \pm 1730 \text{ mg L}^{-1}$ y tres concentraciones crecientes de fármacos adicionados en planta durante el desarrollo de cada ciclo. El fango producido en exceso era purgado del sistema y se trató en la línea de fangos. Se estudió el comportamiento de la planta durante todo el proceso y cómo evolucionaban sus parámetros según se aumentaba la cantidad de compuestos añadidos. Además, se realizaron ensayos respirométricos para estudiar cómo iban evolucionando las constantes cinéticas y para estudiar el comportamiento de los microorganismos. Los rendimientos de eliminación de

parámetros como la DBO₅ se mantuvieron por encima del 93% en todos los ciclos de operación, del 87 % para la DQO y del 91 % para los sólidos en suspensión totales. El ibuprofeno fue eliminado del agua tratada con porcentajes de eliminación superiores al 92 % en todos los ciclos, del 99 % en el caso de la eritromicina y del 89 % para el diclofenaco. Además, al efluente de agua tratada de la planta piloto se le realizaron ensayos de oxidación avanzada con diferentes concentraciones de oxidante. Una vez el efluente fue tratado con oxidación avanzada, estos porcentajes se incrementaron hasta el 100% en algunos casos.

El fango producido y purgado en la línea de aguas se trasladó para tratarlo en la línea de fangos donde fue espesado, digerido y centrifugado. Durante la fase de espesado previa a la digestión, el agua de sobrenadante resultante fue tratada con oxidación avanzada. Una vez espesado, el fango fue digerido anaeróbicamente y se llevó a cabo un estudio de dicha digestión, tras la que fue centrifugado para su concentración. Durante la digestión anaeróbica se lograron altos rendimientos de eliminación para el ibuprofeno (67,5-100 %). En cuanto a la eritromicina, los resultados variaron entre el 5,0-100 % en los diferentes ciclos. Para el diclofenaco, los rendimientos oscilaron entre el 4,7-98,9 %. El agua procedente del centrifugado fue tratada también con procesos de oxidación avanzada. Este tratamiento obtuvo resultados muy positivos, con eliminaciones completas del ibuprofeno, corroborando la eficacia de la oxidación avanzada frente a este compuesto. Para la eritromicina, aunque la cantidad tratada estaba próxima al límite de detección, se lograron eliminaciones moderadas, variando entre el 12,5-100 % en el sobrenadante de espesado y entre el 28,6-100 % en el centrifugado. En cuanto al diclofenaco, se observó una eliminación del agua significativamente alta, alcanzando en muchos casos niveles de eliminación completa.

A nivel global, considerando ambas líneas de tratamiento, el sistema demostró rendimientos de eliminación prácticamente completos para el ibuprofeno y la eritromicina. Sin embargo, en el caso del diclofenaco, a pesar de lograr

eliminaciones muy altas, se observaron reducciones moderadas durante el estado estacionario, fluctuando entre el 16,9-24,8 % y alcanzando niveles más altos durante las fases de dopaje, entre el 89,2-98,7 %.

En cuanto al estudio de los indicadores de economía circular, la planta piloto demostró altos porcentajes de eliminación de contaminantes en el agua al ser sometida al tratamiento de oxidación avanzada, cumpliendo con los estándares normativos para su reutilización en agricultura. Los resultados obtenidos se mostraron prometedores también para la producción de energía. Aunque más del 99,9% de los residuos generados pueden reutilizarse en agricultura cuando no se dopaba la planta, se observó, que durante los dopajes, ciertas cantidades permanecen en el fango bioestabilizado y estas no son consideradas en los indicadores de economía circular, lo que podría limitar en el futuro su reutilización en agricultura.

ABSTRACT

The detection of emerging pollutants in the environment, such as pharmaceuticals, is a growing global concern. Currently, wastewater treatment plants, both urban and industrial, are the main point of discharge of these substances into the environment. These plants are not technologically prepared to depurate this type of compounds and are not effective in treating them, so that part of these compounds are discharged into the environment. In order to solve this problem, this Doctoral Thesis aims to study the effect on the behaviour and removal efficiency of some of the emerging compounds on the European Union monitoring list in a pilot plant using membrane bioreactor technology with an advanced oxidation treatment applied to the water outlets of the system, both in the water line and in the sludge line. The aim is to determine, based on different operating conditions, the performance of the plant at different concentrations of emerging compounds and the possibility of reusing the resources produced during water treatment within the framework of the circular economy.

In the pilot plant, the removal and adaptation capacity of bisphenol A, carbamazepine and ciprofloxacin was studied, initially under two phases of operation with a hydraulic retention time of 12 and 18 hours, at low temperature conditions (5-8°C) and low MLSS concentrations (1633-2866 mg L⁻¹). The heterotrophic biomass in the membrane bioreactor was subjected to respirometric tests in which it was subjected to different pharmaceutical shocks, at two concentrations in the laboratory, of the compounds bisphenol A, carbamazepine and ciprofloxacin individually and in mixture.

Based on the results obtained, the kinetic constants obtained as well as the behaviour of the microorganisms in the two phases were calculated and studied. In general, bisphenol A doping at high concentrations, carbamazepine and



ciprofloxacin worsened the degradation rate of organic matter and the net growth rate of heterotrophic biomass, except for carbamazepine and the micropollutant mixture during the 12 h of hydraulic retention time, which resulted in the reactivation of the biomass. This could have been due to a higher biomass activity compared to that achieved when working with a lower hydraulic retention time. Furthermore, the synergistic effect of the three compounds did not worsen the biomass yield compared to the effect of single compound shocks, regardless of temperature. Hydraulic retention time was found to be a very important parameter influencing the biomass yield, even when working at very low temperatures.

Subsequently, the pilot plant was operated under two hydraulic retention times (6 and 12 hours) for 4 operating cycles in which the concentration of suspended solids in the mixed liquor was varied between $2888 \pm 371 \text{ mg L}^{-1}$ and $7477 \pm 869 \text{ mg L}^{-1}$. Once the plant was stabilised, control and pharmaceutical shock respirometries were performed in the laboratory at three increasing concentrations of the pharmaceuticals ibuprofen, diclofenac and erythromycin, both individually and in mixture. Kinetic constants were estimated and the behaviour of the microorganisms was studied during the 4 cycles of operation. For a hydraulic retention time of 6 hours, a higher microbial activity was observed compared to the hydraulic retention time of 12 hours. When the temperature increased, the effect of the pharmaceuticals on the biomass was lower for a hydraulic retention time of 6 hours. Biomass was affected more individually than in combination, indicating that there was a synergistic effect between the compounds. Therefore, the system performed better against the effect of the pharmaceuticals for a shorter hydraulic retention time.

The effect of continuous doping of the pharmaceuticals ibuprofen, diclofenac and erythromycin during two phases of operation, in which pharmaceutical concentrations were varied, was studied in the laboratory plant operating at a hydraulic retention time of 24 hours. The initial concentration in both study phases

was 5394 ± 421 mg L⁻¹ and 5145 ± 1286 mg L⁻¹ respectively. Control respirometries were performed to analyse the possible adaptation of the biomass to these compounds and pharmaceutical shock respirometries were performed to test whether, after the possible adaptation of the biomass, the system was able to absorb a pharmaceutical shock. It was seen that the heterotrophic biomass was affected and inhibited by the presence of pharmaceutical compounds in both phases of the operation, even reaching the total decay of the biomass after 22 days of doping for the lowest concentration studied. When the pharmaceutical concentration was increased, the system could not adapt and the biomass activity was completely inhibited after 11 days of doping. In addition, there was a drop in removal efficiencies for parameters such as COD from 92 % to 28 %.

After analysis of the conclusions obtained from these studies, it was decided to work at a hydraulic retention time of 6 and 12 hours in the pilot plant for integral water treatment, where the sludge line was incorporated in batch mode. The plant was operated in four operating cycles with the two hydraulic retention times of 6 and 12 hours, a variable biomass concentration ranging from 2688 ± 744 mg L⁻¹ to 7542 ± 1730 mg L⁻¹ and three increasing concentrations of pharmaceuticals added in the plant during the course of each cycle. The excess sludge produced was purged from the system and treated in the sludge line. The behaviour of the plant was studied throughout the process and how its parameters evolved as the amount of added compounds increased. In addition, respirometric tests were carried out to study how the kinetic constants changed and to study the behaviour of the microorganisms. The removal efficiencies for parameters such as BOD₅ remained above 93% in all operation cycles, 87 % for COD and 91 % for total suspended solids. Ibuprofen was removed from the treated water with removal rates above 92% in all cycles, 99% for erythromycin and 89% for diclofenac. In addition, the treated water effluent from the pilot plant was subjected to advanced oxidation tests with different concentrations of oxidant. Once the effluent was treated with advanced oxidation, these percentages increased to 100 % in some cases.

The sludge produced and purged in the water line was transferred for treatment in the sludge line where it was thickened, digested and centrifuged. During the thickening phase prior to digestion, the resulting supernatant water was treated with advanced oxidation. After thickening, the sludge was anaerobically digested and an anaerobic digestion study was carried out, after which it was centrifuged for concentration. During anaerobic digestion, high elimination yields were achieved for ibuprofen (67,5-100 %). For erythromycin, results varied between 5,0-100 % in the different cycles. For diclofenac, the yields ranged from 4,7-98.9%. The water from the centrifugation was also treated with advanced oxidation processes. This treatment gave very positive results, with complete eliminations of ibuprofen, corroborating the efficacy of advanced oxidation against this compound. For erythromycin, although the amount treated was close to the detection limit, moderate eliminations were achieved, varying between 12,5-100 % in the thickening supernatant and between 28,6-100 % in the centrifugation. For diclofenac, significantly high water removal was observed, reaching in many cases complete removal levels.

Overall, considering both treatment lines, the system demonstrated almost complete clearance yields for ibuprofen and erythromycin. However, in the case of diclofenac, despite achieving very high eliminations, moderate reductions were observed during steady state, fluctuating between 16,9-24,8 % and reaching higher levels during the doping phases, between 89,2-98,7 %.

Regarding the study of circular economy indicators, the pilot plant demonstrated high percentages of contaminant removal in the water when subjected to advanced oxidation treatment, complying with regulatory standards for reuse in agriculture. The results obtained also showed promise for energy production. Although more than 99,9% of the waste generated can be reused in agriculture when the plant is not doped, it was observed that during doping, certain

quantities remain in the biostabilised sludge and these are not considered in the circular economy indicators, which could limit their reuse in agriculture in the future.

NOMENCLATURA

CCE	Compuestos de contaminación emergente
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
UE	Unión Europea
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OMS	Organización mundial de la salud
EPA	Agencia de protección del medio ambiente de EE.UU.
LCC	Lista de candidatos a contaminantes
MBR	Biorreactores de membrana
MBBR	Biorreactores de membrana de lecho móvil
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno a los cinco días
DQO	Demanda química de oxígeno
SSV	Sólidos en suspensión volátiles
MLSS	Sólidos en suspensión en el licor mezcla
UNT	Unidades nefelométricas
AGV	Ácidos grasos volátiles
AOP	Procesos de oxidación avanzada
R _s	Tasa de absorción dinámica de oxígeno
OUR	Tasa estática de captación de oxígeno
Y _H	Tasa de producción de la biomasa heterótrofa
μ _{emp}	Tasa de crecimiento empírica específica para la biomasa heterótrofa
μ _{max}	Tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa
K _M	Coefficiente de semisaturación de la materia orgánica
b _H	Coefficiente de decaimiento de la biomasa heterótrofa
r _{su}	Tasa de degradación de sustrato de la biomasa
r _x	Tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa
OC	Oxígeno consumido
I _{BDP}	Indicador del potencial de desfosfatación biológica
I _{R,A}	Indicador de la recuperación de agua en el proceso de tratamiento

NOMENCLATURA

$I_{SG,R}$	Indicador del rendimiento tecnológico de nutrientes para fango recuperado
$I_{SG,\%R}$	Indicador de la cantidad de fango recuperado en función del fango producido
Y_b	Indicador de la eficiencia de transformación de biogás producido
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
TMP	Presión transmembrana operativa
TRH	Tiempo de retención hidráulico
SRT	Tiempo de retención celular
BPA	Bisfenol A
CPF	Ciprofloxacina
CBZ	Carbamazepina
DCF	Diclofenaco
IBU	Ibuprofeno
ERI	Eritromicina

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA ACTUAL DE LAS AGUAS RESIDUALES

Durante las últimas décadas se ha experimentado un aumento continuo de la población humana mundial. El consumo de agua por parte de la población, así como todas las actividades de producción industrial relacionadas con la actividad humana, generan una gran cantidad de aguas residuales urbanas e industriales que ha ido aumentando gradualmente (Rajesh Banu et al., 2020). Estudios a nivel mundial señalan que aproximadamente el 80% de las aguas residuales producidas no son tratadas adecuadamente (Garduño-Jiménez et al., 2023; Kookana et al., 2020). Las tecnologías actuales utilizadas en el tratamiento de aguas residuales no son eficientes para ciertos tipos de contaminantes que pueden permanecer en las aguas residuales tratadas, las cuales son devueltas al medio natural, alcanzando así las reservas de agua (Brillas, 2020; Lee et al., 2019). Una vez en el medio ambiente, los contaminantes que llegan se caracterizan por la persistencia ambiental (Teodosiu et al., 2018).

1.2 PRESENCIA DE COMPUESTOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES

En la mayoría de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), los procesos de tratamiento aplicados al agua residual no son eficaces frente a distintos tipos de contaminantes, especialmente los compuestos de contaminación emergente (CCE) (Brice et al., 2022). La presencia de estos CCE en los efluentes de las EDAR se produce a bajas concentraciones, que oscilan entre ng/L y µg/L, y aun así, cuando son vertidos al medio ambiente suponen tanto un riesgo medioambiental como un riesgo para la salud humana (Castaño-Trias et al., 2021; Gabrielli et al., 2023).

Este tipo de compuestos engloban sustancias de naturalezas diversas, como son plaguicidas, agentes de protección solar, antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, entre otros. Debido a su uso generalizado, los residuos de antibióticos se detectan con frecuencia en aguas residuales no tratadas o tratadas, aguas superficiales, aguas subterráneas y efluentes hospitalarios (Bhagat et al., 2020). Es por eso por lo que las aguas residuales de hospitales, los lixiviados de vertederos y las aguas residuales municipales se consideran siempre "puntos calientes" de contaminación del agua ambiental por productos farmacéuticos (Gao et al., 2020). Los analgésicos y antiinflamatorios de venta libre son los compuestos farmacéuticos más consumidos a nivel mundial (Aydin et al., 2019), son los más utilizados para la automedicación (Cordoba et al., 2021) y además su consumo ha aumentado debido a la pandemia de Covid-19 (Aydin et al., 2023). Adicionalmente, el consumo mundial de antibióticos ha aumentado un 46% en los últimos 20 años (Browne et al., 2021). Durante los periodos terapéuticos, los seres humanos excretan los fármacos y sus metabolitos y se calcula que entre el 30 y el 90% de los antibióticos consumidos no son metabolizados y se excretan en su forma original (Lei et al., 2023). En el caso de los fármacos utilizados para la medicina veterinaria, cuando los desechos animales se pulverizan sobre los campos agrícolas para fertilizarlos, estas sustancias son liberadas al medio ambiente (Tayo et al., 2018).

Aunque se detectan en concentraciones bajas, la intrusión constante de estos productos farmacéuticos en el medio ambiente tiene efectos ecológicos nocivos y se ha relacionado con la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos que propagan genes de resistencia antibiótica (Gonzalez-Gil et al., 2021). Además, estos compuestos pueden provocar cambios fisiológicos, persistentes o reversibles, en organismos acuáticos no diana (Antiñolo Bermúdez et al., 2023; Palma et al., 2020). Un ejemplo de la absorción por sedimentos y organismos vivos en aguas contaminadas por CCE se da en el lago Baiyangdian (China) donde se detectaron quinolonas en sedimentos y plantas acuáticas. Las quinolonas y macrólidos se encuentran a menudo en animales y aves acuáticas (Li

et al., 2012). También se cree que muchos de estos compuestos imitan a las hormonas naturales de los organismos y se consideran como sustancias químicas disruptoras endocrinas (Tayo et al., 2018). Debido a la eliminación incompleta de estos contaminantes en las EDAR convencionales, es necesario establecer medidas para reducir el vertido de estas sustancias al medio ambiente (Verlicchi et al., 2023). Además, la presencia de estos compuestos en el medio natural es un problema global y no solo se limita a una sola región, ya que han sido detectados en aguas de todo el mundo. En América del Sur, el río Biobío (Chile) cuenta con asentamientos de población que, por sus actividades económicas, como la agricultura o la silvicultura, incorporan al medio acuático compuestos de preocupación emergente, como productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y pesticidas (Rozas et al., 2016). La presencia de 28 antibióticos se detectó en seis ríos y una cuenca de almacenamiento de agua potable en las cuencas del sudeste de Queensland (Australia) (Watkinson et al., 2009). En el río Someș (Transilvania, Rumania), se detectaron compuestos que incluyen fragancias de almizcle, productos farmacéuticos, metabolitos y productos intermedios (Moldovan, 2006). Un análisis del río Ebro (España) reveló la presencia de 31 productos farmacéuticos. Estos compuestos se detectaron en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), encontrándose las mayores concentraciones en los efluentes de la EDAR de Zaragoza (da Silva et al., 2011). También se detectó la presencia de 20 productos farmacéuticos y metabolitos ilícitos y terapéuticos en aguas superficiales influenciadas por la descarga de EDAR y en efluentes de aguas residuales en Nebraska (EE.UU.) (Bartelt-Hunt et al., 2009). En el río Perla (China), se detectaron ocho tipos de antibióticos en el agua (Xu et al., 2007). También se descubrió mediante los análisis de laboratorio que los antibióticos se distribuían ampliamente en el lago Baiyangdian (China) (Li et al., 2012). En ríos y lagos de la zona agrícola del noreste de Dinamarca, se identificaron y cuantificaron en las aguas superficiales 17 contaminantes emergentes (diclofenaco, MCPA, cafeína y TCEPT fueron los más abundantes) (incluidos

pesticidas, productos de cuidado personal (PCP), productos farmacéuticos, plastificantes, y retardantes de fuego) (Matamoros et al., 2012). En los afluentes del río Delaware (Pensilvania, EE.UU.) se encontró en altas concentraciones triclosán, ampliamente utilizado como antiséptico, lo que resultó ser un compuesto de alto riesgo para la vida acuática. En este río también se encontró difenhidramina (antibiótico) cuyo efecto es similar al triclosán (Vilimanovic et al., 2020). El ibuprofeno se ha detectado no solo en aguas residuales (Li et al., 2020), sino en sedimentos fluviales junto con sus metabolitos 2-hidroxi ibuprofeno y carboxi ibuprofeno (Li et al., 2014; Quintana et al., 2005). En un estudio europeo en el que se detectaron 477 productos farmacéuticos y 66 metabolitos, se encontró diclofenaco e ibuprofeno, así como sus metabolitos 4-acetamidoantipirina y 4-formilaminoantipirina en 28 estados europeos (Zhou et al., 2019). El diclofenaco y su metabolito 4-hidroxi diclofenaco también se detectaron en sedimentos fluviales (Toński et al., 2019), así como 5-hidroxiciclofenaco y su metabolito p-benzoquinona imina (Li et al., 2014).

El bisfenol A (2,2-(4,4-dihidroxidifenil)propano) es un compuesto disruptor endocrino (EDC) que puede alterar el funcionamiento del sistema endocrino, con efectos adversos tanto para los seres humanos como para el medio ambiente. Entre todos los EDC, el bisfenol A tiene efectos más perjudiciales que otros (Omoike et al., 2013). Puede provocar disfunciones sexuales, actuar como agente cancerígeno, afectar a las funciones neuroendocrinas y aumentar el riesgo de ciertas enfermedades, como la diabetes (Furuya et al., 2006; Takayanagi et al., 2006).

La carbamazepina es un fármaco antiepiléptico. Su consumo es de unas 1000 toneladas anuales en el mundo (Yu et al., 2022) y se puede encontrar en una gran cantidad de sistemas de agua (Yuan et al., 2019). Entre sus efectos secundarios, se ha demostrado que la exposición a la carbamazepina tiene efectos negativos tanto

en el sistema nervioso central como en el digestivo, así como en el desarrollo de células sanguíneas y embrionarias (Duan et al., 2019).

La ciprofloxacina es un antibiótico eficaz en el tratamiento de algunos tipos de enfermedades causadas por bacilos, algunos tipos de bacterias grampositivas y enterobacterias. Se ha detectado en concentraciones más altas que otros antibióticos debido a su alta estabilidad contra la degradación debido a la presencia de un ion flúor en su estructura (Wu et al., 2013). Su propagación en el medio ambiente puede causar resistencia a los antibióticos, lo que resulta una amenaza potencial a largo plazo para los humanos (Malakootian et al., 2019).

La eritromicina (CAS 114-07-8) es un antibiótico genérico y económico de la familia de los macrólidos que inhibe la síntesis de proteínas bacterianas. Se utiliza como alternativa a la penicilina para el tratamiento de infecciones causadas por organismos sensibles al compuesto (Vardanyan and Hruby, 2006). Las moléculas de eritromicina son resistentes al medio ambiente debido a la estructura de su anillo aromático, impidiendo su degradación o eliminación. En la actualidad, la presencia de eritromicina en el agua y las aguas residuales está por encima del nivel estándar (Gholamiyan et al., 2020; Kovalakova et al., 2020). La efectividad de la eliminación de eritromicina en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales es del 65,6% (Ping et al., 2022).

El ibuprofeno (CAS 15687-27-1) es un fármaco antiinflamatorio con una producción mundial anual estimada en miles de toneladas; ha sido identificado en aguas superficiales y residuales (ng L^{-1}), probablemente debido a su estabilidad respecto a la biodegradación y fotólisis, asociada a su hidrofobicidad y baja solubilidad en agua (21 mg L^{-1}) (Vieira et al., 2021).

El diclofenaco (CAS 15307-79-6) es uno de los productos farmacéuticos detectados con más frecuencia en el medio acuático. Es un compuesto no esteroideo y antiinflamatorio, ampliamente utilizado como antirreumático, analgésico y antiartrítico (Chong et al., 2017).

Estos contaminantes no solo no son eliminados completamente después de ser sometidos a diferentes procesos de depuración, sino que los lodos producidos en las EDAR también se pueden acumular estos contaminantes (Cela-Dablanca et al., 2022). En los tratamientos primarios, mientras que algunos productos farmacéuticos permanecen en el agua, otros pueden eliminarse por adsorción, como, por ejemplo, el naproxeno, el ibuprofeno, la iopromida y el sulfametoxazol (Carballa et al., 2004; Rivera-Utrilla et al., 2013). Los antibióticos y antiinflamatorios se eliminan en tratamientos biológicos posteriores en un 30-75% (Antiñolo Bermúdez et al., 2021). En el tratamiento secundario, la eficiencia media de eliminación de compuestos antiinflamatorios de uso muy extendido, como el ibuprofeno y diclofenaco, es del 50-94% y del 65-41%, respectivamente (Adeleye et al., 2022). Algunos de los fármacos más estudiados y su clasificación se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de fármacos emergentes más estudiados (modificada de Tayo et al., 2018).

Compuesto farmacéutico	Uso	Ejemplos (Tayo et al., 2018)
Antibióticos	Actividad antibacteriana. Uso humano y veterinario.	Amoxicilina, ampicilina, cefaclor, cefalexina, ciprofloxacina, clortetraciclina, claritromicina, difloxacina, doxiciclina, enoxacina, eritromicina, lincomicina, levofloxacino, metromidazol, mecillinam, ofloxacina, oxitetraciclina, penicilina, sulfametoxazol, sulfadiazin, sulfametoazol, sulfatiazol, sulfapiridina, tetraciclina, trimetoprim, tilosina...
Analgésicos y antiinflamatorios	Alivio del dolor y reducción de la inflamación	Ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol, paracetamol, ácido acetilsalicílico, fenoprofeno, indometacina, naproxeno, nimesulida, ácido mefenámico, fluoxetina, ketoprofeno, fenazona...

Tabla 1. Clasificación de fármacos emergentes más estudiados (modificada de Tayo et al., 2018). (Continuación).

Compuesto farmacéutico	Uso	Ejemplos (Tayo et al., 2018)
Antidepresivos y anticonvulsivos	Alivio de los síntomas mentales y tratamiento de las crisis epilépticas	Diazepam, carbamazepina, doxepina, imipramina, amitriptilina, primidona, salbutamol, meprobamato, fluxetina, oxazepam, gabapentina, fenobarbital, tioridazina, dilantina...
Reguladores lipídicos	Regulación del colesterol y los triglicéridos en sangre	Ácido clofíbrico, clofibrato, benzafibrato, ácido fenofíbrico, etofibrato, gemfibrozilo, simvastatina, furosemida, Bendroflumetiazida...
β -bloqueantes	Reducción de la presión arterial	Atenolol, metoprolol, propranolol, sotalol, timolol...
Contrastes en radiografías	Contraste diagnóstico (visibilidad de los órganos)	Iopromida, iopamidol, diatrizoato...
Estrógenos, progestágenos, andrógenos, glucocorticoides, fitoestrógenos y hormonas	Regulación del desarrollo sexual femenino/masculino, mantenimiento de la preñez, fomento del crecimiento en animales de producción de carne, control de la función inmunitaria, tratamiento del cáncer de mama, linfomas y leucemias.	17 β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol, dietilestilbestrol (DES), 17- α -etinilestradiol, mestranol, zerranol, acetato de trembolona, acetato de melengestrol, tamoxifeno, testosterona, fitosteroles, sesquiterpenos, androstenediona, beclometasona, progesterona, noretindrona...

Lo que preocupa de los productos farmacéuticos es su toxicidad crónica y no tanto sus efectos tóxicos agudos. En general, los productos farmacéuticos son compuestos biológicamente activos que no son fácilmente biodegradables. La evolución y la propagación de la resistencia a los antimicrobianos han sido reconocidos como uno de los principales retos sanitarios mundiales del siglo XXI por los principales organismos reguladores, económicos y políticos, como la Comisión Europea, las Naciones Unidas (ONU) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), y se recomienda la vigilancia de los puntos críticos mediante un

seguimiento intensivo, incluidas las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, con el fin de reducir su propagación (Michael et al., 2020).

Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales eficientes, ambiental y económicamente viables para la eliminación de CCE es necesario para reducir los factores de riesgo para la salud humana y los ecosistemas (Coccia and Bontempi, 2023).

1.3 LEGISLACIÓN EUROPEA DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES. LISTA DE SEGUIMIENTO

El agua es el recurso esencial para la vida, y por eso es uno de los recursos más amenazados del planeta. Los acuíferos y reservas de agua se ven constantemente afectados por la sobreexplotación y la contaminación asociadas a las actividades humanas. Según las Naciones Unidas, se espera una escasez global de recursos de agua potable de alrededor del 40% para 2030 (Connor, 2015). Por este motivo, los gobiernos de todo el mundo han definido criterios al respecto y están controlando y legislando frente a este problema.

La Unión Europea (UE), al igual que la mayoría de los gobiernos a nivel global, centra sus esfuerzos en conseguir una buena calidad de sus recursos. A través de su lista de observación de la Directiva 2008/105/CE, la cual incluye compuestos farmacéuticos emergentes como antiinflamatorios y antibióticos, entre otros, hace un seguimiento de estas sustancias, las cuales no siguen en la actualidad una legislación de eliminación. Sin embargo, se ha estudiado y demostrado que están presentes en ríos, lagos, acuíferos y entornos naturales y, por lo tanto, pueden suponer un cierto riesgo a largo plazo siendo el estudio de su eliminación esencial para evitar su entrada en los ecosistemas. Además, estos compuestos no solo entran en su forma original, sino que también sus productos de transformación y los metabolitos pueden entrar en el medio acuático y llegar finalmente al agua potable

si los CCE no se eliminan durante el tratamiento de las aguas residuales (Kümmerer, 2009).

La lista de observación de la UE de la Directiva 2008/105/CE es actualizada cada 24 meses mediante la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea. Estas modificaciones se realizan teniendo en cuenta varios criterios, entre los que se encuentran los programas de investigación en vigor y la caracterización y resultados obtenidos por los estados miembros de la UE de sus demarcaciones hidrográficas. Cada estado miembro selecciona una estación de control representativa, y la frecuencia del control no será inferior a una vez al año. En el caso de España, la Dirección General del Agua coordina el seguimiento de cada sustancia de la Lista de observación. Para la selección de las estaciones de seguimiento se tiene en cuenta las modalidades de uso de las sustancias y su posible presencia, repartiendo las estaciones en zonas agrícolas, ganaderas y urbanas de las distintas demarcaciones hidrográficas. Según la ubicación de la estación y el riesgo potencial que tiene a ser contaminada, serán realizados controles con mayor o menor frecuencia. Los datos obtenidos de control biológico y las clasificaciones de sus sistemas de seguimiento deberán ser comunicados y comparados mediante una red de intercalibración con los Estados miembros. Esta red garantiza que los datos sean comparables entre sí pese a las diferencias que existen entre los Estados, habiéndose publicado en la Decisión 2013/480/CE de la Comisión los valores de las clasificaciones de los sistemas de seguimiento de los Estados miembros a raíz del ejercicio de intercalibración.

Además, en 2005, la Comisión Europea financió el proyecto NORMAN. La red NORMAN potencia el intercambio de información sobre sustancias emergentes en el medio ambiente y fomenta la validación y armonización de métodos de medición y herramientas de seguimiento comunes, de modo que puedan satisfacerse mejor los requisitos de los evaluadores y gestores de riesgos. En concreto, pretende fomentar y aprovechar las sinergias entre equipos de

investigación de distintos países en el campo de las sustancias emergentes. Esta red incluye a las autoridades competentes, laboratorios de referencia, centros de investigación y académicos, partes interesadas de la industria, instituciones gubernamentales y organismos de normalización. La misión de la red NORMAN es mejorar el intercambio de información y la recogida de datos sobre sustancias medioambientales, fomentar la validación y armonización de métodos de medición y herramientas de seguimiento comunes para responder mejor a las demandas de los evaluadores de riesgos y garantizar el mantenimiento y desarrollo de los conocimientos sobre contaminantes emergentes mediante el fomento de proyectos coordinados e interdisciplinarios de investigación orientada a la resolución de problemas y la transferencia de conocimientos para responder a las necesidades identificadas (NORMAN, 2023).

Todo ello sumado a los cambios climáticos experimentados en los últimos años hace que las sociedades se enfrenten al desafío de gestionar sus recursos, especialmente el agua. En cuanto a los efectos negativos del uso insostenible de los recursos naturales por parte de la sociedad, es fundamental reducir el consumo y la dependencia de recursos no renovables (Duque-Acevedo et al., 2020). En este contexto surge la economía circular como una solución basada en la idea de reducir los residuos y alargar la vida útil de los recursos, centrándose en la eficiencia y reduciendo el consumo de materias primas y la contaminación ambiental (Lehmann et al., 2022). En el contexto del tratamiento de agua residual, una forma de aplicar la economía circular sería empleando el agua regenerada para su uso en otros sectores, como por ejemplo el de la agricultura usándola para riego. A nivel europeo, los requisitos mínimos de calidad que deben cumplir las aguas regeneradas para riego agrícola son establecidos en la Directiva 91/271/CEE y el Reglamento (UE) 2020/741 sobre requisitos mínimos para la reutilización del agua. Esta legislación considera que un agua está regenerada cuando se cumplen los requisitos establecidos en su Anexo I.

1.3.1 Legislación nacional de reutilización de agua

Durante este siglo se ha visto un cambio climático que hace esencial un uso eficiente y sostenible de los recursos hídricos en la agricultura (Aznar-Sánchez et al., 2021). En el caso de la Unión Europea, la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE obliga a los estados miembros a conservar y proteger los ecosistemas acuáticos mediante su uso sostenible. Sin embargo, para los países del sur de la Unión Europea, como España, este objetivo resulta más complicado por sus características climáticas que originan periodos prolongados de sequía. Por tanto, es necesaria una legislación que establezca unos estándares de calidad adecuados para la reutilización de las aguas residuales, una vez tratadas, tal y como establece la Directiva 91/271/CEE, de modo que puedan ser reutilizadas cuando proceda. Además, la Unión Europea ha implementado el Reglamento (UE) 2020/741, sobre requisitos mínimos para la reutilización del agua, legislación complementaria a la legislación existente en los diferentes estados miembros. En el caso de España, El Real Decreto 1620/2007 establece el régimen jurídico para la reutilización de aguas depuradas y su Anexo IA establece los criterios de calidad para la reutilización de aguas, dividiéndolos en cinco calidades que incluyen desde los parámetros más restrictivos a los menos restrictivos.

En las EDAR también se producen otros residuos que han de ser tratados, como los producidos en la línea de fangos. La Directiva Marco de Residuos (UE) 850/2018 del Parlamento Europeo pone el foco en gestionar, reducir y garantizar una valorización efectiva de residuos económicamente valiosos. La Directiva 86/278/CEE tiene por objeto regular la utilización de los fangos de depuradora en la agricultura. La ley nacional actual vigente 7/2022 del 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular tiene por objeto sentar las bases de la economía circular gracias a una legislación básica de los residuos, contribuyendo a la protección del medio natural y luchando contra el cambio climático.

A nivel autonómico, en Andalucía está vigente el Decreto 131/2021, de 6 de abril. Plan integral de Residuos de Andalucía. Hacia una Economía Circular en el Horizonte 2030. Este decreto pretende mantener los recursos el máximo tiempo posible dentro de la economía circular y que la producción de residuos sea mínima.

1.4 LEGISLACIÓN INTERNACIONAL

En el caso de EE. UU., la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) publica una Lista de Candidatos a Contaminantes (LCC) cada cinco años, siendo la última publicada en 2022. La EPA tiene una lista de 66 compuestos contaminantes químicos, 3 grupos de químicos y 12 contaminantes microbianos que se sabe o anticipan que están o estarán presentes en los sistemas públicos de abastecimiento de agua. Al igual que en el caso de la UE, dentro de este ámbito cada estado miembro, adapta esta política a su territorio. Un ejemplo de ello se da en California, donde la Junta Estatal de Control de Recursos Hídricos cuenta con una Política de Agua Reciclada en la que los asesores científicos proporcionan orientación sobre cómo controlar los CCE para su priorización en la legislación (Naidu et al., 2016).

En el caso de Japón, su Ministerio de Sanidad centra sus esfuerzos en evaluar el riesgo ambiental que suponen los productos farmacéuticos, y con ello se aprueba o deniega su comercialización. Algo similar ocurre en Australia, donde se basan en pruebas fisicoquímicas estándar para determinar la biodegradabilidad de los compuestos, sin seguir una lista específica que sea vigilada o regulada. En Canadá se contempla también la regulación del acceso a los productos químicos tóxicos como los productos farmacéuticos en su Ley Canadiense de Protección del Medio Ambiente, así como en Suiza en su Ordenanza de Protección de las Aguas. En China, el Ministerio de Protección Medioambiental establece un plan para el control y la prevención de los riesgos medioambientales de las sustancias químicas, incluidos los productos farmacéuticos. Este plan se puso en marcha en 2013 (Bu et al., 2013).

1.5 PROCESOS DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

1.5.1 Procesos Biológicos

1.5.1.1 Procesos aeróbicos: biorreactores de membrana

El proceso de depuración más utilizado para el tratamiento de las aguas residuales a nivel mundial en la actualidad son los fangos activos, pero, pese a que se han mejorado constantemente para tratar cargas cada vez mayores y mejorar los efluentes obtenidos, presentan problemas de separación de lodos y su control, se ven afectados por contaminantes emergentes (incluidos microplásticos) y necesitan una gran cantidad de espacio para su instalación (Gray, 2023). El sistema de fangos activos se basa en obtener una comunidad de microorganismos, denominada biomasa, que se encuentra localizada en el biorreactor de la EDAR y que es alimentada por agua residual previamente tratada en desbaste y decantación primaria. Esta biomasa posteriormente vuelve a ser decantada (decantación secundaria) y se separa en dos fases, la superior que es el agua de salida del proceso y la inferior que es fango concentrado. Una parte de este se recircula para mantener una concentración constante de microorganismos en el biorreactor y la otra parte es purgada del sistema y llevada a la línea de fangos. En esta línea, el fango será digerido y tratado según se requiera. Una mejora del proceso convencional de fangos activos consiste en sustituir el proceso de decantación secundaria por membranas con diferentes tamaños de poro según requerimientos (micro/ultra/nanofiltración). A esto se le conoce como biorreactores de membrana (MBR), los cuales han mejorado la confiabilidad del proceso de fangos activos y la calidad del efluente gracias a un proceso de filtración físico.

Los MBR se están estudiando con resultados muy prometedores obteniéndose efluentes de alta calidad (Bermúdez et al., 2022; Bonetta et al., 2022). Estos biorreactores, utilizados habitualmente para filtrar patógenos, tienen un gran potencial para reducir los CCE orgánicos y microbianos (Verlicchi et al., 2023). Esta tecnología, que, como se ha comentado, consiste en combinar el tratamiento

biológico con la filtración por membrana para producir un efluente clarificado y en gran medida desinfectado, se está implementando en cada vez más países (Judd, 2016). Además de la alta calidad del efluente obtenido, también presenta otras ventajas frente a los procesos convencionales de depuración, como la necesidad de un espacio menor para su instalación, la producción de una menor cantidad de fango y la reducción de mantenimiento y mano de obra necesarios, entre otros (Yang et al., 2006). Sin embargo, presentan como desventaja el ensuciamiento de las membranas, el cual provoca que disminuya su permeabilidad y necesiten una limpieza química/orgánica de regeneración cada cierto tiempo. Asimismo, necesitan un alto costo de energía para mantener los ciclos de funcionamiento de las membranas, así como una aireación constante en el MBR mediante soplantes. Sin embargo, a pesar de los problemas de ensuciamiento de las membranas y los altos costos energéticos, se presenta como una tecnología con eficiencias de eliminación de contaminantes alrededor del 100% en algunos casos, debido al mayor tiempo de retención de celular, lo cual facilita la degradación microbiana y la retención física de las moléculas de un tamaño mayor que el de los poros de la membrana utilizada (Kundan et al., 2022). Entre los contaminantes frente a los que es eficaz, no sólo se contemplan los compuestos contaminantes emergentes, sino que esta tecnología también puede aplicarse a diversos contaminantes insolubles (como aceites) y solubles (como metales pesados) (Zhang et al., 2021a). Para este tipo de contaminantes (como el aceite o el petróleo) más específicos de las aguas residuales industriales y urbanas, se están desarrollando membranas nanofibras con capacidad de autolimpieza inducida por luz visible y con propiedades como alta porosidad, super humectabilidad y baja adherencia del aceite (Zhang et al., 2021b). También se están desarrollando nuevos tipos de membranas de hidrogel compuesto de quitosano (CS) y nanohidrotalcita (LDH) en un hidrogel de alcohol polivinílico (PVA) (denominadas PVA-CS-LDHS) para la separación de agua y aceite y la eliminación de cationes metálicos (Chen et al., 2023).

1.5.1.2 Cinética de la biomasa heterótrofa

Conocer el comportamiento cinético de los microorganismos presentes en la biomasa heterótrofa de los biorreactores frente a cierto tipo de contaminantes puede permitir la creación de planes específicos frente a picos de contaminación ya sean estacionales, por vertidos ocasionales o por eventos climatológicos adversos. La cinética se obtiene a partir de ensayos respirométricos de fango activo previamente acondicionado. Estos ensayos consisten en dos partes bien diferenciadas. La primera de ellas mide la tasa de consumo dinámico de oxígeno de los microorganismos aeróbicos mientras degradan un sustrato añadido que es fácilmente degradable. Esto permite valorar la actividad del fango activo evaluando su rendimiento respiratorio. La segunda parte mide la tasa de consumo de oxígeno cuando se le priva al sistema de este y cómo la concentración de oxígeno disuelto decae en el sistema hasta llegar a cero (Leyva-Díaz et al., 2013). A partir de los datos arrojados de la respirometría, los resultados son tratados y, mediante el modelo de Monod, es posible calcular las constantes cinéticas del fango activo. Este modelo de crecimiento microbiano describe el crecimiento celular de la biomasa a partir de un sustrato limitante añadido.

Por lo tanto, el conocimiento de la cinética de la biomasa heterótrofa presente en los reactores biológicos puede contribuir al conocimiento y control de los procesos biológicos que se dan en las plantas de tratamiento de agua residual (Moya-Llamas et al., 2023).

1.5.1.3 Procesos anaeróbicos: Digestión anaeróbica

La estabilización del fango producido durante el tratamiento de las aguas residuales persigue eliminar el agua que contiene y estabilizarlo para evitar problemas de actividad microbiana no deseada, como putrefacción o fermentación. La digestión anaeróbica es un proceso biológico que se da en ausencia de oxígeno y en el que la materia orgánica del fango activo se descompone, dando lugar a fango digerido y biogás (Solera del Río et al., 2014).

La digestión anaeróbica es un proceso complejo en el cual participan varios conjuntos de microorganismos de forma conjunta o independiente y que presentan metabolismos diferentes. A continuación, en la Figura 1 se esquematizan las diferentes fases de la digestión anaeróbica (Solera del Río et al., 2014).

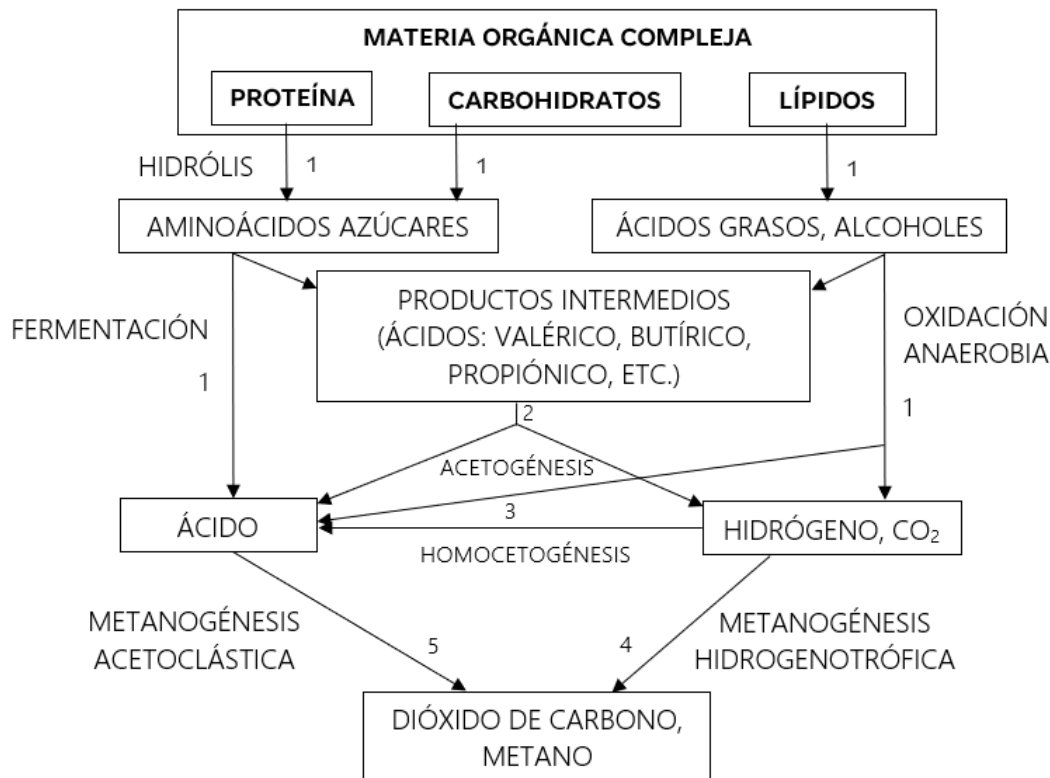


Figura 1. Poblaciones microbianas y fases de la digestión anaeróbica.

1: bacterias hidrolíticas; 2: bacterias acetogénicas; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: arqueas metanógenas hidrogenotróficas; 5: arqueas metanógenas acetoclásticas.

Este proceso de digestión del fango es muy prometedor ya que genera productos de alto valor como el metano (Ping et al., 2020). Además, se espera que la cantidad de lodos activos procedentes de EDAR aumente sustancialmente en los próximos años por la construcción a gran escala plantas de tratamiento de aguas residuales (Lu et al., 2023) por lo que el estudio y optimización de este proceso es de especial interés.

1.5.1.4 Aprovechamiento de recursos producidos durante la depuración de aguas residuales.

Durante las distintas etapas del tratamiento de aguas residuales también se producen otros recursos, con posibilidad de ser utilizados para la producción de energía, como el biogás y los lodos bioestabilizados. Estos recursos se producen en la línea de fangos a partir del biogás formado durante la digestión anaeróbica. El biogás, que es bioenergía producida a partir de biomasa, tiene varias ventajas sobre otras formas de energía renovable, de ahí la necesidad de adoptar la tecnología de sistemas biogás (Asai et al., 2019). Aunque es importante tener en cuenta otros aspectos, como la calidad del biogás y su origen, en general, el biogás se utiliza en motores de combustión interna en el campo de la generación de energía eléctrica y térmica (Martínez Patiño et al., 2017). Una vez que el biogás ha sido purificado a biometano, puede considerarse como un modelo de referencia para la bioeconomía circular que podría dar lugar al empleo y seguimiento de mejores prácticas sostenibles (Kardung et al., 2021; Qyyum et al., 2022).

En el caso de los lodos bioestabilizados, en función de la ubicación de la planta donde se generan, presentarán características específicas, dependiendo de varios factores, como la variabilidad estacional o la tecnología de tratamiento de la EDAR (Ahmad et al., 2017; Kacprzak et al., 2017). Según sus características, los lodos bioestabilizados se pueden reutilizar en la agricultura como fertilizante o acondicionador del suelo, aumentando así el rendimiento de los cultivos objetivo (Nguyen et al., 2022). También se pueden utilizar como fuente/recurso de energía y reemplazarían las materias primas que deben producirse a partir de fuentes no renovables para este fin, con considerables impactos ambientales asociados (Fijalkowski et al., 2017; Gherghel et al., 2019).

1.5.2 Procesos químicos

Dentro de la amplia gama de tratamientos químicos a los que puede ser sometida el agua residual para su tratamiento, esta investigación se centra en los procesos de oxidación avanzada como tratamiento terciario.

1.5.2.1 Procesos de oxidación avanzada

En la actualidad se está investigando la combinación de los MBR con tratamientos químicos terciarios como los procesos de oxidación avanzada (AOP). Este tratamiento terciario es capaz de oxidar rápidamente y descomponer por completo los contaminantes orgánicos (Gopalakrishnan et al., 2023). El desarrollo de los AOP los convierte en una opción prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contienen CCE (Ma et al., 2021a).

Los AOP se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales como una opción eficaz para la transformación de compuestos no biodegradables (Boczkaj and Fernandes, 2017). La mineralización completa a agua, compuestos inorgánicos y CO_2 , agua y compuestos orgánicos, o al menos su transformación en compuestos más inocuos, se puede lograr aplicando un tratamiento químico utilizando AOP (Poyatos et al., 2010). Existe una amplia gama de tratamientos de oxidación avanzada donde se utilizan diferentes reactivos con el objetivo de producir radicales $\text{OH}\cdot$, que son agentes oxidantes muy potentes. Los AOP se clasifican en homogéneos o heterogéneos. Los procesos homogéneos incluyen tanto procesos que utilizan energía y como aquellos que no. Esta clasificación se muestra en la Figura 2.

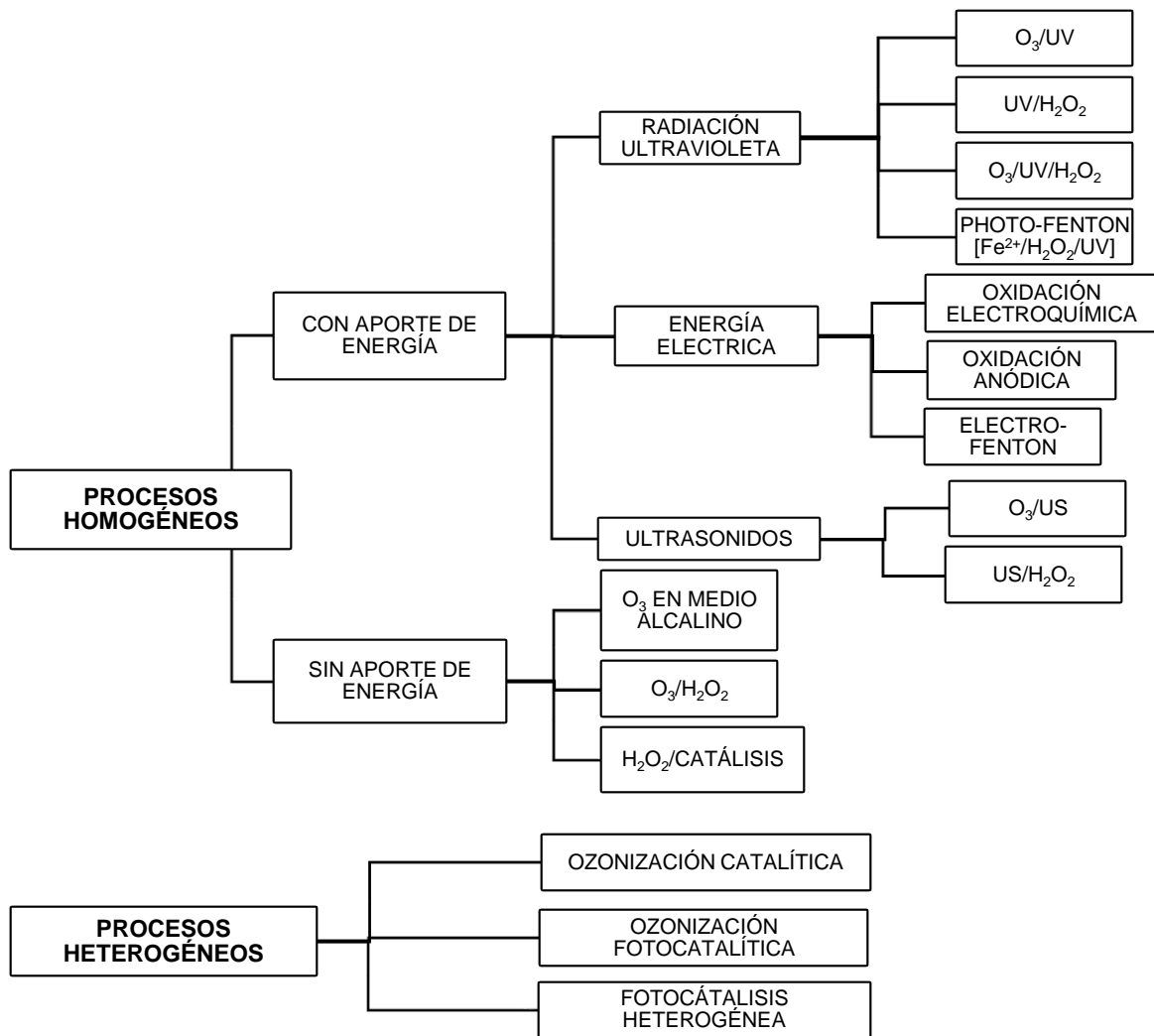


Figura 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Abreviaturas utilizadas: O_3 , ozonización; H_2O_2 , peróxido de hidrógeno; UV, radiación ultravioleta; US, energía por ultrasonidos; Fe^{2+} , ion ferroso. Modificado de (Antiñolo Bermúdez et al., 2021).

Los procesos homogéneos que utilizan energía y radiación ultravioleta utilizan sistemas de reactivos que incluyen reacciones de O_3 , H_2O_2 y foto-Fenton. Todos ellos producen radicales hidroxilo (OH^*) y se emplean normalmente para la degradación de compuestos cuyo rango de absorción UV está dentro del rango correspondiente del espectro (Poyatos et al., 2010; Rosenfeldt et al., 2007). Los procesos homogéneos que utilizan la energía de los ultrasonidos forman radicales hidroxilo debido a las condiciones extremas generadas por los ultrasonidos, que son capaces de romper las moléculas de agua. Estos procesos se

pueden combinar con otros AOP. Finalmente, los procesos homogéneos que utilizan energía tienen oxidación anódica, oxidación electroquímica y procesos electro-Fenton. Este tipo de procesos descomponen compuestos y moléculas para su degradación utilizando energía eléctrica. La transferencia de electrones se produce por la intervención de radicales hidroxilo (Poyatos et al., 2010).

Los procesos homogéneos que no utilizan energía son los procesos con peróxido de hidrógeno y catalizadores, la ozonización con peróxido de hidrógeno y la ozonización en medio alcalino. La diferencia entre el proceso de peróxido de hidrógeno y la catálisis con H_2O_2/UV se encuentra en el área de formación de radicales de OH^* , que es menor en el proceso que no utiliza energía (Antiñolo Bermúdez et al., 2021).

En los AOP heterogéneos, a menudo se utilizan catalizadores para producir la degradación de los compuestos contaminantes. En comparación con los procesos homogéneos, los catalizadores utilizados en procesos heterogéneos tienen la ventaja de poder separar el producto más fácilmente (Poyatos et al., 2010). Las reacciones producidas en los diferentes tipos de AOP se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2. Reacciones de los diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada.

Procesos de oxidación avanzada	Reacciones	Descripción	Ejemplos de contaminantes eliminados
O_3/UV	$H_2O + O_3 \xrightarrow{hv} 2OH^* + O_2$ $2OH^* \rightarrow H_2O_2$	La fotólisis del ozono produce la formación de radicales hidroxilo (Poyatos et al., 2010)	Imidacloprid (Baghirzade et al., 2020)
H_2O_2/UV	$2OH^* \xrightarrow{hv} H_2O_2$	La formación de radicales hidroxilo se genera por fotólisis del H_2O_2 (Antiñolo Bermúdez et al., 2021)	Bacterias (<i>E.Coli</i> , <i>S.Enteritidis</i> y <i>E.Faecalis</i>) (Maniakova et al., 2021) Inactivación de una <i>E. Coli</i> multirresistente (Ferro et al., 2016)

Tabla 2. Reacciones de los diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada. (Continuación).

Procesos de oxidación avanzada	Reacciones	Descripción	Ejemplos de contaminantes eliminados
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	$2O_3 + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet + 3O_2$	Combinación de sistemas O ₃ /UV y H ₂ O ₂ /UV. El uso de H ₂ O ₂ acelera la descomposición del ozono y aumenta la generación de OH [•] (Antiñolo Bermúdez et al., 2021)	Tamoxifeno (Ferrando-Climent et al., 2017)
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	La reacción de Fenton es el proceso que se aplica con más frecuencia cuando es necesario eliminar compuestos recalcitrantes (Poyatos et al., 2010)	<i>E. Faecalis</i> (Bianco et al., 2017) Inactivación de una <i>E. Coli</i> multirresistente (Ferro et al., 2016)
O ₃ /US	$H_2O \xrightarrow{US} H^\bullet + OH^\bullet$ $O_3 \xrightarrow{US} O_2(g) + O(^3P)$ $O(^3P)(g) + H_2O \rightarrow 2OH^\bullet$ $O_3 + OH^\bullet \rightarrow O_2 + HO_2^\bullet$ $O_2 + H^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet$ $O_3 + HO_2^\bullet \rightarrow 2O_2 + OH^\bullet$ $OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O$ $HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	Los ultrasonidos se representan como ')))' (He et al., 2007)	7α -estradiol, 17β-estradiol, estrona, 17α-dihydroequilina, 17α-ethinyl estradiol, estriol y equilina (Andaluri and Suri, 2017)
H ₂ O ₂ /US	$H_2O_2 \xrightarrow{US} OH^\bullet + OH^\bullet$ $H_2O_2 + O_2 \xrightarrow{US} HO_2^\bullet + HO_2^\bullet$ $H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	La combinación de ultrasonidos y H ₂ O ₂ consigue la formación de radicales hidroxilo (Shemer and Narkis, 2005)	7α -estradiol, 17β-estradiol, estrona, 17α-dihydroequilina, 17α-ethinyl estradiol, estriol y equilina (Andaluri and Suri, 2017)

Tabla 2. Reacciones de los diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada. (Continuación).

Procesos de oxidación avanzada	Reacciones	Descripción	Ejemplos de contaminantes eliminados
Oxidación electroquímica	[Ánodo]	En este tipo de oxidación, el compuesto a degradar reacciona con los oxidantes generados electroquímicamente <i>in situ</i> (Amadelli et al., 2000)	Reactivo Orange 16, Reactivo Violet 4, Reactivo Red 228, and Reactivo Black 5 (da Costa Soares et al., 2020)
	$H_2O \rightarrow H^+ + (OH^*)_{ads} + e^-$		
	$(OH^*)_{ads} \rightarrow (O)_{ads} \text{ or } O_2 + H^+ + e^-$		
	$(O)_{ads} + O_2 \rightarrow O_3$		
	[Cátodo]		
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$		
Axidación anódica	$\text{Ánodo} + H_2O \rightarrow H^+ + \text{Ánodo}(OH^*) + e^-$	En este proceso, los compuestos orgánicos reaccionan directamente con radicales hidroxilo heterogéneos (OH^*), formados por la oxidación del agua en la superficie del ánodo con un alto sobrepotencial de oxígeno (Ghime and Ghosh, 2019)	Colorante azoico Acido Red 1 (Florenza et al., 2014)
Electro-Fenton	$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	El peróxido de hidrógeno se produce electroquímicamente mediante la reducción catódica del oxígeno disuelto en un electrodo de carbono (Peralta-Hernández et al., 2008)	Plaguicidas organoclorados no polares (Raschitor et al., 2019) Colorante azoico Direct yellow 9 (Kourdali et al., 2014)
Ozonización en medio alcalino	$O_3 + OH^- \rightarrow O_3^{\bullet-} + OH^*$ $O_3^{\bullet-} \rightarrow O_2 + O^{\bullet-}$ $O^{\bullet-} + H^+ \rightarrow OH^*$	La degradación del compuesto se produce por la acción del propio ozono, así como por los radicales generados en el medio alcalino (Alaton et al., 2002)	Bisphenol A, paraxantina (Dogruel et al., 2020)

Tabla 2. Reacciones de los diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada. (Continuación).

Procesos de oxidación avanzada	Reacciones	Descripción	Ejemplos de contaminantes eliminados
Ozonización con peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + 3\text{O}_2$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^\bullet$	El peróxido de hidrógeno en solución acuosa se disocia parcialmente en anión hidroperóxido que reacciona con el ozono (Momani, 2007)	Antibióticos de fluoroquinolona y claritromicina (Lou et al., 2017)
Peróxido de hidrógeno y catalizador	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	Este tipo de reacción es muy similar a los procesos foto-Fenton pero la tasa de formación de radicales OH^\bullet es menor (Poyatos et al., 2010)	Doxiciclina (catalizador CoFe_2O_4) (Hong et al., 2020)
Ozonización catalítica	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2$ $\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	En la ozonización catalítica, el catalizador más utilizado es el Fe^{2+} (Momani, 2007)	Naphthaleno (Aguilar et al., 2017)
Ozonización fotocatalítica: $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} h^+ + e^-$ $e^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^-$ $\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$ $\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet$	El dióxido de titanio (TiO_2) es el catalizador más eficaz de los utilizados en los AOP. El mecanismo básico es descrito por (Tanaka et al., 1996)	Diclofenaco (Aguinaco et al., 2012)
Fotocatálisis heterogenea: $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2(e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \text{OH}_{ad}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	En estos procesos, el dióxido de titanio se combina con peróxido de hidrógeno y radiación UV (García et al., 2007)	Inactivación de una <i>E. Coli</i> multirresistente (Ferro et al., 2016)

Hay que tener en cuenta al emplear estos métodos, que durante la oxidación de las aguas residuales urbanas se pueden formar productos de transformación de los antibióticos presentes, que pueden ser más potentes biológicamente, menos biodegradables o más tóxicos que los compuestos originales (Bletsou et al., 2015).

1.5.2.2 Eliminación de compuestos farmacéuticos con procesos de oxidación avanzada

Uno de los tipos de AOP más estudiados por los autores para el tratamiento de aguas residuales es el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. La fotólisis del peróxido de hidrógeno se produce bajo radiación ultravioleta y no depende del pH. Un sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ puede mineralizar totalmente cualquier compuesto orgánico, reduciéndolo a CO_2 y agua (Poyatos et al., 2010). Además, en este método se puede utilizar la luz solar en lugar de lámparas UV. Esto es muy interesante ya que en lugares donde hay muchas horas con luz solar, esta sería una aplicación de bajo coste. En el caso de los antibióticos, este proceso puede degradar compuestos como la ciprofloxacina, que es un compuesto que se observa en las aguas residuales. Michael et al. (2020) estudiaron la eliminación de ciprofloxacina mediante los procesos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz solar}$ comparándolos entre sí. El tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ fue capaz de eliminar la ciprofloxacina (90 min, $0,9 \text{ kJ L}^{-1}$), mientras que el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz solar}$ fue capaz de eliminar la ciprofloxacina en 60 min (8 kJ L^{-1}). Monteoliva-García et al. (2019) informaron de la eliminación de ciprofloxacina (concentraciones de 22,30 a $98,53 \mu\text{g L}^{-1}$) aplicando tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 25, 50 \text{ y } 100 \text{ mg L}^{-1}$), con eliminación total tras 20 minutos de tratamiento. Yuan et al. (2011) eliminaron completamente la ciprofloxacina aplicando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a partir de una concentración inicial de ciprofloxacina de $5 \mu\text{M}$ y utilizando una lámpara LP-Hg. Rosal et al. (2008) estudiaron la eliminación de ciprofloxacina utilizando AOP basados en O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en condiciones similares. Aunque las tasas de eliminación fueron muy buenas, del 98% y más del 93%, respectivamente, la eliminación de carbono orgánico total fue mucho más eficiente en el proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, obteniéndose más del 90% de eliminación frente al 15% en el otro proceso. Witte et al. (2009) obtuvieron un resultado muy similar de eliminación del carbono orgánico total del 95% aplicando AOP basados en O_3 . La mayoría de los tratamientos oscilan entre pH 7,5 y 8, lo cual es muy interesante y útil ya estos valores coinciden con el rango de pH detectado en las aguas residuales urbanas. Por lo tanto, en el caso de la ciprofloxacina, puede

aceptarse que puede eliminarse casi completamente de las aguas residuales mediante AOP, siendo la eliminación de carbono orgánico total más favorable con el tratamiento O_3/H_2O_2 .

Otro antibiótico de uso común es el sulfametoxazol, cuya eliminación fue estudiada por Michael et al. (2020) mediante tratamientos con H_2O_2/UV y H_2O_2/luz solar para determinar cuál era más eficaz. El tratamiento H_2O_2/UV fue capaz de eliminar el sulfametoxazol después de 90 min ($0,9 \text{ kJ L}^{-1}$), mientras que el proceso con H_2O_2/UV solamente eliminó el 46% después de 300 min y 42 kJ L^{-1} . Lekkerkerker-Teunissen et al. (2012) también estudiaron la eliminación del mismo antibiótico aplicando un tratamiento H_2O_2/UV , que consiguió eliminarlo en más de un 90% (con dosis de UV que oscilaron entre $300\text{-}700 \text{ mJ cm}^{-2}$). Yang et al. (2017) aplicaron el tratamiento H_2O_2/UV y consiguieron eliminar el sulfametoxazol al cabo de 60 min. Otros autores aplicaron AOP basados en O_3 para la eliminación de este antibiótico, obteniendo excelentes resultados de eliminación (99,9%) a partir de una alta concentración del mismo (30 mg L^{-1} , 22°C) (Kim et al., 2012). El rango de pH de los distintos tratamientos fue muy amplio, oscilando entre 2-10. Esto es útil ya que, aunque el agua puede ser tratada eficazmente a un pH natural, se conseguirían eliminaciones satisfactorias en caso de fluctuaciones temporales en la planta.

Para la eliminación de la amoxicilina, un antibiótico muy utilizado por su gran eficacia, se han estudiado diversos procesos de oxidación avanzada. Aplicando el tratamiento H_2O_2/UV , se consiguió irradiar el compuesto con una lámpara de baja presión a una intensidad de luz incidente de $8 \times 10^{-7} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y añadiendo una concentración de H_2O_2 de 0,4-10 mM se obtuvo una degradación del 99% en sólo 20 min (Jung et al., 2012). Sin embargo, en otro estudio (Elmolla and Chaudhuri, 2010) que se llevó a cabo un tratamiento TiO_2/UV , únicamente se registró un 20% de eliminación (UV 365 nm) y una gran dependencia del pH, alcanzándose la mayor degradación a pH 11. Estos autores también estudiaron la adición de H_2O_2 a pH 5 (ambiente) con una concentración de TiO_2 de 1 g/L, consiguiendo la degradación

completa de la amoxicilina en sólo 30 minutos de tratamiento de fotocatalisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$). El tratamiento de la amoxicilina con AOP basados en O_3 también proporcionó muy buenos resultados. A una concentración inicial de amoxicilina de $5,0 \times 10^{-4}$ M, con pH 5,5 (tampón) y un flujo de O_3 $1,6 \times 10^{-4}$ M, se eliminó el 90% (Torre et al., 2006). Por tanto, la amoxicilina es un compuesto que reacciona muy bien a los tratamientos de oxidación avanzada, consiguiendo muy buenos rendimientos de eliminación. En conclusión, la mayor degradación para este compuesto farmacéutico se produce a pH 11, lo que puede ser problemático; aunque también se consigue una elevada eliminación a pH 5, valor en el que se produce la mineralización del fármaco (hidroxilación del anillo fenólico).

Otro antibiótico importante es el metronidazol, que se utiliza para infecciones bacterianas que afectan a diversas partes del cuerpo (infecciones vaginales principalmente y otras, como del estómago, el hígado, la piel y el cerebro). Varios autores han estudiado su eliminación aplicando distintos tipos de AOP y comparándolos entre sí. Shemer et al. (2006) aplicaron el método $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ en cuatro condiciones operativas trabajando a dos concentraciones de oxidante y con dos lámparas UV de baja y media presión, obteniendo tasas de eliminación de entre el 58% y el 67% ($6,0 \mu\text{M}$ de metronidazol; $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$; 50 mg L^{-1} de H_2O_2). Estos autores también aplicaron el método $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ y obtuvieron un 94% de eliminación como mejor resultado, partiendo también de una concentración de $6,0 \mu\text{M}$ de metronidazol. Al compararlo con el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en las mismas condiciones de reacción el resultado máximo de eliminación fue del 76%. Estos resultados muestran diferencias significativas en el comportamiento en igualdad de condiciones, haciendo que el proceso avanzado de oxidación foto-Fenton sea el más efectivo frente a este compuesto. Rosal et al. (2008) estudiaron la eliminación de metronidazol mediante la tecnología del ozono, comparando AOP basados en O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ bajo las mismas condiciones, con las que obtuvieron porcentajes de eliminación del 91% (15% carbono orgánico total) y 92% (por encima del 90% carbono orgánico total), respectivamente, destacando el papel clave del H_2O_2 en la

eliminación de la toxicidad, al igual que otros antibióticos como la ciprofloxacina. Los rangos de pH estudiados son muy amplios, pero los datos parecen indicar que se consiguen mejores tasas de eliminación a valores de pH cada vez más ácidos en procesos UV/H₂O₂/Fe²⁺, mostrando este AOP una tasa de eliminación superior al 90%. En el caso de la lincomicina, Andreozzi et al. (2006) aplicaron diferentes tipos de AOP (UV/H₂O₂ y AOP basados en O₃). Los AOP basados en O₃ mostraron una eliminación total en 2 minutos de tratamiento y ninguna toxicidad en una hora de tratamiento. Con el tratamiento de H₂O₂/UV se obtuvieron porcentajes de eliminación del 80% en 3 minutos de tratamiento y sin generación de productos tóxicos. Witte et al. (2009) aplicando AOP basados en O₃ en la eliminación de levofloxacina obtuvieron una eliminación del 99,9 %.

También se ha estudiado la eliminación del fármaco antiepiléptico carbamazepina, presente en las aguas residuales, mediante el proceso avanzado de eliminación H₂O₂/UV. A bajas concentraciones de H₂O₂, la eliminación de carbamazepina no es adecuada a pesar del tratamiento UV con lámparas de media y baja presión (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012). Sin embargo, a concentraciones de H₂O₂ de 5 mg L⁻¹ y superiores, se consigue hasta un 99,7% de eliminación (Alharbi et al., 2017). Monteoliva-García et al. (2019) consiguieron a escala de laboratorio eliminaciones superiores al 80% hasta la eliminación completa en condiciones reales de planta (pH natural y agua residual real). Los resultados de los diferentes autores parecen indicar que trabajar con pH natural es suficiente, pero sin embargo la concentración inicial de H₂O₂ en el tratamiento es muy importante, ya que a bajas concentraciones de oxidante el flujo UV aplicado, aunque sea elevado, no es suficiente para alcanzar rendimientos óptimos de eliminación.

La eliminación de productos farmacéuticos hipolipemiantes (lipidreguladores) se ha estudiado ampliamente. Un ejemplo de este compuesto es el bezafibrato, tratando las aguas con AOP basados en O₃ se han obtenido eliminaciones del compuesto que van desde el 80 % (Ternes et al., 2002), 94 %

(eliminación del 15 % de carbono orgánico total) (Rosal et al., 2008) hasta alcanzar porcentajes superiores al 95 % (Huber et al., 2003). Otro compuesto de la misma naturaleza, el gemfibrozilo también obtuvo porcentajes de eliminación cercanos al 100%, pero con mejores rendimientos de eliminación de carbono orgánico total (>90%) cuando el proceso de ozono se combina con H_2O_2 , siendo el caso similar al de los antibióticos (Rosal et al., 2008). Este autor también aplicó dos tipos de AOP al naproxeno, comparándolos entre sí y obteniendo con el AOP basado en O_3 un porcentaje de eliminación del 93 % y aproximadamente un 15 % de carbono orgánico total, pero sin embargo aplicando O_3/H_2O_2 la eliminación fue muy similar obteniendo un 94 % y más de un 90 % de carbono orgánico total. Este mismo autor también realizó el estudio de otro antiinflamatorio, el ketoprofeno, y el comportamiento fue el mismo que en el caso del ibuprofeno y el naproxeno. Mediante AOP basados en O_3 fue capaz de degradar el ketoprofeno en un 69% y eliminar aproximadamente un 15 % de carbono orgánico total, aplicando O_3/H_2O_2 el rendimiento de eliminación fue del 70 %, muy similar al caso anterior, pero con una eliminación del 90 % de carbono orgánico total. Aunque el resultado de eliminación es efectivo, el tratamiento con O_3/H_2O_2 consigue eliminar un porcentaje mucho mayor del carbono orgánico total, lo que lo convierte en un tratamiento mucho más eficiente.

También se evaluó la degradación de metoprolol, un β -bloqueante comúnmente utilizado para enfermedades cardiovasculares, mediante el proceso UV/ H_2O_2 (lámpara LP, 254 nm). Los resultados indican que el metoprolol puede degradarse rápidamente y se ve afectado marginalmente por el cambio de pH, con una tasa de eliminación del 56,7% en 15 min. El tratamiento de degradación de metoprolol se ajustó a la cinética de pseudo-primer orden (Gao et al., 2020). El ácido clofibrico, un metabolito regulador de lípidos, fue degradado completamente sin generación de productos tóxicos en 2 min aplicando dos AOP diferentes (UV/ H_2O_2 , AOP basados en O_3) (Andreozzi et al., 2004).

Por lo tanto, tras el análisis y aplicación de los AOP existentes parece ser que son eficaces en la eliminación de compuestos contaminantes emergentes. A pesar de ser una tecnología eficiente, también presenta limitaciones propias en términos de aplicación práctica. Dos factores que limitan su aplicación de forma más amplia son las duras condiciones de reacción y los elevados costes de tratamiento (Ma et al., 2021b). Además, la degradación de los contaminantes orgánicos conduce a la formación de subproductos, que pueden ser más tóxicos que los contaminantes originales. Los AOP más estudiados son los basados en procesos fotocatalíticos, en los que generalmente no ha sido posible la mineralización completa de los contaminantes (Berberidou et al., 2017; Karaolia et al., 2018; Talwar et al., 2018). Otro aspecto que hay que considerar en la aplicación de esta avanzada tecnología es su coste económico, que es muy elevado. La tendencia es combinar procesos biológicos y fisicoquímicos para optimizar el coste global del proceso y que cada proceso sea selectivo con el contaminante. Para que estos procesos sean energéticamente más eficientes y promover su aplicación, se han desarrollado técnicas híbridas de AOP y procesos biológicos de tratamiento (Ibáñez et al., 2013).

La combinación de AOP como tratamiento terciario en las plantas de tratamiento de aguas residuales puede proporcionar mecanismos de biodegradación de compuestos contaminantes que no se eliminan en los procesos de depuración anteriores, evitando así su integración en el medio ambiente.

1.5.2.3 Procesos combinados MBR-AOP

La combinación de la tecnología de los MBR con AOP se presenta como un tratamiento mixto que podría reducir o eliminar por completo los CCE, así como mejorar la calidad del efluente de forma que pueda ser incluso reutilizado (Monteoliva-García et al., 2020). Este acoplamiento de los AOP como tratamiento terciario en las EDAR permite asegurar la desinfección completa del agua en ambos tratamientos de MBR-AOP como MBBR-MBR-AOP debido a la alta reactividad de los radicales que son generados por la luz UV (Formisano et al., 2016). Para eliminar

CCE de manera efectiva y minimizar los riesgos que pueden suponer para la salud, las técnicas de procesos combinados que incluyen filtración por membranas y procesos de oxidación avanzados se plantean como técnicas de control avanzadas (Krishnan et al., 2021).

Los procesos combinados de MBR-AOP muestran porcentajes de eliminación muy altos o incluso completos de fármacos como el ibuprofeno o la carbamazepina. Ouarda et al., (2018) trató agua hospitalaria sintética con 4 compuestos farmacéuticos. A los buenos rendimientos de eliminación que ya presentaba el MBR se le sumó el excelente funcionamiento del tratamiento posterior por AOP, llegando a obtener porcentajes de eliminación superiores al 97 % para todos los fármacos estudiados después de 40 minutos de tratamiento, destacando también una alta eliminación de DQO y de nutrientes como el nitrógeno.

2 OBJETIVOS

En la actualidad se ha demostrado que el uso en exceso por parte de la sociedad de fármacos y otras sustancias contaminantes emergentes está afectando al medio ambiente. La fabricación y consumo de estos sin el tratamiento apropiado de las aguas residuales urbanas e industriales es uno de los puntos negros que contribuyen a este problema, por lo que es necesario actuar y desarrollar tecnologías que depuren estos compuestos. Esta investigación busca dar solución a esta problemática y contribuir en el desarrollo de la tecnología de los biorreactores de membrana con procesos de oxidación avanzada, los cuales se postulan como una alternativa eficaz en la eliminación de este tipo de contaminantes, buscando su implementación como mejora de las técnicas actuales de depuración de aguas residuales. Para ello se han tratado aguas residuales urbanas reales.

Se han planteado los siguientes objetivos principales, que se enumeran a continuación, junto con los objetivos secundarios necesarios para la consecución de estos.

1. Estudio cinético de la biomasa heterótrofa con y sin presencia de distintos compuestos contaminantes en el biorreactor de membrana de la planta piloto que funciona a diferentes tiempos de retención hidráulico y a diferentes concentraciones de biomasa heterótrofa. Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:
 - Estudio del efecto de la adición de los compuestos bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina sobre la estabilidad de la biomasa heterótrofa realizando un estudio cinético con un choque farmacéutico efectuado en el laboratorio en ausencia y presencia de los compuestos citados, de forma individual o combinada.

- Estudio de la capacidad de degradación de materia orgánica a diferentes temperaturas, diferentes tiempos de retención hidráulico (12 y 18 horas) para dos fases de funcionamiento en las que se variará la concentración de fármacos añadida.
 - Estudio de los efectos producidos sobre la biomasa heterótrofa por los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina mediante un estudio cinético. Dicho estudio se realizará bajo el choque farmacéutico de los compuestos en ausencia y presencia de estos y de forma individual y combinada. Se realizará el estudio del efecto de tres concentraciones de dopajes crecientes de los distintos fármacos. La planta piloto funcionará en cuatro ciclos de operación en los que se estudiarán dos tiempos de retención hidráulico (6 y 12 horas) y dos concentraciones de licor mezcla.
2. Evaluación del efecto de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en un biorreactor de membrana que opera con un tiempo de retención hidráulico de 24 horas para determinar la capacidad adaptativa de la biomasa heterótrofa cuando se le suministra una concentración de fármacos en continuo. Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:
- Estudio de la eficiencia de eliminación de materia orgánica bajo dos concentraciones de los productos farmacéuticos adicionados en la alimentación de la planta piloto y evaluación de los posibles cambios que originen en la biomasa heterótrofa.
 - Estudio cinético para la evaluación de las constantes cinéticas y determinación de la capacidad adaptativa de la biomasa heterótrofa.
3. Evaluación de la capacidad de eliminación combinada de un biorreactor de membrana con un tratamiento terciario de oxidación avanzada en la línea de aguas. La planta piloto funcionará con cuatro ciclos de operación bajo dos tiempos de retención hidráulico (6 y 12 horas) y dos concentraciones de

licor mezcla. Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:

- Estudio del funcionamiento de la planta piloto a escala semitécnica que trabaja bajo dos tiempos de retención hidráulico (6 y 12 horas) y diferentes concentraciones de biomasa heterótrofa. La planta será dopada en continuo bajo tres concentraciones crecientes de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina.
 - Estudio cinético de la biomasa heterótrofa procedente del biorreactor de membrana. para estudiar la capacidad de adaptación de los microorganismos en condiciones reales frente a la presencia de los compuestos estudiados.
 - Estudio de la eficiencia del tratamiento terciario en la desinfección del efluente tratado frente a la eliminación de los fármacos presentes.
4. Estudio de la digestión anaeróbica de los fangos con compuestos de contaminación emergentes, evaluación de la capacidad de metabolización de dichos compuestos durante la digestión y trabajo combinado con procesos de oxidación avanzada en los sobrenadantes de la línea de fango (espesador y deshidratado). Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:
- Tratamiento del fango producido en exceso para su acondicionamiento previo a la digestión anaeróbica del mismo.
 - Digestión anaeróbica del fango controlando los parámetros de digestión y evaluando la capacidad en la eliminación de los fármacos que hayan quedado retenidos en él durante el desarrollo de los diferentes ciclos de operación.
 - Aplicación de procesos de oxidación avanzada en los sobrenadantes de salida del sistema de la línea de fangos.

- Evaluación de la eficiencia de eliminación de los compuestos de contaminación emergente en el tratamiento terciario en la desinfección del agua.
5. Aplicación de indicadores de economía circular en los recursos generados durante el tratamiento integral del agua residual urbana real. Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:
- Diseño de indicadores de economía circular para la línea de aguas y línea de fangos, identificación de los nutrientes tecnológicos.
 - Aplicación de los indicadores de economía circular diseñados.
 - Evaluación de los resultados obtenidos de la aplicación de dichos indicadores y estudio de la adecuación de la posible reutilización de dichos recursos en agricultura, según lo establecido por la legislación vigente.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS EXPERIMENTOS

Con el fin de facilitar el seguimiento de los cálculos realizados, en el siguiente diagrama de flujo (Figura 3) se presenta de manera visual y estructurada los experimentos realizados en el marco de esta investigación. Este diagrama proporciona una visión general facilitando la comprensión de la estructura y la relación entre las diversas fases de la experimentación.

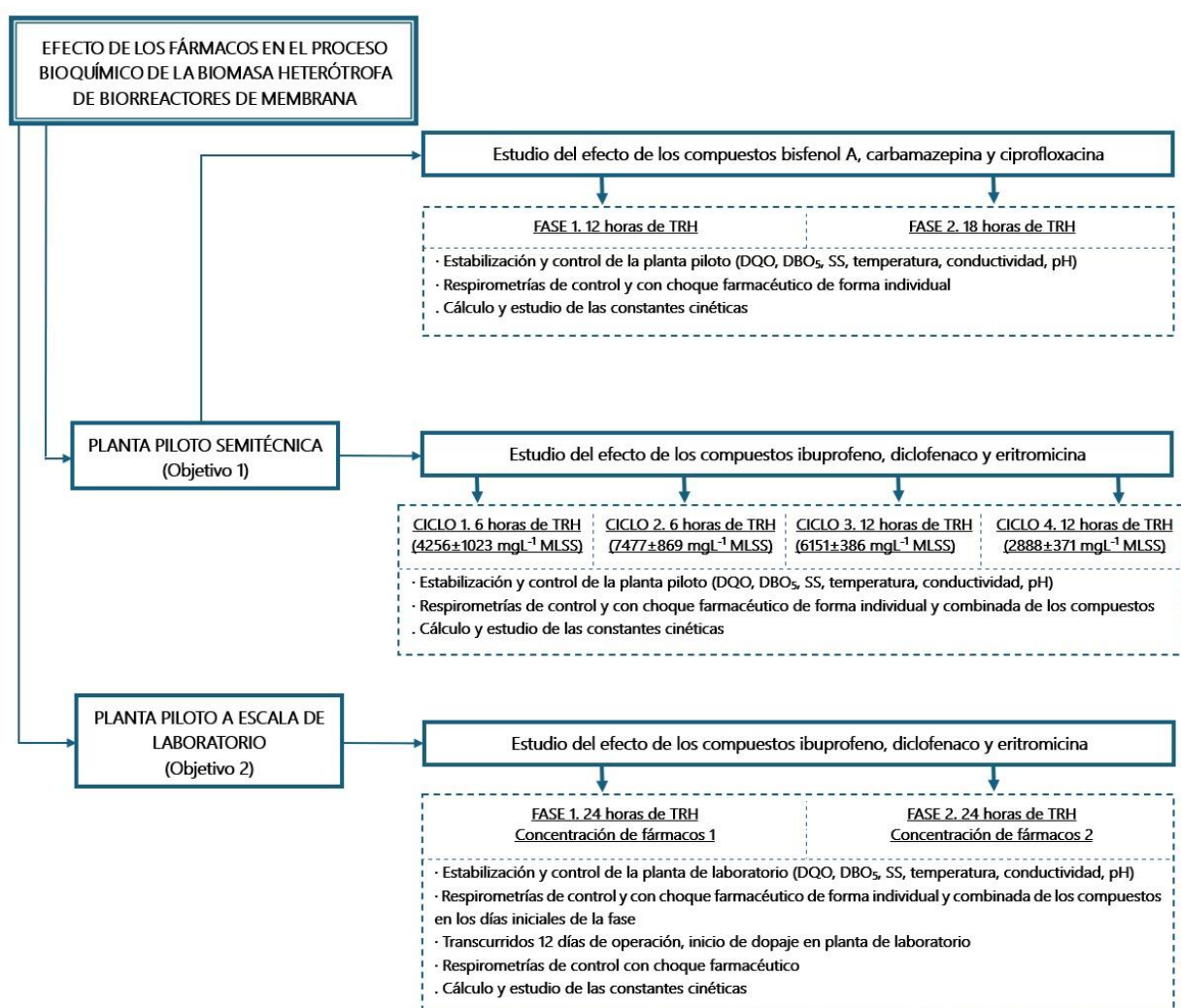


Figura 3. Diagrama de flujo de los experimentos realizados.

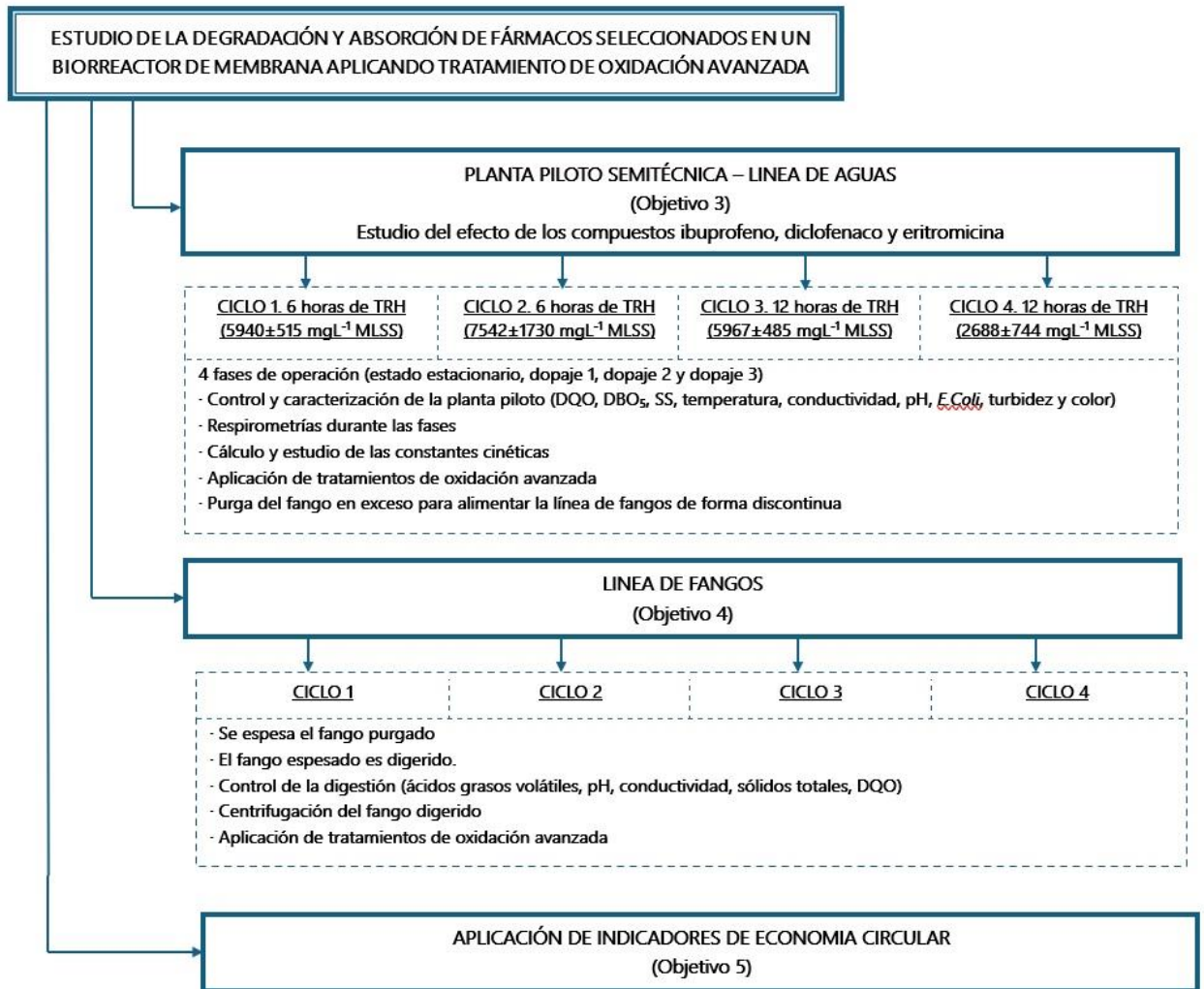


Figura 3. Diagrama de flujo de los experimentos realizados. (Continuación).

3.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS

3.2.1 Demanda Biológica de Oxígeno

La demanda biológica de oxígeno a los cinco días (DBO₅) se basa en la medida del oxígeno que necesitan los microorganismos para oxidar los compuestos orgánicos biodegradables de la muestra por vía biológica. El análisis de la DBO₅ se realizó de acuerdo con la norma UNE 77003:1989.

El ensayo siguió el método manométrico que consiste en introducir una cantidad conocida de muestra en una botella topacio, la cual es cerrada herméticamente con un tapón que mide la caída de presión que se produce en el

interior de la botella debido al consumo de oxígeno. Este ensayo dura 5 días con agitación continua y a 20°C. Las muestras analizadas por este método han sido el influente y efluente de la línea de aguas.

3.2.2 Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un análisis que, a partir de una reacción química, calcula la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica que se encuentra presente en la muestra analizada. Se oxida tanto la materia orgánica biodegradable como la que no lo es, logrando porcentajes de oxidación de la mayor parte de los compuestos orgánicos con un porcentaje que va desde el 95% hasta el 100%. El análisis de la DQO se realizó de acuerdo con la norma UNE 77004:2002.

Esta analítica consiste en una oxidación fuerte de la materia orgánica con dicromato potásico $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, en medio ácido fuerte de H_2SO_4 , en presencia de un catalizador de plata. La reacción química es llevada a cabo a 150°C durante 2 horas. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide en el espectrofotómetro su absorbancia con el equipo previamente calibrado con una curva patrón realizada en $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de DQO. Se utilizó el espectrofotómetro Thermo Helios Gamma 9423 UVG 1002E (Thermo Spectronic, Madrid, España) a una medida de 600 nm. Las muestras analizadas de la línea de agua por este método han sido el influente y efluente. Para la línea de fangos se realizó durante la fase de digestión al fango previamente diluido.

3.2.3 Sólidos en suspensión

La analítica de sólidos en suspensión (SS) se realizó a muestras de influente, efluente y reactor biológico de la línea de aguas de acuerdo con los métodos estándar (Metcalf et al., 2004). La determinación de sólidos en suspensión mide las partículas que contiene la muestra que tienen un tamaño superior a 0.45 μm . Se realiza pesando un filtro de fibra de vidrio donde posteriormente se filtra un volumen conocido de muestra a analizar. Las partículas retenidas en el filtro se

llevan a una estufa de desecación (103 - 105°C) durante al menos 1 hora. Transcurrido este tiempo se vuelve a pesar el filtro y el aumento de peso por diferencia de pesada se deberá a los sólidos en suspensión de la muestra. Posteriormente se introducen en una mufla para la calcinación de la muestra a 550°C durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se vuelve a pesar el filtro y por diferencia de pesada se obtiene el peso de los sólidos fijos inertes de la muestra.

3.2.4 Temperatura, pH y conductividad

La medición de estos parámetros se realizó a todas las muestras del proceso, tanto en la línea de aguas como en la línea de fangos. Las medidas de conductividad y temperatura se realizaron con un medidor Crison CM 35® (Barcelona, España). La medición del pH se realizó con un medidor Crison pH 25® (Barcelona, España). La determinación de estos parámetros es muy importante ya que, por ejemplo, el valor de pH es un parámetro de calidad de las aguas residuales y un indicador del estado de la digestión anaeróbica.

3.2.5 Turbidez y color

Las medidas de turbidez se realizaron según la norma UNE-EN ISO 7027-1:2016 a muestras del influente y del efluente del proceso. La turbidez del agua se debe a las partículas en suspensión presentes en ella, las cuales no permiten la transmisión de la luz a través de esta, absorbiéndose o dispersándose, y que da lugar a un aspecto turbio. Para su medición se utilizó el método nefelométrico midiendo la radiación difusa de la muestra de agua a partir de la concentración de una solución de formacina de la que se hacen diferentes disoluciones para realizar una curva patrón. Luego se miden las muestras a un valor de absorbancia de 650 nm, el valor obtenido se introduce en la recta patrón y se determina el valor de turbidez de las muestras en unidades nefelométricas (UNT) (Gómez Nieto and Hontoria García, 2003).

Las medidas de color se realizaron según el método B de UNE-EN ISO 7887:2012 a muestras del influente, del efluente, a los sobrenadantes de la fase de

espesado y a los sobrenadantes de la fase de centrifugado del fango una vez digerido. La analítica consiste en la medida de la absorbancia de las muestras en diferentes longitudes de onda (436 nm, 525 nm y 620 nm).

En ambos ensayos se utilizó un espectrofotómetro Thermo Helios Gamma 9423 UVG 1002E (Thermo Spectronic, Madrid, España).

3.2.6 Recuento de coliformes totales y fecales (*Escherichia coli*)

Se realizaron ensayos puntuales para *Escherichia coli* siguiendo el método de filtración por membrana descrito en el Manual Difco™, que consiste en una filtración por membrana de 0,45 µm de la muestra y posterior incubación en una estufa en placas petri con Endo Agar como medio de cultivo. Estos ensayos se aplicaron a las muestras de efluente.

3.2.7 Determinación de nitrógeno y fósforo

Además, se realizó la detección de nitrógeno y fósforo en las muestras de efluente en un cromatógrafo iónico con muestreador automático Metrohm ECO IC plus 919 IC y en un cromatógrafo iónico Metrohm Compact IC 761. El método analítico utilizado fue la cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo (A Monteoliva-García et al., 2019a).

3.2.8 Sólidos totales

Esta analítica de sólidos totales (ST) se efectuó a las muestras de fango durante su digestión en la línea de fangos. Para ello se pesa previamente un crisol de porcelana vacío y se le añade una muestra con un volumen conocido de fango. Se lleva a una estufa de desecación (103 - 105°C) para eliminar el agua contenida en la muestra y se vuelve a pesar el crisol. Mediante diferencia de peso se puede conocer la concentración de sólidos totales en la muestra. Posteriormente, se lleva a una mufla para la calcinación de la muestra a 550°C durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo se vuelve a pesar el crisol y por diferencia de pesada se

obtiene la concentración de sólidos fijos en la muestra. La diferencia entre sólidos totales y sólidos fijos nos dará la cantidad de sólidos volátiles de la muestra.

3.2.9 Alcalinidad y ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles (AGV) son un producto intermedio del metabolismo de los microorganismos en el proceso de digestión anaeróbica, por lo que son unos buenos indicadores de las poblaciones microbianas presentes ya que son a la vez producto del proceso de la acetogénesis y sustrato para la metanogénesis posterior. Las bacterias acetogénicas y las bacterias anaeróbicas fermentativas transforman la materia orgánica presente en el fango que está siendo digerido en hidrógeno y ácido acético (Solera del Río et al., 2014).

La alcalinidad total del sistema es casi constante y viene dada por la concentración de ácidos grasos volátiles y de bicarbonatos de la muestra. La alcalinidad que viene solo definida por bicarbonatos está relacionada con el pH, es la empleada en el control del proceso de digestión anaeróbica y refleja la capacidad amortiguadora del proceso (Gómez Nieto and Hontoria García, 2003).

Para la determinación de los AGV y de la alcalinidad durante el proceso de digestión se utilizó el método descrito en APHA (Association et al., 2022). Consiste en una volumetría acido-base de la muestra de fango. La técnica consiste en el pretratamiento de la muestra antes de su valoración. En primer lugar, se centrifugan 20 mL durante 10 minutos a 5000 rpm para recoger el sobrenadante, se lava el residuo sólido con 50 mL de agua destilada y se vuelve a centrifugar. Las fases acuosas se unen y se valora con el pHmetro con una disolución de H₂SO₄ 0,1 N hasta alcanzar un pH 4. Con el volumen consumido de ácido se calcula la alcalinidad total de la muestra con la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad total} = \frac{V_1 \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 50000}{V_m} \text{ (mg L CaCO}_3^{-1}\text{)} \quad [1]$$

Donde V₁: volumen de ácido usado (mL)

N_{H₂SO₄}: 0,1 N

V_m : volumen muestra (mL)

Cuando ya ha sido valorada hasta un pH 4 se disminuye el pH hasta un rango entre 3,5 – 3,3. A continuación se lleva a ebullición durante al menos 3 minutos. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se ajusta el pH a 4 con una disolución de NaOH 0,1N. Una vez alcanzado este pH se valora desde pH 4 hasta pH 7 anotando el volumen consumido de la disolución de NaOH. Los ácidos volátiles se determinan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ácidos volátiles} = \frac{V_2 \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 60000}{V_m} \text{ (mg L acético}^{-1}\text{)} \quad [2]$$

$$\text{Ácidos volátiles} = \frac{V_2 \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 50000}{V_m} \text{ (mg L CaCO}_3^{-1}\text{)} \quad [3]$$

Donde V_2 : volumen de base usada (mL)

N_{NaOH} : 0,1 N

V_m : volumen muestra (mL)

3.2.10 Procesos de oxidación avanzada

Para llevar a cabo el proceso de oxidación avanzada se empleó un dispositivo especializado denominado reactor fotoquímico UV-Consulting Peschl® (Maguncia, Alemania). Este reactor funciona en modo discontinuo y tiene una capacidad de volumen total de 0,8 litros. Para permitir la fotoirradiación, se utilizó una lámpara de vapor de mercurio de presión media como fuente de luz primaria, que emite radiación UV más allá de 190 nm y posee una potencia nominal de 150 W. Para garantizar una mezcla completa, el reactor incorpora mecanismos de agitación, mientras que su aislamiento térmico lo proporciona un tubo cilíndrico de cuarzo rodeado por una camisa de refrigeración. La refrigeración del sistema se consiguió

empleando un baño de agua fría, que mantuvo la temperatura operativa del reactor en 20 °C. La Figura 4 muestra la configuración del equipo experimental utilizado.

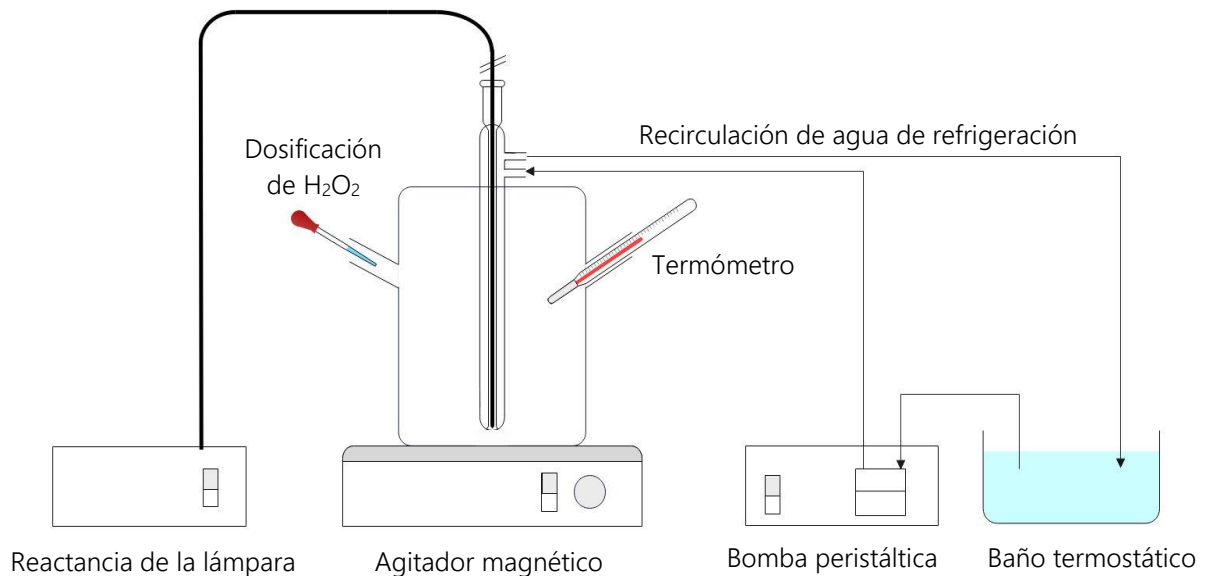


Figura 4. Reactor fotoquímico discontinuo utilizado para los tratamientos con procesos de oxidación avanzada.

Para conseguir uniformidad en el medio de reacción, el fotorreactor se colocó sobre un agitador magnético, lo que permitió una mezcla completa. Con el objeto de evitar cualquier pérdida de radiación de la lámpara UV por transmisión y minimizar las interferencias de otras radiaciones, las paredes del recipiente del reactor, construido con cuarzo, se protegieron con papel de aluminio. Esta medida de precaución garantizó que la totalidad de la radiación UV producida por la lámpara quedara retenida dentro del sistema, sin perturbaciones externas. A las muestras recogidas en diferentes puntos del proceso, tanto en el agua como en la línea de fangos, se las sometió a procesos de oxidación UV/H₂O₂ de 30 minutos de duración a tres concentraciones crecientes de oxidante H₂O₂ de 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹ y 100 mg L⁻¹. La toma de muestras se efectuó a 0, 10, 20 y 30 minutos.

Para mitigar el problema del elevado coste económico del uso de esta tecnología, se adoptó una estrategia en la que se combinan técnicas biológicas y fisicoquímicas. De este modo, es posible tratar de forma selectiva contaminantes específicos, minimizando así el elevado coste económico asociado al proceso (Antiñolo Bermúdez et al., 2021).

3.3 DETERMINACION DE LA CINÉTICA MICROBIANA

Para el estudio de la cinética microbiana de la biomasa heterótrofa del biorreactor de membrana de la planta piloto se realizaron pruebas respirométricas en un respirómetro BM-Advance de Surcis SL (Barcelona, España). El respirómetro funciona a una temperatura estable de $20,0 \pm 1,0$ °C, una aireación con un caudal de $0,906 \pm 0,001$ Lmin⁻¹, un pH de $7,25 \pm 0,50$ y una velocidad de agitación de 2000 rpm. Además, se proporcionó una corriente de recirculación para asegurar la homogeneización de la muestra en el respirómetro. Cada muestra de licor mezcla, antes del ensayo, fue acondicionada mediante una aireación durante 24 horas para garantizar condiciones endógenas (Leyva-Díaz et al., 2017). La respirometría consiste en dos ensayos diferenciados, el ensayo dinámico y el ensayo estático. A partir de los datos obtenidos de estos ensayos se determinaron las constantes cinéticas.

3.3.1 Ensayo respirométrico dinámico

La primera fase de la respirometría consiste en el ensayo dinámico que se realiza con aporte constante de oxígeno. La muestra de licor mezcla tras haber permanecido en aireación durante 24 horas se introdujo en el respirómetro donde se homogeneizó hasta alcanzar un valor constante de oxígeno disuelto, garantizándose así las condiciones reales de endogénesis. Se preparó una disolución de 200 mg L⁻¹ de acetato sódico que será utilizado como sustrato durante la realización del ensayo respirométrico dinámico. A continuación, se inició el ensayo y se realizaron tres adiciones a volumen creciente (5, 10 y 15 mL) de la disolución de acetato sódico. El respirómetro medirá en cada una de las adiciones

de sustrato la tasa de absorción dinámica de oxígeno (R_s). Al sustrato añadido se le realiza un ensayo de DQO para conocer la concentración exacta de sustrato añadido. En la Figura 5, se muestra un ejemplo del respirograma obtenido.

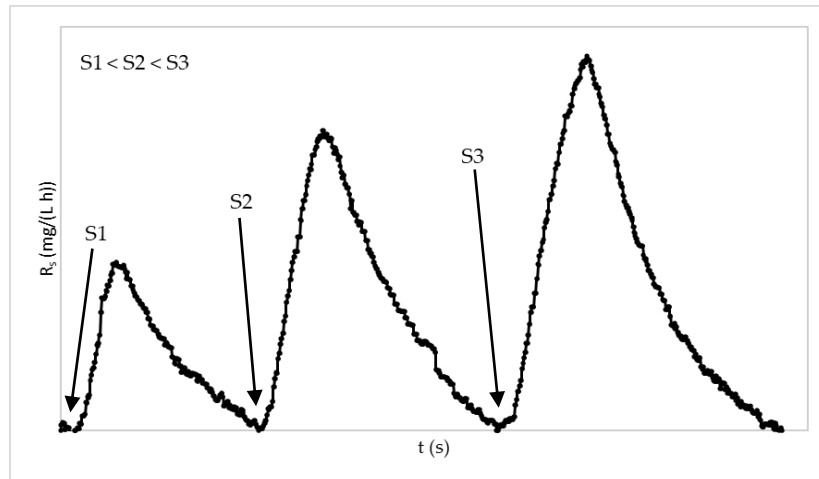


Figura 5. Ejemplo de evolución con respecto al tiempo de la tasa de absorción dinámica de oxígeno (R_s) para el experimento respirométrico exógeno y del tiempo de adición de las tres diluciones diferentes de sustrato de acetato de sodio.

S: adición de acetato de sodio.

Los datos de este ensayo se exportaron a un archivo compatible con una hoja de cálculo para su tratamiento y obtención de las constantes cinéticas de la biomasa heterótrofa.

3.3.2 Ensayo respirométrico estático

La segunda fase de la respirometría consiste en el ensayo estático que se realiza sin aporte de oxígeno. En este ensayo se mide el decaimiento que se produce con el paso del tiempo en el oxígeno disuelto y por el que se analiza la cantidad de oxígeno consumido intrínsecamente por la biomasa heterótrofa, por lo que no se le adiciona ningún tipo de sustrato. En la Figura 6 un ejemplo del respirograma obtenido.

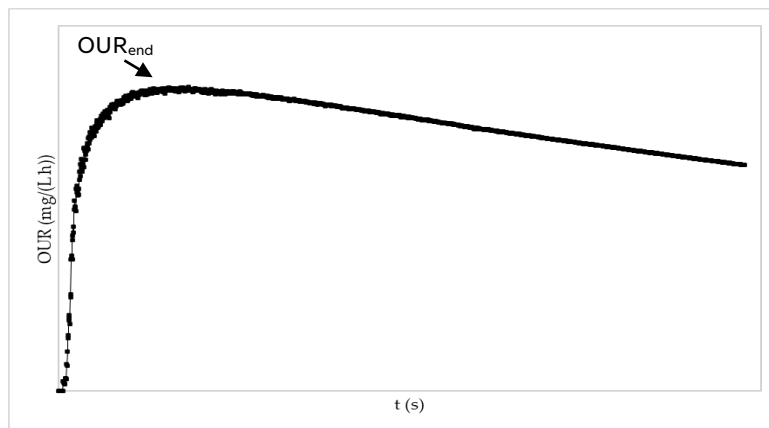


Figura 6. Ejemplo de evolución con el tiempo de la tasa estática de captación de oxígeno (OUR) para el ensayo respirométrico endógeno.

OUR_{end}: tasa máxima de consumo en el ensayo de respiración endógena.

Los datos de este ensayo se exportaron a un archivo compatible con una hoja de cálculo para su tratamiento con el fin de obtener de las constantes cinéticas del fango activo.

3.3.3 Cálculo de las constantes cinéticas heterótrofas

Para modelizar la cinética de la biomasa analizada, se calcularon la tasa de producción de la biomasa heterótrofa referida a los sólidos en suspensión volátiles ($Y_{H,SSV}$), la tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa (μ_{max}), el coeficiente de semisaturación de la materia orgánica (K_M) y el coeficiente de decaimiento de la biomasa heterótrofa (b_H) siguiendo la estimación de los parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa (Leyva-Díaz et al., 2017).

3.3.3.1 Tasa de producción de la biomasa heterótrofa (Y_H)

Se integran las tasas de absorción dinámicas de oxígeno (R_s) a partir de la ecuación 4 para determinar el oxígeno consumido (OC) en cada una de las tres adiciones de sustrato de sodio (S1, S2 y S3).

$$OC = \int_{t_0}^t R_s dt \quad (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}) \quad [4]$$

Mediante la ecuación 5, se calculó Y_H referida al oxígeno.

$$Y_{H,O_2} = \frac{S-OC}{S} \quad (\text{mg O}_2 \text{ mg COD}^{-1}) \quad [5]$$

Donde S: concentración de sustrato añadido (mg O₂ L⁻¹)

A partir de Y_{H,O₂} se calculó la tasa de producción referida a los sólidos en suspensión volátiles con la ecuación 6.

$$Y_{H,SSV} = \frac{S-OC}{S \cdot f_{cv}} \quad (\text{mg SSV mg COD}^{-1}) \quad [6]$$

Donde f_{cv}: factor de corrección de sólidos en suspensión volátiles (mg DQO mg SSV⁻¹)

Para calcular el parámetro S se ha tener en cuenta el valor de DQO obtenido y el volumen de sustrato añadido. Para el parámetro f_{cv} se consideró el valor de 1,48 mg DQO mg SSV⁻¹ (Antiñolo Bermúdez et al., 2023).

3.3.3.2 Velocidad de degradación de sustrato de la biomasa (r_{su})

A partir de los datos obtenidos del respirómetro y las constantes previamente calculadas, la velocidad de degradación de sustrato se calcula a partir de la ecuación 7.

$$r_{su,H} = \frac{1}{1-Y_{H,O_2}} R_s \quad (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad [7]$$

3.3.3.3 Tasa de crecimiento empírica específica para la biomasa heterótrofa (μ_{emp})

El cálculo de la tasa de crecimiento empírica específica se calcula a partir de la ecuación 8.

$$\mu_{emp} = \frac{Y_{H,SSV} \cdot R_s}{(1-Y_{H,O_2}) \cdot X_H} \quad (\text{h}^{-1}) \quad [8]$$

Donde X_H: concentración de las bacterias heterótrofas (mg SSV L⁻¹)

3.3.3.4 Linealización de la ecuación de Monod

Se lleva a cabo la linealización del modelo de Monod (ecuación 9) y, a partir de ella, se obtienen las constantes μ_m (h^{-1}) y K_M ($mg\ O_2\ L^{-1}$).

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad (h^{-1}) \rightarrow \frac{1}{\mu_{emp}} = \frac{K_M}{\mu_m} \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_m} \quad [9]$$

3.3.3.5 Constante de decaimiento de la biomasa (b_H)

Previamente al cálculo de la constante de decaimiento de la biomasa, se estima el parámetro K_d con los datos obtenidos del ensayo estático aplicando la ecuación 10.

$$K_d = \frac{OUR_{max}}{1.42 \cdot X_T} \quad [10]$$

Donde OUR_{max} : tasa máxima de consumo en el ensayo de respiración endógena ($mg\ O_2\ L^{-1}\ h^{-1}$)

X_T : concentración total de la biomasa ($mg\ SSV\ L^{-1}$)

A continuación, se calcula la constante b_H con la ecuación 11.

$$b_H = \frac{K_d}{1 - Y_{H,SSV}(1-f_p)} \quad (\text{día}^{-1}) \quad [11]$$

Donde (1-f_p): fracción de biomasa volátil ($mg\ SSV\ mg\ SST^{-1}$)

3.4 CAPACIDAD DE DEGRADACIÓN DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS

Para evaluar la capacidad de degradación de CCE de las aguas residuales urbanas reales durante el transcurso de cada ciclo, se recogieron muestras de las diferentes corrientes y se analizaron mediante cromatografía líquida-espectrometría de masas de triple cuadrupolo (LC-QqQ-MS/MS). La validez del método analítico se estableció mediante la evaluación de varios parámetros clave,

como la recuperación del proceso de extracción, la precisión, la linealidad, así como la determinación de los límites de detección y cuantificación del método, como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4.

Tabla 3. Parámetros MS/MS optimizados para el análisis MRM.

Compuesto	Patrón interno	Modo de ionización	MRM 1 (cuantificación)	MRM 2 (confirmación)
Antiinflamatorios				
Ibuprofeno	Fenacetina-etoxi-1- ¹³ C	Positivo	224>161	224>119
Diclofenaco	Fenacetina-etoxi-1- ¹³ C	Positivo	296>214	296>250
Antibiótico				
Eritromicina	Fenacetina-etoxi-1- ¹³ C	Positivo	734.5>158	734.5>576
Patrón interno				
Fenacetina-etoxi-1- ¹³ C		Positivo	180>138	180>110

Tabla 4. Recuperación, precisión, linealidad, límite de detección del método (MDL) y límite de cuantificación del método (MQL) para cada compuesto diana en muestras de aguas residuales y fango.

Muestras de aguas residuales					
Compuesto	Recuperación (%)	Precisión (%)	Linealidad (r ²)	MDL (µg L ⁻¹)	MQL (µg L ⁻¹)
Ibuprofeno	89	10	0,994	0,012	0.039
Diclofenaco	69	18	0,999	0,04	0.12
Eritromicina	58	3,5	0,997	0,01	0.03
Muestras de fango					
Compuesto	Recuperación (%)	Precisión (%)	Linealidad (r ²)	MDL (µg kg ⁻¹)	MQL (µg kg ⁻¹)
Ibuprofeno	59	19	0,998	1,41	4,54
Diclofenaco	94	16	0,999	0,063	0,368
Eritromicina	63	12	0,999	0,49	1,62

Estos análisis fueron externalizados a un laboratorio especializado.

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se utilizó el software Office Statistical Tools de Open Office en Windows para realizar el análisis estadístico de las diferencias entre los distintos datos recogidos durante el proceso de investigación. Se generó un análisis de la varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 5% (valor $p < 0,05$). Los coeficientes de regresión se utilizaron para obtener mapas de contorno utilizando el enfoque de la metodología de superficie de respuesta (García-Moreno et al., 2013) y la representación de los gráficos se realizó con el software Python. Además del ANOVA, se realizó un Test HSD de Tukey (Honestly-Significant-Difference) de comparaciones múltiples con un nivel de confianza del 95%.

3.6 INDICADORES DE ECONOMÍA CIRCULAR

Para cubrir de forma integral el proceso de depuración de aguas residuales, se establecerán indicadores para todo el proceso, que se dividirán en 3 partes: indicadores de calidad del agua, indicadores de calidad de lodos e indicadores de biogás. Una vez calculados y analizados los resultados obtenidos de los indicadores de economía circular, se determinará si el agua que sale de la planta en sus diferentes fases es apta para su reutilización en riego agrícola en términos de recuperación de recursos.

3.6.1 Indicador del potencial de desfosfatación biológica (IBDP)

Para analizar la eliminación esperada de fósforo en el proceso de tratamiento de aguas residuales, se puede realizar una evaluación inicial basada en la DQO del agua de entrada y del fósforo total (TP) presente en el agua (Lu et al., 2016). Dependiendo de los resultados obtenidos se podrá decidir si se debe utilizar únicamente un proceso biológico o si es necesario incorporar un proceso fisicoquímico. Para la eliminación de TP se pretende aplicar un tratamiento biológico, ya que es eficiente y no produce residuos de compuestos no deseados

en los lodos, como es el caso de los tratamientos químicos (Meena et al., 2019). El indicador I_{BDP} se calcula a partir de la ecuación 12.

$$I_{BDP} = \frac{DQO}{TP} \quad [12]$$

Donde DQO: demanda química de oxígeno en el influente (mg L^{-1})

TP: concentración de fósforo total en el influente (mg L^{-1})

Cuando el resultado de este indicador es inferior a 50, se debería aplicar un tratamiento físico o químico además del tratamiento biológico. Sin embargo, cuando el resultado es superior a 50, varios autores (Aboulhassan et al., 2006; Lu et al., 2016; Sikosana et al., 2017) afirman que la defosfatación por vía biológica del tratamiento es adecuada, obteniéndose una concentración de TP inferior a 2 mg L^{-1} . Es un indicador de la aplicabilidad de una etapa de eliminación de fósforo biológica.

3.6.2 Indicadores de economía circular del agua

3.6.2.1 Indicador de la recuperación de agua en el proceso de tratamiento ($I_{R,A}$)

Para analizar el porcentaje de agua tratada en todo el proceso se propuso el siguiente indicador que se estima a partir de la ecuación 13.

$$I_{R,A} = \frac{Q_{\text{efluente}} + Q_{\text{permeado}} + Q_{\text{sobrenadante}}}{Q_{\text{influyente}}} \quad [13]$$

Donde $Q_{\text{influyente}}$: caudal de agua residual de entrada a planta (L día^{-1})

Q_{efluente} : caudal de agua tratada (L día^{-1})

Q_{permeado} : permeado del caudal del espesador de fango (L día^{-1})

$Q_{\text{sobrenadante}}$: sobrenadante del caudal de centrifugación de fango digerido (L día^{-1})

3.6.2.2 Indicador de la eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD})

Además de la eliminación de nutrientes, la eliminación de materia orgánica es un indicador importante para el rendimiento de la EDAR. Aunque no puede considerarse un indicador de circularidad como tal, sí se considera un indicador de la eficiencia global del tratamiento de aguas residuales de la planta y, por tanto, se va a incluir en esta investigación. Se calcula a partir de la ecuación 14 (Yan et al., 2017).

$$I_{\text{RECOD}} = \frac{Q_{\text{influyente}}(DQO_{\text{influyente}} - DQO_{\text{efluente}})}{10^6} \text{ (Kg O}_2 \text{ día}^{-1}) \quad [14]$$

Donde $Q_{\text{influyente}}$: caudal de agua residual de entrada a planta (L día^{-1})

$DQO_{\text{influyente}}$: demanda química de oxígeno en el influente (mg L^{-1})

DQO_{efluente} : demanda química de oxígeno en el efluente (mg L^{-1})

Este indicador representa la masa total de materia orgánica eliminada. Cuanto mayor sea su valor, más materia orgánica se elimina por día.

3.6.2.3 Indicador del contenido inorgánico del efluente (I_{EIC})

Los nutrientes, como el N y el P, que ingresan al medio ambiente pueden provocar una proliferación excesiva de algas, un fenómeno conocido como eutrofización, y tener un impacto negativo en la calidad del agua, las fuentes de alimentos y los hábitats, además de reducir la disponibilidad de oxígeno para la vida acuática (Cao et al., 2022; Fenech et al., 2012). Estos nutrientes están presentes en los efluentes de aguas residuales de las EDAR y se vierten al medio ambiente, alterando así el equilibrio natural en los ecosistemas acuáticos (Zaragüeta & Acebes, 2017; Zhang et al., 2018), por lo que es importante controlar el contenido de estos compuestos. Al tratarse de nutrientes con un alto impacto ambiental, su concentración en las plantas depuradoras está regulada por la legislación. Sin embargo, estos compuestos, en una posible reutilización del agua, pueden resultar muy útiles en la agricultura.

Los siguientes indicadores muestran la carga total de N ($I_{EIC(N)}$) y P ($I_{EIC(P)}$) en el agua tratada a diario en las EDAR y se calculan a partir de las siguientes ecuaciones (Li and Brett, 2015, 2012; Preisner et al., 2020):

$$I_{EIC(N)} = N_i \cdot Q_d \quad (\text{mg N día}^{-1}) \quad [15]$$

$$I_{EIC(P)} = P_i \cdot Q_d \quad (\text{mg P día}^{-1}) \quad [16]$$

Donde N_i : concentración de nitrógeno inorgánico en el efluente (mg L^{-1})

P_i : concentración de fósforo inorgánico en el efluente (mg L^{-1})

Q_d : caudal promedio diario de efluente (L día^{-1})

3.6.3 Indicadores de economía circular del fango

3.6.3.1 Indicador del rendimiento tecnológico de nutrientes para fango recuperado ($I_{SG,R}$)

Este indicador se define para obtener información sobre la cantidad de fango recuperado durante el proceso de tratamiento de aguas residuales en función del caudal de agua tratada procedente de la purga de lodos del biorreactor de membrana (Molina-Sánchez et al., 2018). Se puede calcular a partir de la ecuación 17.

$$I_{SG,R} = \frac{m_{SG,R}}{Q_{\text{efluente}}} \quad (\text{kg L}^{-1}) \quad [17]$$

Donde $m_{SG,R}$: caudal de fango recuperado durante el proceso de tratamiento de agua (kg día^{-1})

Q_{efluente} : caudal de fango (L día^{-1})

3.6.3.2 Indicador de la cantidad de fango recuperado en función del fango producido ($I_{SG,\%R}$)

Este indicador se define para estimar el porcentaje de fango bioestabilizado recuperado en relación con la cantidad total de fango generado durante el proceso de depuración (Molina-Sánchez et al., 2018). Se calcula a partir de la ecuación 18.

$$I_{SG,\%R} = \frac{m_{SG,R}}{m_{SG,T}} \cdot 100 (\%) \quad [18]$$

Donde $m_{SG,R}$: caudal de fango recuperado durante el proceso de tratamiento de agua (kg día^{-1})

$m_{SG,T}$: caudal de fango producido durante el proceso de tratamiento de agua (kg día^{-1})

3.6.4 Indicadores de economía circular del biogás producido

3.6.4.1 Indicador de la eficiencia de transformación de biogás producido

El biogás se puede utilizar para producir electricidad, que luego se utiliza en motores de combustión interna. Cada m^3 de biogás produce aproximadamente 6,5 kWh de energía y la eficiencia de transformación de biogás en electricidad se estima en 35,0% (Salguero-Puerta et al., 2019). A partir del indicador propuesto por estos autores, adaptándolo a las condiciones de la planta, se puede estimar la energía obtenida del biogás producido mediante la ecuación 19.

$$E_b = 6.5 \cdot q_b \cdot 0.35 \quad (\text{kWh día}^{-1}) \quad [19]$$

Donde E_b : energía obtenida del biogás (kWh día^{-1})

q_b : flujo volumétrico de biogás obtenido por digestión anaeróbica ($\text{L CH}_4 \text{ L}^{-1}$ fango en digestión)

3.7 ADICIÓN DE FÁRMACOS EN PLANTA

Para comprobar el comportamiento de la biomasa heterótrofa se realizó un estudio con seis compuestos diferentes, los cuales cinco se encuentran presentes en la lista de observación de la UE, son ampliamente detectados en plantas de aguas residuales y tienen un uso muy generalizado a nivel mundial. Estos compuestos son el ibuprofeno, diclofenaco, eritromicina, bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina. Además, también se ha tenido en cuenta en la elección la naturaleza de los compuestos, seleccionando únicamente un antibiótico por cada conjunto de fármacos estudiado. El ibuprofeno fue incluido debido a su alta detección en el medio ambiente y su uso muy generalizado entre la población. Un conjunto estudiado lo conformaran el bisfenol A (BPA), la carbamazepina (CBZ) y la ciprofloxacina (CPF). El otro conjunto será el formado por el ibuprofeno (IBU), la eritromicina (ERI) y el diclofenaco (DCL).

El bisfenol A y diclofenaco utilizados en esta investigación fueron suministrado por el Grupo Merck S.L. España de Sigma-Aldrich (St. Louis, EE.UU.). La carbamazepina, ciprofloxacina, ibuprofeno y eritromicina utilizados fueron de tipo comercial de Laboratorio Normon S.A. (Madrid, España).

El dopaje del primer conjunto de fármacos estudiado (bisfenol A, ciprofloxacina y carbamazepina) se efectuó en el fango activo y la concentración utilizada se basó en estudios previos realizados. Para el bisfenol A se preparó una disolución del compuesto de 2 mg (Leyva-Díaz et al., 2017) en 2 mL de metanol grado HPLC (Merck, Darmstadt, Alemania) (Dorival-García et al., 2014; Stasinakis et al., 2008).

En el caso de la carbamazepina se utilizó una concentración de 1 mg L⁻¹ en todos los ensayos. De la misma manera se agregó 0,1 mg L⁻¹ de ciprofloxacina (Calero-Díaz et al., 2017).

En el segundo conjunto de fármacos estudiados (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina) para establecer las cantidades de dopaje se tomó como criterio el valor

de su solubilidad en agua en el caso del diclofenaco y la eritromicina. A partir de estos datos, se realizaron tres dopajes, el primero de ellos a una concentración 2,5 veces inferior al valor de la solubilidad del compuesto en agua. El segundo dopaje se corresponde al propio valor de la solubilidad y el tercer dopaje a una concentración 4 veces superior al criterio elegido. En el caso del ibuprofeno, dada su alta solubilidad en agua, el criterio utilizado con el diclofenaco y la eritromicina carecía de sentido. De modo que se tomó como valor de referencia el valor más alto detectado en aguas residuales en diferentes zonas del mundo de 55,97 $\mu\text{g/L}$ (Tran et al., 2018). Por lo tanto, este valor fue el criterio elegido para la concentración más baja tomada (dopaje 1). El dopaje 2 se realizó a una concentración 2,5 veces superior al dopaje 1, y el dopaje 3 se realizó a una concentración 10 veces superior al dopaje 1. En la tabla 5 se muestra un cuadro con los distintos dopajes realizados. En la tabla 5 se muestra un cuadro con los distintos dopajes realizadas.

Tabla 5. Concentración de los productos farmacéuticos utilizados para cada dopaje.

Fármaco	Dopaje 1 (mg L^{-1})	Dopaje 2 (mg L^{-1})	Dopaje 3 (mg L^{-1})
Diclofenaco*	0,95	2,37	9,48
Eritromicina**	0,58	1,44	5,76
Ibuprofeno	0,06	0,13	0,56
Mezcla de fármacos	Dopaje 1 de los 3 compuestos	Dopaje 2 de los 3 compuestos	Dopaje 3 de los 3 compuestos

* Solubilidad en agua (25°C) del diclofenaco: 2,37 mg L^{-1}

** Solubilidad en agua (25°C) de la eritromicina: 1,44 mg L^{-1}

Inicialmente, los dopajes fueron realizados en el influente o en el fango activo en la fase de homogeneización previa a la respirometría. Posteriormente, los dopajes se realizaron en el influente de la planta piloto.

3.8 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO. LÍNEA DE AGUAS Y LÍNEA DE FANGOS.

La planta piloto utilizada es una planta a escala semitécnica localizada en la EDAR de Los Vados de Granada (España). La planta piloto en la línea de aguas consta de un tanque de mezcla con agitación mecánica y un biorreactor rectangular (85 L) donde se encuentran las membranas de ultrafiltración. Las membranas tienen una superficie de 3,72 m² (cuatro módulos de membrana, cada uno con una superficie de 0,93 m²) y un tamaño de poro de 0,04 µm (ZW-10, Zenon). Están fabricadas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con una configuración exterior/interior de fibra hueca, un peso por módulo (drenado) de 1,9 kg y 2,1 kg (húmedo) y un volumen de retención de permeado (tamaño de fibra) de 0,13 litros. La presión transmembrana operativa (TMP) típica fue de 10 a 50 kPa, con una TMP máxima de 62 kPa. La planta se alimentó con aguas residuales urbanas reales procedentes del decantador primario de la EDAR de Los Vados. Los módulos de membrana funcionan con una bomba peristáltica que combina cíclicamente un tiempo de filtración de 9 minutos 35 segundos y un tiempo de contralavado de 25 segundos. La filtración se realiza desde el exterior de la membrana hacia el interior de esta por succión. El reactor biológico disponía de un soplador y se aireó constantemente para limpiar físicamente la superficie de las membranas y asegurar la condición aeróbica y la homogeneización del licor mezclado. El caudal de oxígeno fue de 226,52 L min⁻¹ (56,63 L min⁻¹ para cada módulo de membrana) donde se mantuvo un punto de ajuste de 1,5 mg L⁻¹ de oxígeno disuelto, deteniéndose la aireación una vez que se alcanzaba el punto de consigna y comenzando nuevamente cuando el valor de oxígeno disuelto caía por debajo de la mitad del punto de ajuste. La recirculación desde el tanque de membranas se realizaba al tanque de mezcla para facilitar la mezcla del afluente con la recirculación. Esta planta trabajaba en continuo y estaba sometida a las inclemencias meteorológicas del lugar donde se encontraba emplazada, funcionando así en las mismas condiciones que una EDAR. Cuando se alcanzó la

concentración deseada de sólidos en suspensión de licor mezcla (MLSS), el fango activo sobrante se purgaba del sistema y pasaba a la línea de fangos.

La línea de fangos funcionó en modo discontinuo con el fango purgado diariamente. El fango se concentró en un espesador de membrana hasta un 20,0% (v/v). Este espesamiento se llevó a cabo en un tanque circular aireado orientado verticalmente con un volumen total de 6,7 L (4,32 L de volumen efectivo) en el que se colocó una membrana de microfiltración de fibra hueca con un área total sumergida de 0,10 m². La membrana operó en ciclos de succión y retrolavado programados según la presión transmembrana óptima. Las fibras huecas de la membrana estaban fabricadas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un soporte interior trenzado de poliéster. Una vez espesado el fango, se introdujo en un digestor a escala de laboratorio ubicado en una nevera termostática para su digestión. Este digestor se agitó en condiciones anaeróbicas y tenía una trampa de agua para burbujear el gas producido como medida de seguridad. Se mantuvo una temperatura constante de 32,5°C durante todo el experimento mediante un controlador ubicado en el frigorífico termostático. La digestión duró 28 días para asegurar que el fango había sido completamente digerido. Una vez finalizado el proceso de digestión, el fango fue centrifugado para separar la fase líquida y sólida. Durante cada fase de cada ciclo estudiado, el fango purgado del sistema fue tratado en la línea de fangos mediante una digestión anaeróbica. Esto supone un total de cuatro digestiones por ciclo. La Figura 7 muestra un esquema de la planta piloto.

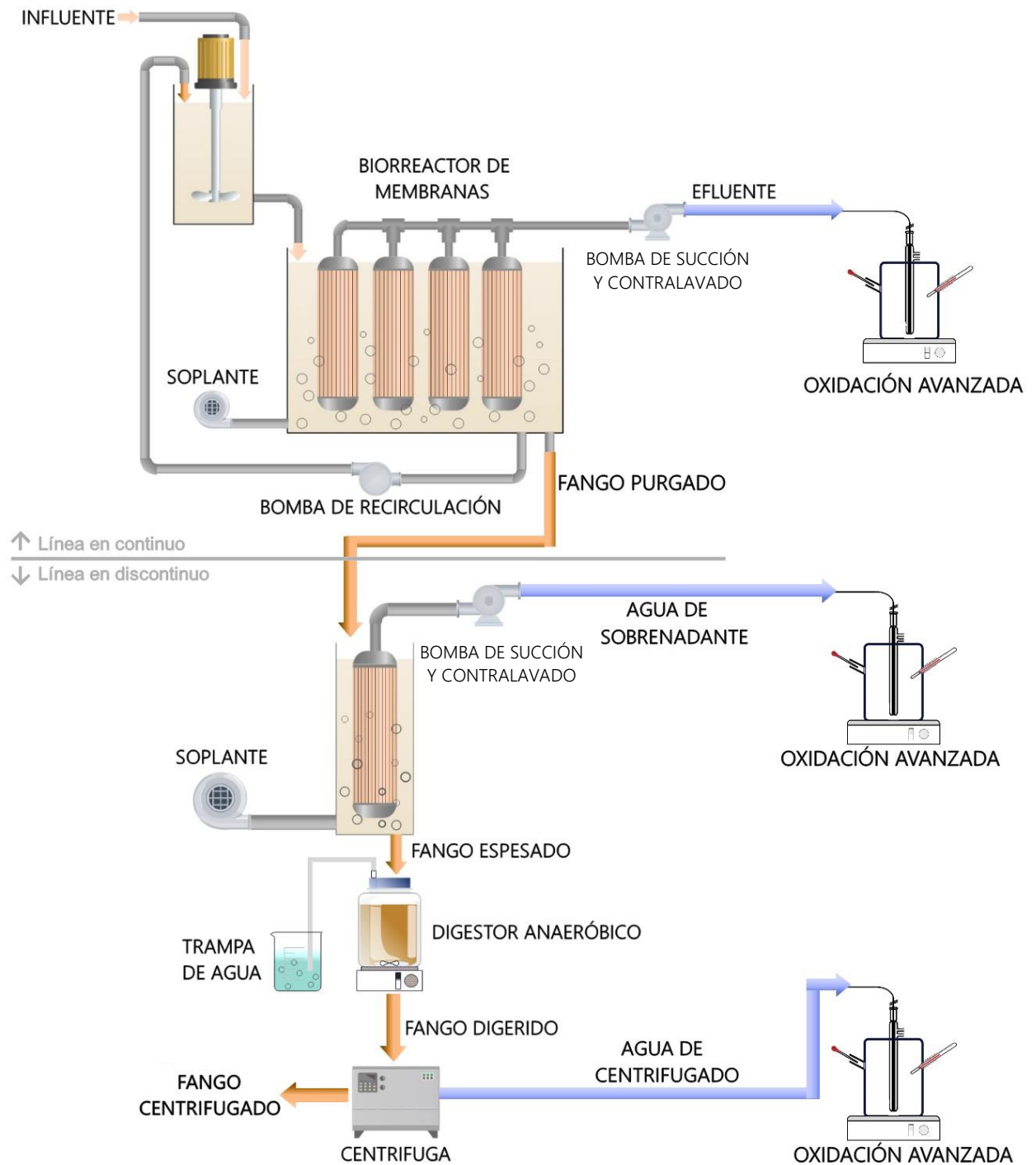


Figura 7. Diagrama de la planta piloto de MBR para el tratamiento de aguas residuales municipales utilizada en la investigación.

3.8.1 Condiciones de operación de la línea de aguas de la planta piloto

Inicialmente, en la planta piloto fueron estudiados dos TRH, el primero de 12 horas y el segundo de 18 horas estabilizando la misma a una concentración de MLSS objetivo de 5000 mg L⁻¹.

Posteriormente la planta piloto que constituye la línea trabajó en continuo en cuatro ciclos en los que, como variables, se tomaron el tiempo de retención hidráulico (TRH) y la concentración de MLSS. Una vez que la planta alcanzó el estado estacionario, se estableció un caudal de purga para eliminar el fango activo residual del sistema. La Tabla 6 muestra las condiciones de operación de cada ciclo de trabajo.

Tabla 6. Condiciones de operación empleados en los ciclos de trabajo planteados en la línea de aguas

Ciclo	TRH (h)	Fase de dopaje	MLSS objetivo (mg L ⁻¹)
1	6	Estado estacionario	3000
		Dopaje 1	
		Dopaje 2	
		Dopaje 3	
2	6	Estado estacionario	6000
		Dopaje 1	
		Dopaje 2	
		Dopaje 3	
3	12	Estado estacionario	6000
		Dopaje 1	
		Dopaje 2	
		Dopaje 3	
4	12	Estado estacionario	3000
		Dopaje 1	
		Dopaje 2	
		Dopaje 3	

TRH: tiempo de retención hidráulico; MLSS: sólidos en suspensión en el licor mezcla

Durante cada fase de cada ciclo estudiado, el fango purgado del sistema fue llevado a la línea de fango para ser tratado.

3.9 DESCRIPCIÓN DE PLANTA DE LABORATORIO

La planta del laboratorio estuvo ubicada en el Laboratorio de Tecnologías Ambientales de la Universidad de Granada (Granada, España). La planta (Figura 8) se alimentó con agua residual urbana real procedente del decantador primario de la EDAR Sur de Granada (Granada, España).

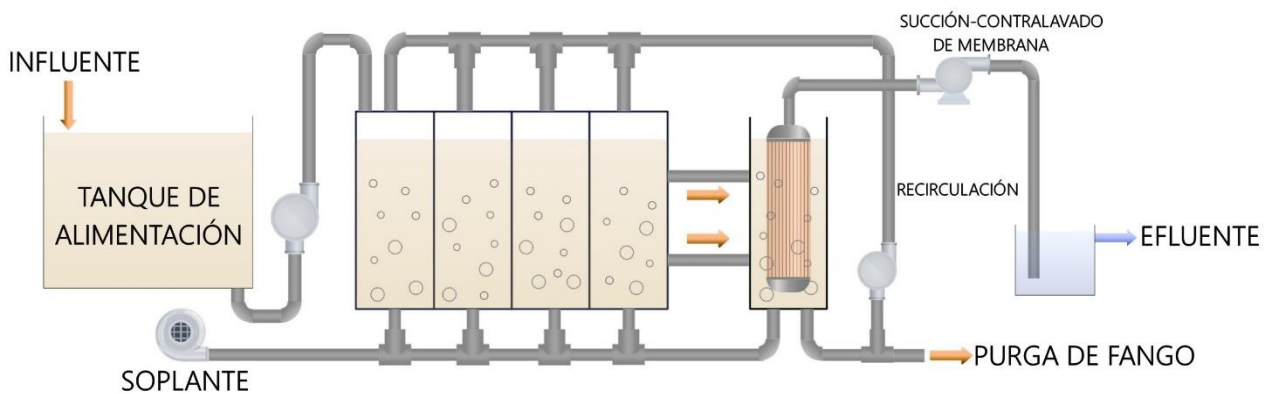


Figura 8. Diagrama de flujo de la planta piloto utilizada.

La planta consistía en un MBR rectangular con cuatro módulos de 6 litros, cada uno de los cuales estaban comunicados entre sí, y funcionaban como uno solo a través de orificios interiores y vasos comunicantes exteriores, con un volumen total de 24 litros. Las dimensiones eran de 50 cm de largo, 12 cm de ancho y 60 cm de alto. El licor mezcla del tanque de membrana se recirculaba para mantener constante la concentración de sólidos suspendidos dentro del reactor. Este módulo también contenía una sonda de nivel para garantizar que el volumen en el biorreactor permaneciera constante. La salida del biorreactor se conectó al tanque de membrana cilíndrico con un diámetro de 10 cm y una altura de 65 cm, dando como resultado un volumen total de 6,7 litros y un volumen efectivo de 4,32 litros. Consistía en un módulo de microfiltración de fibra hueca orientado verticalmente. El área total de la membrana fue de 0,10 m². Las fibras huecas estaban hechas de PVDF con un refuerzo interior de poliéster trenzado. Tenían un diámetro exterior

de 2,45 mm, un diámetro interior de 1,10 mm y un tamaño de poro de 0,4 μm . El tanque de membrana también estaba conectado al sistema de aireación, que suministraba constantemente una corriente de aire tangencial para evitar que se depositaran sólidos orgánicos e inorgánicos en su superficie. La aireación se mantuvo a una velocidad constante para mantener una concentración de oxígeno disuelto de 2 mg L^{-1} .

3.9.1 Condiciones de operación de la planta

La planta, al encontrarse ubicada dentro del laboratorio, mantuvo una temperatura que osciló entre los 15,5°C – 20,5°C. Se realizó una investigación que se dividió en dos fases de operación en las que el TRH fue de 24 horas. Durante ambas fases se agregó una mezcla de fármacos al sistema a partir del día 13 de operación. Las concentraciones seleccionadas siguen los criterios desarrollados en la [Sección 3.7](#). En la tabla 7 se muestran las concentraciones utilizadas en este estudio.

Tabla 7. Concentraciones de diclofenaco, eritromicina e ibuprofeno adicionadas en ambas fases de operación.

Fármaco	Fase 1 (mg L^{-1})	Fase 2 (mg L^{-1})
Diclofenaco	0,948	2,370
Eritromicina	0,576	1,440
Ibuprofeno	0,056	0,140

Bajos estas condiciones de operación de planta, las membranas funcionaron con periodos cíclicos de filtración (9 minutos) y contralavado (1 minuto). Se estableció una corriente de recirculación desde la cámara donde se encontraba ubicada la membrana hasta el reactor biológico para mantener la concentración de la biomasa heterótrofa en el biorreactor. Esta corriente tenía un caudal un 50% mayor que la corriente del influente. La puesta en marcha de la planta en ambas

fases se realizó mediante la inoculación de la planta con lodos activos procedentes de la EDAR Sur de Granada (Granada, España). Durante 13 días, el fango activo inoculado fue adaptado a las nuevas condiciones de operación.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 EFECTO DE LOS FÁRMACOS EN EL PROCESO BIOQUÍMICO DE LA BIOMASA HETERÓTROFA DE BIORREACTORES DE MEMBRANA

Estos ensayos se centraron en la línea de aguas de la planta piloto y el comportamiento que presenta la biomasa heterótrofa frente a distintos choques farmacéuticos con el fin de estimar el límite del sistema. Se puso en marcha la planta piloto y, una vez alcanzado el estado estacionario, se realizó un barrido de respirometrías.

4.1.1 Estudio del efecto de los compuestos bisfenol A, carbamazepina y ciprofloxacina sobre la biomasa heterótrofa procedente de la planta piloto a escala semitécnica

Fueron estudiados dos TRH, el primero de 12 horas y el segundo de 18 horas. Además la planta se encontraba sometida a bajas temperaturas constantes debido a las condiciones climáticas de la zona de Granada donde se encuentra situada la EDAR Los Vados.

4.1.1.1 Funcionamiento de las membranas

La planta piloto consta de un MBR donde se encuentran sumergidos cuatro módulos de membranas y fue descrita en la [Sección 3.8](#). Estos fueron controlados y se hizo un seguimiento de la presión transmembrana. Durante el transcurso de la investigación no fue necesario ningún ciclo de limpieza y recuperación de los módulos de membranas. Las membranas trabajaron a bajos flujos y baja permeabilidad, la cual se mantuvo entre $1,29 - 2,22 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. En la Tabla 8 se presentan los valores de trabajo de las membranas.

Tabla 8. Valores de trabajo de permeabilidad.

			Presión (bar)	Δ PTM	Permeabilidad $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	Permeabilidad $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$
12 TRH	Diciembre	Succión	0,05	0,95	0,001986	1,99
		Contralavado	0,15	0,85	0,002190	2,22
	Diciembre	Succión	0,20	0,80	0,002358	2,36
		Contralavado	0,15	0,85	0,002219	2,22
18 TRH	Enero	Succión	0,10	0,90	0,001395	1,39
		Contralavado	0,25	0,75	0,001674	1,67
	Enero	Succión	0,03	0,98	0,001287	1,29
		Contralavado	0,25	0,75	0,001674	1,67

PTM: presión transmembrana; TRH: tiempo de retención hidráulico

4.1.1.2 Caracterización de la planta piloto

Durante el desarrollo del estudio, periódicamente fueron recogidas muestras de influente y efluente para caracterizar la planta. Las pruebas realizadas (Tabla 9) fueron la DBO₅, DQO, pH, conductividad, SS y SSV.

En el efluente se detectaron valores de sólidos en suspensión superiores a los 5 mg L⁻¹, lo que pudo deberse al ensuciamiento del tanque de contralavado durante las diferentes fases experimentales.

4.1.1.3 Estudio cinético

Se utilizaron como compuestos para dopar el fango activo procedente de la planta piloto en el laboratorio el bisfenol A (BPA), ciprofloxacina (CPF) y carbamazepina (CBZ). Las respirometrías se realizaron primero con dopajes individuales y posteriormente con dopajes de la mezcla de los compuestos en el respirómetro. Para el bisfenol A se preparó una disolución del compuesto de 2 mg (Leyva-Díaz et al., 2017) en 2 mL de metanol grado HPLC (Merck, Darmstadt, Alemania) (Dorival-García et al., 2014; Stasinakis et al., 2008) y se agregó al respirómetro durante la fase de homogeneización del ensayo de dopaje. Además, se agregaron 2 mL de metanol al respirómetro durante el ensayo de

homogeneización de referencia sin dopar para evitar efectos secundarios generados por la adición de metanol en la prueba de dopaje.

Tabla 9. Caracterización de la planta de laboratorio para las muestras de influente y efluente.

Resp.	Muestra	SS (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	pH	Conductividad (μS cm ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	DBO ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)
1	Influente	70	62	7,65	1087	448	240
2	Influente	28	4	7,94	1235	465	300
3	Influente	80	59	7,50	1122	388	230
4	Influente	94	75	7,63	1274	ND	310
5	Influente	78	75	7,68	1178	441	280
6	Influente	77	64	7,48	1020	404	310
7	Influente	49	38	7,80	1030	ND	310
8	Influente	109	91	7,66	1178	461	320
1	Efluente	2	1	7,74	974	54	36
2	Efluente	1	ND	7,34	886	46	29
3	Efluente	9	4	7,04	886	47	13
4	Efluente	10	1	6,98	918	47	13
5	Efluente	13	11	7,58	1149	46	9
6	Efluente	11	8	8,06	1045	47	36
7	Efluente	4	ND	8,23	1078	46	44
8	Efluente	8	3	8,10	1085	48	19

Resp: respirometría; ND: no detectado; SS: sólidos en suspensión; SSV: sólidos en suspensión volátiles; DQO: demanda química de oxígeno; DBO₅: demanda biológica de oxígeno al quinto día.

En el caso de la carbamazepina se agregó un total de 1 mg al litro de licor mezcla del respirómetro durante la fase de homogeneización en los ensayos con dopaje para alcanzar una concentración de 1000 μg L⁻¹. De la misma manera se agregó 0.1 mg de ciprofloxacina para mantener una concentración en el respirómetro de 100 μg L⁻¹ (Calero-Díaz et al., 2017).

El ensayo de los tres compuestos dopados se llevó a cabo añadiéndolos en las mismas concentraciones de las de los ensayos de dopaje individual.

Se llevaron a cabo ocho pares diferentes de experimentos respirométricos de control y dopaje. Fueron realizados en dos fases variándose el TRH de 12 a 18 horas. En la Tabla 10 se muestra el diseño de experimentos y las características del licor mezcla usado en los ensayos.

Tabla 10. Diseño de experimentos en la planta piloto y características del licor mezcla utilizado.

Resp.	Compuesto emergente	MLSS (mg L ⁻¹)	TRH (h)	F/M (kg DBO ₅ kg MLSS ⁻¹ d ⁻¹)	Temp. (°C)	pH	Conductividad (μS cm ⁻¹)
1	Bisfenol A	2033	12	0,010	5	7,07	895
2	Carbamazepina	1633	12	0,015	8	7,11	898
3	Ciprofloxacina	2333	12	0,008	7	7,50	880
4	Mezcla	2166	12	0,012	6	7,00	908
5	Bisfenol A	2400	18	0,006	6	8,31	1055
6	Carbamazepina	2333	18	0,007	5	7,92	1058
7	Ciprofloxacina	2000	18	0,009	5	7,85	1083
8	Mezcla	2866	18	0,006	5	7,98	973

MLSS: concentración de sólidos en suspensión. TRH: tiempo de retención hidráulico. F/M: relación entre la cantidad de materia orgánica del influente y la cantidad de microorganismos presentes en el sistema.

Se puede observar que, bajo las condiciones de operación estudiadas, las relaciones F/M se corresponden a bajas cargas orgánicas con respecto a la concentración de microorganismos para compensar el efecto de la baja temperatura.

El resultado del ensayo estático (respiración exógena) de las respirometrías realizadas para fase 1 con un TRH de 12 horas y para la fase 2 con un TRH de 18 horas se incluyen en las Figuras 9 y 10.

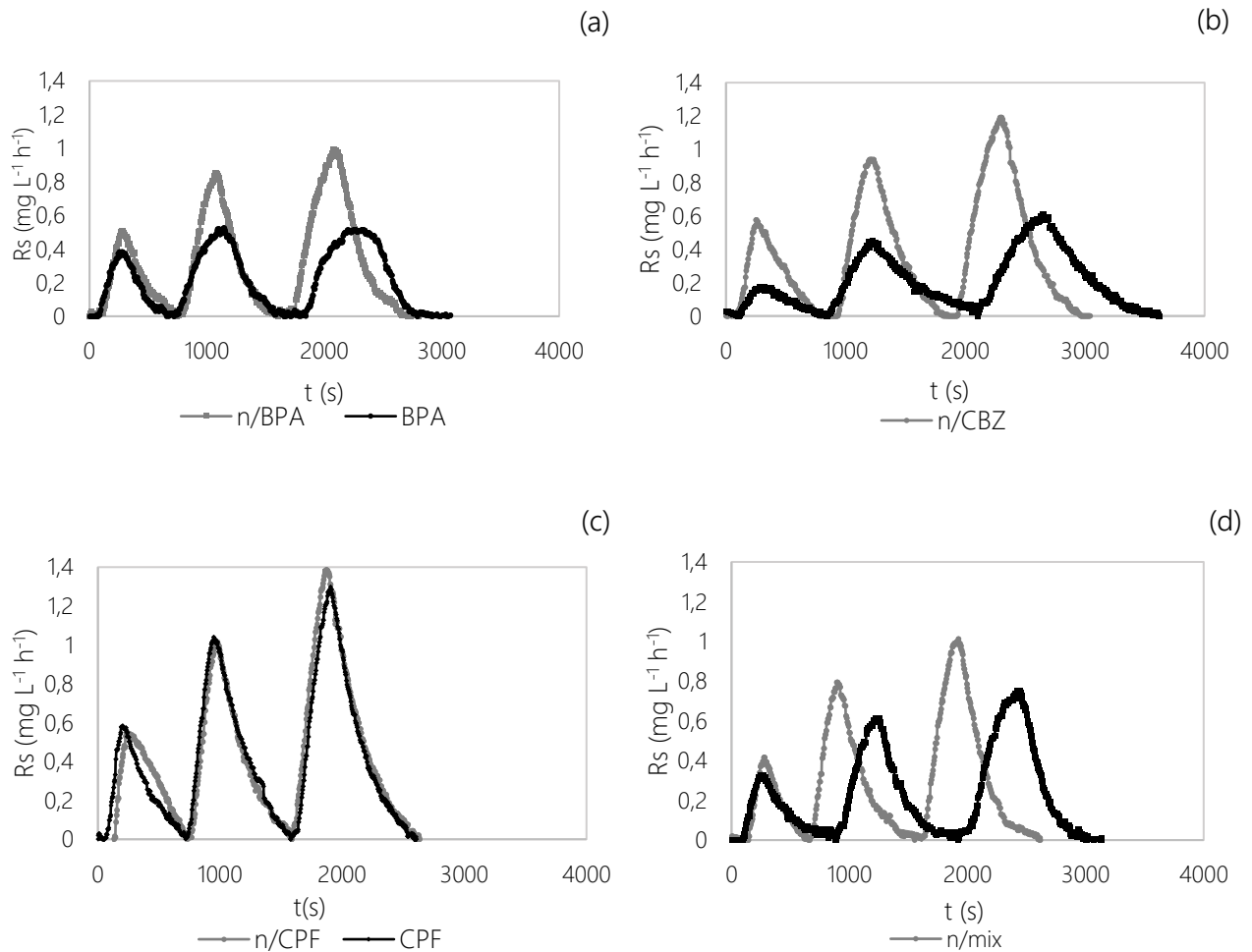


Figura 9. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos en la fase 1 (TRH 12 h). (a) Fase 1: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 1: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 1: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 1: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

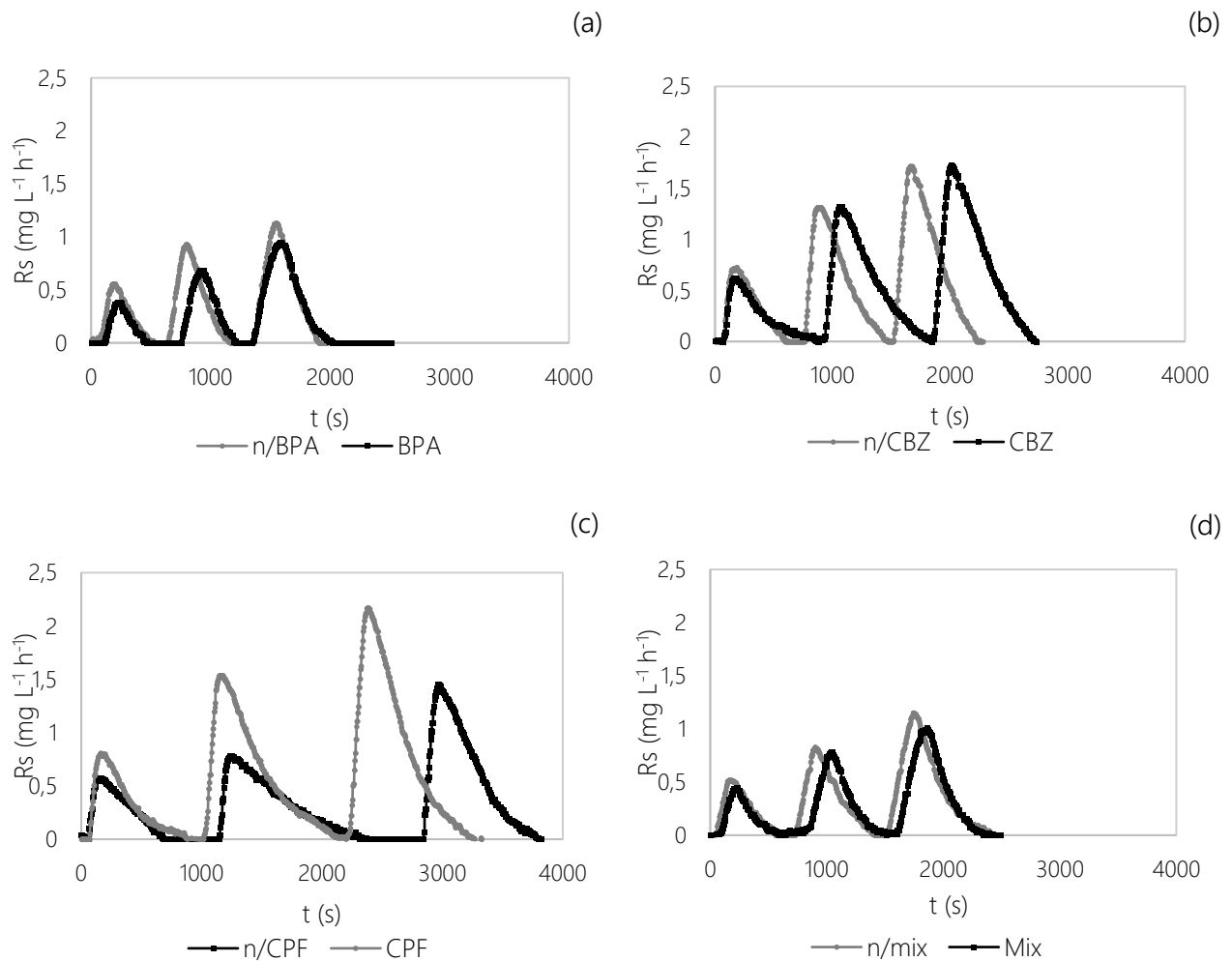


Figura 10. Evolución con el tiempo de tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos en la fase 2 (TRH 18 h). (a) Fase 2: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 2: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 2: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 2: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

En la fase operativa 1 (Figura 9), la presencia de BPA o ciprofloxacina no modificó la duración de los ensayos respirométricos. Por otro lado, el choque de carbamazepina aumentó la duración de las pruebas respirométricas de 3000 a 3500

segundos. La mezcla de contaminantes emergentes mostró el mismo efecto que la carbamazepina, extendiendo la duración de 2600 a 3000 segundos aproximadamente, lo que implica que hubo más tiempo para que la biomasa heterótrofa degradara el sustrato de materia orgánica. Esto sugiere una mayor influencia de la carbamazepina sobre la duración de los experimentos cinéticos.

En relación con la fase operativa 2 (Figura 10), tanto la carbamazepina como la ciprofloxacina provocaron un aumento en la duración de las pruebas respirométricas, alrededor de 500 segundos cada una. Sin embargo, el BPA no cambió la duración de estos experimentos. La misma tendencia se observó con la mezcla de compuestos emergentes, lo que sugiere un mayor efecto del BPA con TRH más prolongados.

En cuanto a los valores de R_s , los fármacos redujeron los tres valores máximos de R_s de las respirometrías, a excepción de la ciprofloxacina, en la fase 1. Este efecto no se observó en la fase 2, lo que podría deberse a que un mayor TRH compensó la posible reducción de R_s . En vista de esto, la adición de ciprofloxacina incluso favoreció la tasa dinámica de consumo de oxígeno.

Al comparar los valores de R_s de ambas fases de operación, cabe resaltar que los ensayos de la fase 1 en presencia de contaminantes tuvieron valores de R_s más bajos que los ensayos de la fase 2, lo que podría deberse a las mejores condiciones de operación correspondientes a las muestras de la segunda fase, es decir, un TRH mayor y concentraciones de MLSS ligeramente más altas.

El resultado del ensayo dinámico (respiración endógena) de las respirometrías realizadas para fase 1 con un TRH de 12 horas y para la fase 2 con un TRH de 18 horas se incluyen en las Figuras 11 y 12.

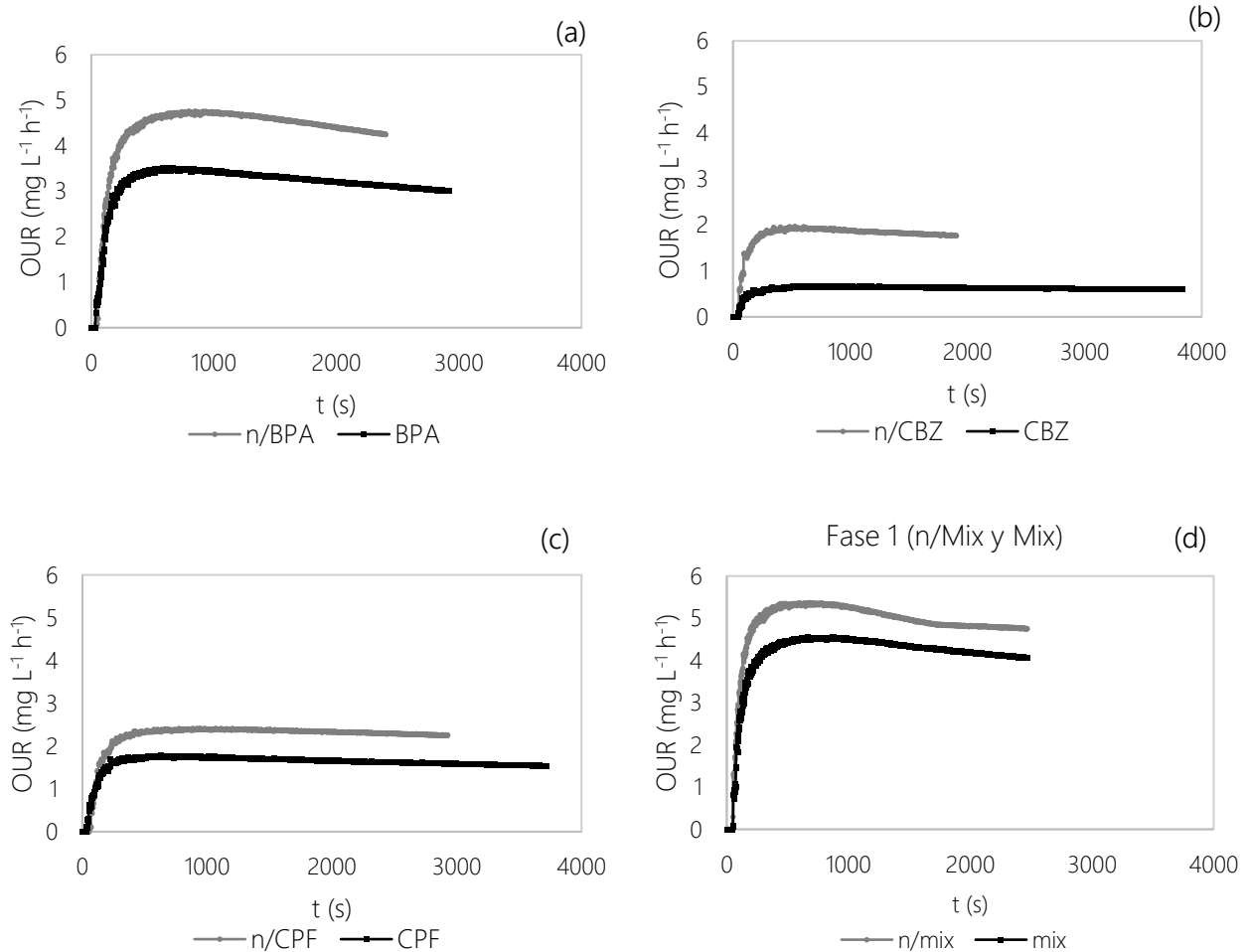


Figura 11. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos para la fase 1. (a) Fase 1: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 1: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 1: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 1: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

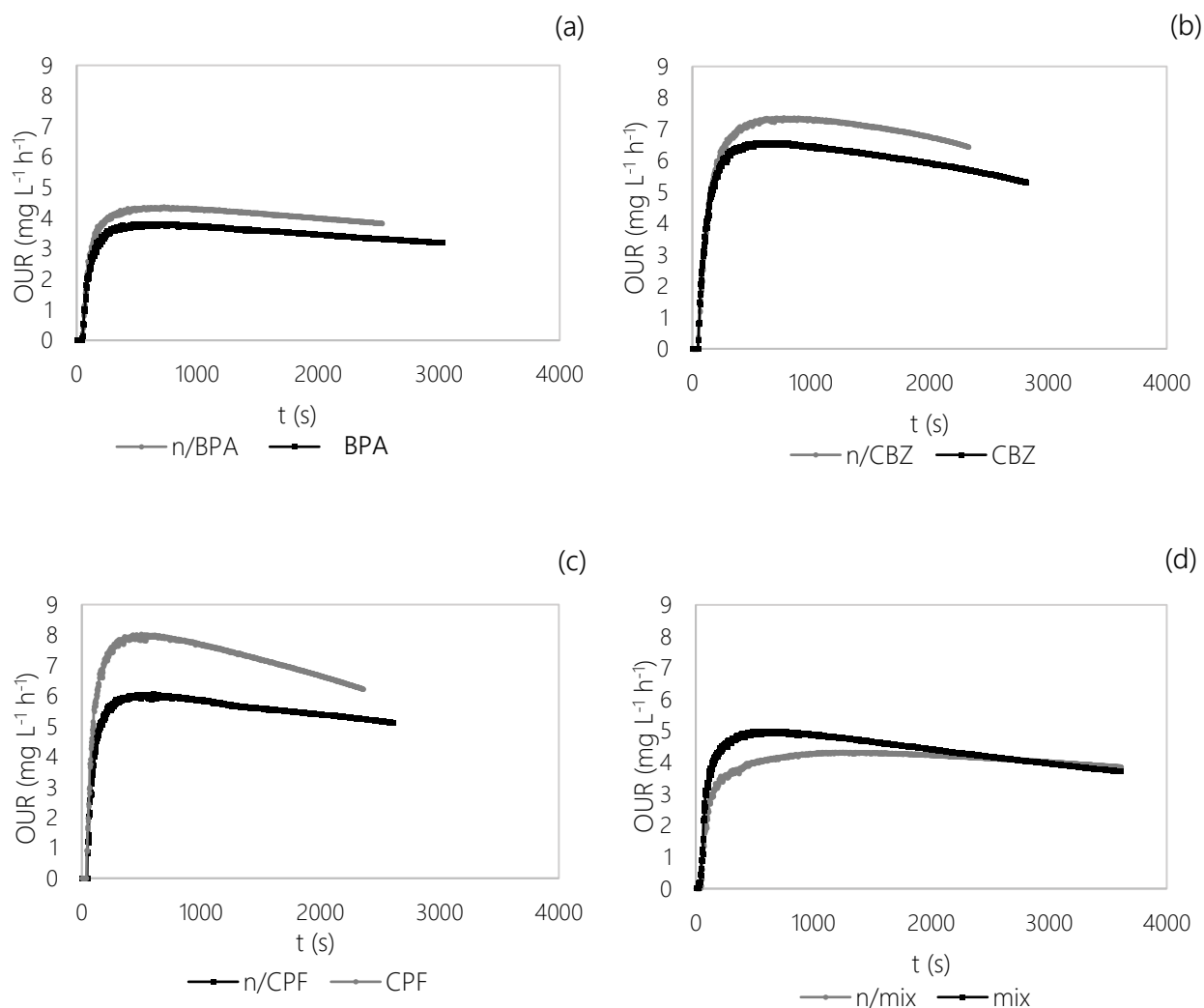


Figura 12. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en los experimentos respirométricos en ausencia y presencia de contaminantes para la determinación de los parámetros cinéticos para la fase 2. (a) Fase 2: control sin BPA y con BPA. (b) Fase 2: control sin carbamazepina y con carbamazepina. (c) Fase 2: control sin ciprofloxacina y con ciprofloxacina. (d) Fase 2: control sin mezcla de fármacos y con mezcla de fármacos.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

En general, la presencia de contaminantes en ambas fases tendió a disminuir el valor máximo de la tasa de consumo endógeno de oxígeno OUR_{end} , en comparación con los valores correspondientes a las pruebas de control. Además, como se observó anteriormente para R_s , los valores finales de OUR en presencia de

los contaminantes emergentes fueron más altos en la fase 2 frente a la fase 1, lo que podría haber sido causado por unas condiciones de operación más favorables de la fase 2 (un TRH y concentración de MLSS mayores).

A partir de los datos obtenidos en las respirometrías, se realizaron los cálculos de las constantes cinéticas. Además, como se pretende evaluar el efecto de la baja temperatura de operación en las constantes cinéticas, se planteó la siguiente secuencia de cálculo para corregir las constantes obtenidas a la temperatura de la planta. La evaluación de los parámetros cinéticos a la temperatura de trabajo se realizó aplicando la ecuación 20 propuesta en el Metcalf (Metcalf et al., 2004).

$$r_T = r_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (20)$$

Donde r_T : parámetros cinéticos a temperatura de trabajo

r_{20} : parámetros cinéticos a 20°C

θ : parámetro estándar de ajuste con un valor de 1,04 para el MBR

T: temperatura de trabajo

La estimación de la tasa neta de crecimiento de biomasa heterótrofa $r'_{x,H}$, basada en la tasa de crecimiento de la biomasa y la tasa de descomposición, se calculó a partir de la ecuación 21.

$$r'_{x,H} = \frac{\mu_{m,H} \cdot S}{K_M + S} \cdot X_H - b_H \cdot X_H \quad (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (21)$$

En la Tabla 11 se recogen los valores para cada ensayo a la temperatura de la respirometría estándar (20°C).

Tabla 11. Parámetros cinéticos a la temperatura de respirometría de 20°C.

Compuesto	Resp.	μ_m (h ⁻¹)	K_M (mgO ₂ L ⁻¹)	Y_H (mgSSV mgO ₂ ⁻¹)	b_H (día ⁻¹)	$r_{su,H}$ (mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	$r'_{x,H}$ (mgSSV L ⁻¹ h ⁻¹)
Bisfenol A (1)	Control	0,0224	3,6823	0,6243	0,1011	47,8169	23,8453
	Dopada	0,0084	1,1049	0,6367	0,0761	18,5209	7,27150
Carbamazepina (1)	Control	0,0259	4,0224	0,6868	0,0573	41,1775	25,4455
	Dopada	0,0314	5,1148	0,6691	0,0192	50,1847	32,6281
Ciprofloxacina (1)	Control	0,0378	7,8164	0,6616	0,0478	85,7522	53,2429
	Dopada	0,0189	3,9671	0,6624	0,0351	46,2222	28,0582
Mezcla (1)	Control	0,0136	1,5602	0,6597	0,1132	29,6647	12,5654
	Dopada	0,0187	3,5492	0,6634	0,0960	38,9290	19,8848
Bisfenol A (2)	Control	0,0455	9,2084	0,6597	0,1240	105,8741	60,3232
	Dopada	0,0172	2,0704	0,6720	0,0748	45,0740	24,5512
Carbamazepina (2)	Control	0,0290	6,8468	0,6031	0,1336	80,9733	38,0842
	Dopada	0,0172	4,5470	0,5948	0,1172	50,7934	20,7853
Ciprofloxacina (2)	Control	0,0283	6,3899	0,6083	0,1273	60,6133	28,9932
	Dopada	0,0201	4,5200	0,5699	0,1585	47,7319	17,3922
Mezcla (2)	Control	0,0215	5,4844	0,6281	0,0668	71,2456	38,3015
	Dopada	0,0132	2,5114	0,6378	0,0788	45,6430	21,5082

Y_H : tasa de producción de la biomasa heterótrofa referida al oxígeno; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla; $r'_{x,H}$: tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa; (1) Fase 1 (TRH 12 horas); (2) Fase 2 (TRH 18 horas); Resp.: respirometría.

A partir de estos datos, en la Figura 13 se muestra la representación de $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$, que engloban el resto de parámetros cinéticos, en ausencia y presencia de los compuestos contaminantes para 20°C para las fases 1 y 2.

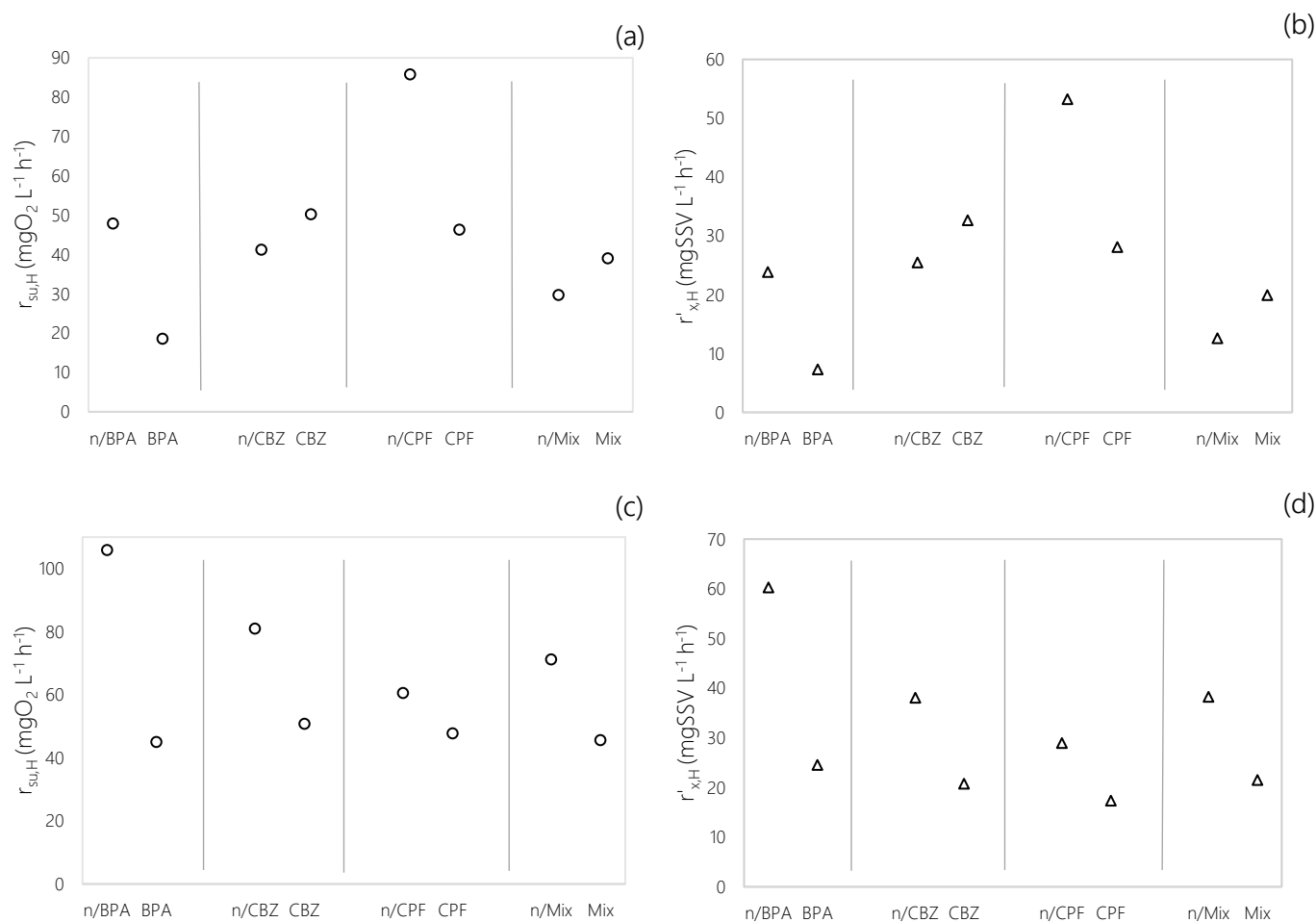


Figura 13. Influencia de la presencia o no de medicamentos en $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$ en la fase 1 y 2 a 20°C. (a) $r_{su,H}$ en fase 1 a 20°C. (b) $r'_{x,H}$ en fase 1 a 20°C. (c) $r_{su,H}$ en fase 2 a 20°C. (d) $r'_{x,H}$ en fase 2 a 20°C.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

En la Tabla 12 se recogen los valores para cada ensayo a la temperatura de trabajo en planta piloto.

Tabla 12. Parámetros cinéticos a la temperatura de trabajo de la planta piloto. (1) Fase 1 (TRH 12 horas); (2) Fase 2 (TRH 18 horas).

Compuesto	Resp.	μ_m (h ⁻¹)	K_M (mgO ₂ L ⁻¹)	Y_H (mgSSV mgO ₂ ⁻¹)	b_H (día ⁻¹)	$r_{su,H}$ (mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	$r'_{x,H}$ (mgSSV L ⁻¹ h ⁻¹)
Bisfenol A (1)	Control	0,0124	2,0447	0,3467	0,0562	49,2141	13,7248
	Dopada	0,0047	0,6135	0,3535	0,0423	18,6876	4,0965
Carbamazepina (1)	Control	0,0162	2,5124	0,4290	0,0358	42,4592	16,4430
	Dopada	0,0196	3,1947	0,4179	0,0120	52,1435	21,1980
Ciprofloxacina (1)	Control	0,0227	4,6943	0,3974	0,0287	90,9312	34,0342
	Dopada	0,0114	2,3825	0,3978	0,0211	47,7053	17,4411
Mezcla (1)	Control	0,0079	0,9010	0,3809	0,0653	30,0730	7,4117
	Dopada	0,0108	2,0496	0,3831	0,0554	40,1192	11,9389
Bisfenol (2)	Control	0,0263	5,3176	0,3809	0,0716	113,9012	37,8930
	Dopada	0,0099	1,1956	0,3881	0,0432	45,9095	15,5019
Carbamazepina (2)	Control	0,0161	3,8018	0,3349	0,0742	85,8267	22,7722
	Dopada	0,0095	2,5248	0,3303	0,0651	52,8674	12,2263
Ciprofloxacina (2)	Control	0,0157	3,5481	0,3378	0,0707	64,0897	17,2732
	Dopada	0,0112	2,5098	0,3164	0,0880	49,7099	10,2832
Mezcla (2)	Control	0,0119	3,0453	0,3488	0,0371	74,6500	22,4548
	Dopada	0,0073	1,3945	0,3542	0,0437	46,6750	12,3083

Y_H : tasa de producción de la biomasa heterótrofa referida al oxígeno; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : Tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla; $r'_{x,H}$: tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa; BPA: bisfenol A; Resp.: respirometría.

A partir de estos datos, en la Figura 14 se muestran la representación de $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$, que engloban el resto de parámetros cinéticos, en ausencia y presencia de los compuestos contaminantes para la temperatura de trabajo de la planta para las fases 1 y 2.

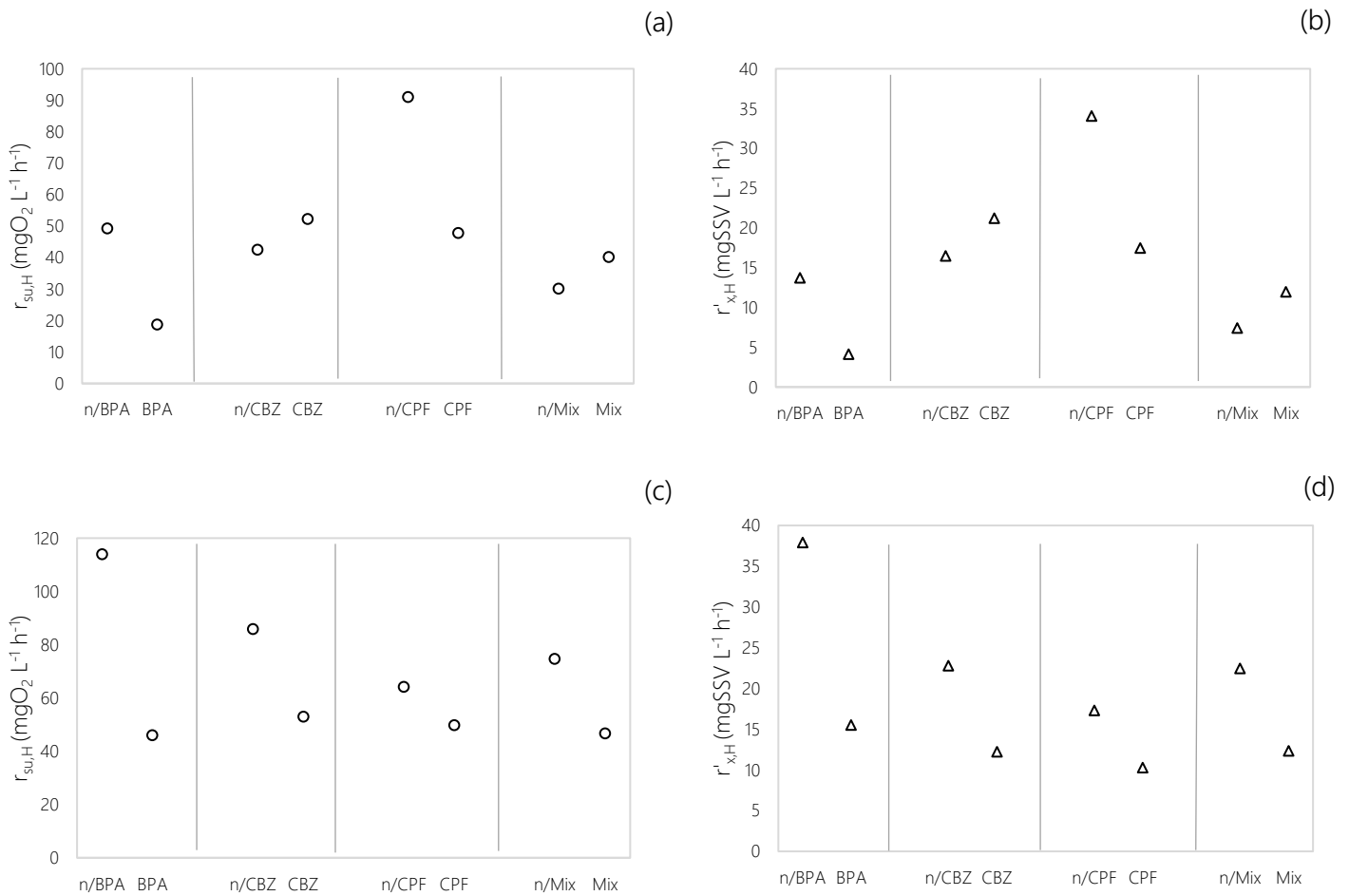


Figura 14. Influencia de la presencia o no de medicamentos en $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$ en la fase 1 y 2 a la temperatura de operación en planta. (a) $r_{su,H}$ en fase 1 a la temperatura de operación. (b) $r'_{x,H}$ en fase 1 a la temperatura de operación. (c) $r_{su,H}$ en fase 2 a la temperatura de operación. (d) $r'_{x,H}$ en fase 2 a la temperatura de operación.

n/BPA: Ausencia de bisfenol A. BPA: Presencia de bisfenol A. n/CBZ: Ausencia de carbamazepina. CBZ: Presencia de carbamazepina. n/CPF: Ausencia de ciprofloxacina. CPF: Presencia de ciprofloxacina. n/Mix: Ausencia de mezcla de productos farmacéuticos. Mix: Presencia de mezcla de productos farmacéuticos.

Para la fase 1 (Tabla 12), independientemente de la temperatura, la tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa disminuyó un 62,26 % y un 49,28 % en presencia del bisfenol A y de ciprofloxacina, respectivamente. Sin embargo, este parámetro cinético aumentó un 21,32 % cuando se le añadió carbamazepina. En presencia de la mezcla de compuestos, μ_{max} aumentó un 37,37 %, lo que sugiere que el efecto de la carbamazepina se impuso. En la fase 2, todos

los contaminantes redujeron los valores de μ_{\max} entre un 28,86 % y un 62,24 %, con una reducción de 38,56 % en presencia de la mezcla de contaminantes emergentes. En consecuencia, un TRH más prolongado no mejoró la tasa de crecimiento. Además, el funcionamiento a la temperatura de operación de planta, la cual es muy baja, disminuyó los valores de μ_{\max} de 37,54 % a 44,47 % en la fase 1 y de 42,25 % a 44,47 % en la fase 2. La tendencia general de reducción en μ_{\max} implicó que la biomasa heterótrofa requirió más tiempo para oxidar la materia orgánica en presencia de contaminantes emergentes y a temperaturas más bajas.

En cuanto a la evolución de K_M (Tabla 12), esta constante mostró una tendencia similar en ambas fases. En la fase 1 se observó una reducción del coeficiente de semisaturación de la materia orgánica en presencia del bisfenol A (69,99 %) y ciprofloxacina (49,24 %), con porcentajes de aumento del 27,16 % y del 127,49 % con carbamazepina y la mezcla los compuestos, respectivamente. En la fase 2, K_M se redujo en presencia de contaminantes entre un 29,26 % y un 77,52 % con los choques individuales y un 54,21 % con la mezcla de contaminantes. En este caso, el trabajar con un TRH mayor pareció mejorar el coeficiente de semisaturación de la materia orgánica. El efecto del descenso de temperatura fue idéntico al obtenido para la tasa máxima de crecimiento específico con los mismos porcentajes de reducción. El patrón global de la reducción de K_M podría indicar que se requirió menos sustrato disponible para alcanzar μ_{\max} , lo que indica que el sistema no fue inhibido por el sustrato.

En cuanto a la cantidad de biomasa heterótrofa producida por sustrato oxidado (Tabla 12), los resultados no muestran una tendencia clara, con incrementos que van del 1,88 % al 1,98 % con el bisfenol A y del 0,56 % al 1,55 % con la mezcla de contaminantes emergentes en ambas fases. La carbamazepina ejerció un efecto negativo sobre este parámetro, con porcentajes de reducción del 1,38-2,58 %, mientras que la ciprofloxacina aumentó el Y_H en el TRH de 12 h (0,12 %) y lo redujo en el TRH de 18 h (6,31 %). Por tanto, la influencia de los diferentes contaminantes

emergentes sobre este parámetro cinético fue casi insignificante. Sin embargo, a la temperatura de operación de la planta piloto se observó una clara reducción de la cantidad de biomasa heterótrofa producida por materia orgánica oxidada, con porcentajes de reducción similares a los obtenidos para μ_{\max} y K_M .

Finalmente, los valores de b_H (Tabla 12) disminuyeron en presencia de contaminantes entre un 24,76 % y un 66,51 % con las descargas individuales y un 15,19% con la mezcla de contaminantes en la fase 1. Sin embargo, la tendencia cambió en la fase 2 con la ciprofloxacina y la mezcla de contaminantes emergentes, con incrementos del 24,53 % y 17,89 %, respectivamente, lo que sugiere un mayor efecto del TRH con estos dopajes. Por lo tanto, la tasa de descomposición de la biomasa heterótrofa se redujo en presencia de contaminantes con la excepción de la ciprofloxacina y la mezcla de contaminantes emergentes para un TRH de 18 horas. Estos dos últimos casos indican que se oxida una mayor cantidad de biomasa por día, lo que conduce a una mayor pérdida de masa celular en presencia de ciprofloxacina y su mezcla con BPA y carbamazepina durante TRH mayores. Como se ve con μ_{\max} , la temperatura también redujo la tasa de descomposición de las bacterias heterótrofas, con porcentajes de reducción similares a los observados a 20°C.

El efecto de estas variaciones en los parámetros cinéticos que caracterizan a las bacterias heterótrofas en el biorreactor de membrana se incluye en los valores de la tasa de degradación del sustrato de eliminación de materia orgánica y la tasa neta de crecimiento de biomasa heterótrofa $r_{su,H}$ y $r'_{x,H}$. Estas constantes (Tabla 12) mostraron una tendencia similar a la seguida por μ_{\max} y K_M . En particular, en la fase 1, $r_{su,H}$ disminuyó un 61,27 % y un 62,03 % en presencia de bisfenol A a 20°C y 5°C, respectivamente, y disminuyó un 46,10 % y 47,54 % en presencia de ciprofloxacina a 20°C y 7°C, respectivamente. Por su parte, la carbamazepina provocó aumentos de $r_{su,H}$ de 21,87 % y 22,81 % a 20°C y 8°C, respectivamente. El mismo patrón ocurrió con la mezcla de los tres contaminantes emergentes, con aumentos en $r_{su,H}$ de 31,23

% y 33,41 % a 20°C y 6°C, respectivamente, lo que indica un posible mayor efecto de la carbamazepina en la mezcla de contaminantes. En la fase 2, durante un TRH más largo, todos los contaminantes redujeron la tasa de degradación de la materia orgánica entre un 21,25 % y un 57,43 % a 20°C y entre un 22,44 % y un 59,69 % entre 5 y 6°C, con reducciones del 35,94 % a 20°C y del 37,47 % a 5°C en presencia de la mezcla de compuestos. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas cuando la temperatura disminuyó de 20°C a los valores de operación, con ligeros aumentos desde 0,90 % hasta 7,58 %. Cabe destacar que, independientemente de la temperatura, la materia orgánica se degradó más rápido durante un TRH mayor con dopaje similar debido al mayor tiempo de contacto entre el sustrato y los microorganismos en el interior del biorreactor.

En cuanto al comportamiento de $r'_{x,H}$, el patrón fue similar al descrito para $r_{su,H}$, con un incremento del 51,25 % y del 68,08 % a 20°C y 6°C para la mezcla de contaminantes en la fase 1. Sin embargo, durante un TRH de 18 horas, este parámetro disminuyó en un 43,84 % y un 45,19 % a 20°C y 5°C, respectivamente. Esto podría deberse a una menor actividad de la biomasa durante la operación en la fase 2. Además, el hecho de trabajar a bajas temperaturas disminuyó $r'_{x,H}$ entre un 35,03 % y un 43,66 % en la fase 1 y entre un 37,18 % y un 42,77 % en la fase 2, lo que indica un efecto evidente de la temperatura sobre $r_{su,H}$.

Con respecto al efecto sinérgico de los tres compuestos, no se observó sobre $r_{su,H}$ ni sobre $r'_{x,H}$, independientemente de la temperatura, ya que los valores de estas tasas cinéticas estaban incluidos en los rangos obtenidos con el dopaje individual de cada compuesto. En particular, a la temperatura de operación de la planta, los valores de $r_{su,H}$ con las adiciones individuales variaron de 18,6876 a 52,1435 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ para un TRH de 12 horas a 45,9095 a 52,8674 mgO₂ L⁻¹ h⁻¹ para un TRH de 18 horas. Los valores obtenidos para la mezcla de fármacos fueron de 40,1192 y 46,6750 mgO₂ L⁻¹ h⁻¹ para TRH de 12 y 18 h, respectivamente. En cuanto a los valores $r'_{x,H}$ estos oscilaron entre 4,0965 y 21,1980 mgSSV L⁻¹ h⁻¹ para un TRH de 12 horas y

variaron entre 10,2832 y 14,5019 mgSSV L⁻¹ h⁻¹ para el TRH de 18 horas, donde los valores obtenidos con la mezcla de compuestos fue 11,9389 y 12,3083 mgSSV L⁻¹ h⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, el efecto sinérgico de los tres compuestos no empeoró los resultados con los dopajes individuales.

El comportamiento presentado por la biomasa heterótrofa fue contrario al observado por otros autores en presencia de bisfenol A (Leyva-Díaz et al., 2017). En particular, a temperaturas de 12,1 a 31,1 °C, estos autores obtuvieron valores de $r_{su,H}$ que varían de 50 a 200 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ y $r'_{x,H}$ que varían de 20 a 170 mg SSV L⁻¹ h⁻¹ en presencia de bisfenol A, que superó los valores correspondientes a la ausencia de este compuesto. En esta investigación, los valores de $r_{su,H}$ variaron de 18,6876 a 45,9095 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹, y los de $r'_{x,H}$ variaron de 4,0965 a 14,5019 mg SSV L⁻¹ h⁻¹, lo que pone de manifiesto un mayor efecto de las considerablemente bajas temperaturas en las bacterias heterótrofas (Hülßen et al., 2016; Pei et al., 2020). En referencia a este hecho, (Dorival-García et al., 2014) obtuvo que la presencia de la mezcla de carbamazepina, ciprofloxacina e ibuprofeno casi duplicó la tasa $r_{su,H}$ de la respirometría de control en un biorreactor de membrana, con valores que fluctuaron de 183,97 a 192,88 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ a temperaturas que variaron de 18,9 a 21,4 °C, y la misma tendencia se obtuvo (Antonio Monteoliva-García et al., 2019) en un biorreactor de membrana de 12,6 y 21,5°C. El autor (Aubenneau et al., 2010) no observó ninguna inhibición de la eliminación de DQO bajo respiración exógena en presencia de carbamazepina a 20°C y condiciones similares de MLSS y TRH. Esto refuerza la mayor influencia de las bajas temperaturas sobre el comportamiento cinético de las bacterias heterótrofas, lo que podría dificultar la aclimatación de las poblaciones bacterianas en presencia de microcontaminantes.

4.1.2 Estudio del efecto de los compuestos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina sobre la biomasa heterótrofa procedente de la planta piloto a escala semitécnica

Durante esta fase de la investigación, se llevaron a cabo ciclos experimentales de funcionamiento de la planta piloto descrita en la [Sección 3.8](#) en los que se modificaron la concentración de MLSS y el TRH, mientras que el tiempo de retención celular (SRT) fue fijado por las variables ambientales. Para su puesta en marcha, la planta piloto fue inoculada con licor mezcla del reactor biológico de la EDAR de Los Vados de Granada, donde estaba situada. Tras un periodo de adaptación de la biomasa a las nuevas condiciones de operación, se fijó un caudal de purga del sistema una vez alcanzado el estado estacionario.

4.1.2.1 Condiciones de operación de la planta piloto

Se trabajó con un TRH de 6 y 12 horas y el influente de alimentación procedía de la decantación primaria de la EDAR de Los Vados. La planta piloto estuvo en funcionamiento continuo durante el desarrollo de todos los ciclos y se tomaron muestras diarias del influente, biorreactor y efluente para caracterizar al completo la planta piloto. Se realizaron ensayos para calcular la concentración de MLSS, DBO₅, DQO, pH, temperatura y conductividad. La Tabla 13 muestra las condiciones de operación estudiadas.

Tabla 13. Condiciones de operación de la planta piloto en el estudio del efecto de dopajes realizados en laboratorio.

Ciclo	TRH (h)	MLSS (mg L ⁻¹)	Temperatura media (°C)	SRT (día)
1	6	4256 ± 1023	21,4	22,3
2	6	7477 ± 869	19,1	10,7
3	12	6151 ± 386	20,0	38,5
4	12	2888 ± 371	18,0	36,5

MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. TRH: tiempo de retención hidráulico. SRT: tiempo de retención celular.

Una vez alcanzados los MLSS objetivo, fue fijado un caudal de purga del sistema que mantuviera constante la concentración de MLSS en el MBR, imponiéndose así el SRT. Los SRT obtenidos fueron elevados en todos los casos debido a las condiciones ambientales de la zona y sus elevadas temperaturas. Las pruebas se realizaron en días diferentes una vez alcanzado el estado estacionario en cada ciclo de funcionamiento, recogiendo muestras de biomasa para las respirometrías en el laboratorio.

Las concentraciones de fármacos que fueron añadidas para realizar las respirometrías en el laboratorio se encuentran definidas en la [Sección 3.7](#), y fueron añadidas en el respirómetro de forma individual y de forma combinada. En la Tabla 14 se muestran las distintas dosificaciones realizadas para este estudio.

Tabla 14. Concentración de los productos farmacéuticos utilizados en cada dopaje realizado en el laboratorio de la biomasa procedente de la planta piloto.

Fármaco	Dopaje 1 (mg L ⁻¹)	Dopaje 2 (mg L ⁻¹)	Dopaje 3 (mg L ⁻¹)
Diclofenaco	0,95	2,37	9,48
Eritromicina	0,58	1,44	5,76
Ibuprofeno	0,06	0,13	0,56
Mezcla de fármacos	Dopaje 1 de los 3 compuestos	Dopaje 2 de los 3 compuestos	Dopaje 3 de los 3 compuestos

4.1.2.2 Estudio cinético

Durante el estado estacionario de cada ciclo, parte del fango activo purgado del sistema para mantener las condiciones operativas de la planta fue utilizado para una batería de respirometrías con dopajes realizados en el laboratorio. Este estudio pretende conocer el comportamiento de la biomasa heterótrofa de la planta piloto frente a dopajes individuales y combinados de los fármacos estudiados. Por lo tanto, en cada ciclo se realizaron trece respirometrías, lo que hace un total de 52 respirometrías realizadas.

Ibuprofeno

A continuación, en la Tabla 15 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías en las que se realizó el dopaje de la biomasa heterótrofa en el respirómetro solo para el fármaco ibuprofeno en sus distintas concentraciones. También se muestran los resultados de las constantes cinéticas del licor mezcla sin dopar para comparar cómo se ha visto afectado por el fármaco.

Tabla 15. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de ibuprofeno.

		Media $Y_{H, VVS}$	K_M	μ_{max}	b_H día ⁻¹	r_{su} (mayor) (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	MLSS (mg L ⁻¹)
Ciclo 1	Referencia	0,59	3,97	0,009	0,063	12,84	4267
	C1 Ibuprofeno	0,57	2,06	0,004	0,053	9,27	4500
	C2 Ibuprofeno	0,59	8,21	0,016	0,068	15,34	4967
	C3 Ibuprofeno	0,58	11,78	0,018	0,066	12,41	4967
Ciclo 2	Referencia	0,65	2,73	0,011	0,067	36,37	7333
	C1 Ibuprofeno	0,57	1,61	0,003	0,101	13,56	6833
	C2 Ibuprofeno	0,59	28,28	0,036	0,078	16,29	7567
	C3 Ibuprofeno	0,63	2,09	0,006	0,095	20,34	7367
Ciclo 3	Referencia	0,56	21,42	0,019	0,039	9,14	6200
	C1 Ibuprofeno	0,53	4,19	0,003	0,033	6,91	6867
	C2 Ibuprofeno	0,53	2,74	0,002	0,031	6,74	6867
	C3 Ibuprofeno	0,56	59,73	0,058	0,033	9,17	6133
Ciclo 4	Referencia	0,64	2,65	0,013	0,028	15,17	2933
	C1 Ibuprofeno	0,66	4,57	0,021	0,105	18,57	2300
	C2 Ibuprofeno	0,65	16,25	0,073	0,032	18,50	2300
	C3 Ibuprofeno	0,65	6,97	0,019	0,024	16,37	3000

C1: concentración de dopaje 1; C2: concentración de dopaje 2; C3: concentración de dopaje 3. $Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En general, $Y_{H,SSV}$ se mantuvo constante o ligeramente superior en ausencia de ibuprofeno. Sin embargo, salvo en el ciclo 4, en todos los demás ciclos se observa

una ligera disminución en la primera concentración. Los valores de μ_{\max} variaron notablemente dentro de cada ciclo de funcionamiento sin que se detectara una tendencia clara en los propios valores. Tanto en los ciclos 1 y 2 para la concentración de fármaco 1, como en el ciclo 3 para las concentraciones de fármaco 1 y 2, los datos de referencia fueron superiores a los valores de las concentraciones, lo que implica que la biomasa heterótrofa necesita más tiempo para oxidarse.

En cuando a la evolución del parámetro r_{su} , en el ciclo 1, disminuye para la concentración de ibuprofeno 1 y luego recupera un valor cercano al de referencia para las concentraciones de fármaco 2 y 3. En el caso del ciclo 2, el parámetro disminuye considerablemente en las tres concentraciones de ibuprofeno con respecto al valor de referencia. Esta discrepancia de comportamiento en estos dos ciclos puede deberse al diferente periodo de adaptación de la biomasa al ibuprofeno. Aunque ambos ciclos tienen un TRH de 6 horas, la biomasa del ciclo 1 tiene un SRT mucho más largo (22,3 días) comparado con el ciclo 2 (10,7 días), lo que hace que el ciclo 1 se adapte mejor a pesar de tener una menor concentración de MLSS. Otros autores indican que un mayor SRT aumenta la diversidad de bacterias de crecimiento lento y favorece la eliminación de compuestos como el ibuprofeno (Kimura et al., 2007; Maeng et al., 2013; Taheran et al., 2016; Tambosi et al., 2010), lo que puede favorecer una buena reacción de la biomasa a la dopaje. Además, este comportamiento también podría verse favorecido por la temperatura (21,4°C y 19,1°C para los ciclos 1 y 2 respectivamente). Al ser más elevada en el ciclo 1, puede provocar que los microorganismos tengan una mayor actividad metabólica y puedan soportar mejor el efecto del tóxico en el sistema. Este comportamiento se produce de forma similar para los ciclos 3 y 4 pero con una variación menos pronunciada, originando que la adaptación de la biomasa heterótrofa al ibuprofeno sea ligeramente más favorable en el ciclo 3. En este caso, debido a la similitud de los tiempos de retención celular (ciclo 3: 38,5 días; ciclo 4: 36,4 días) y a que ambos operan en un TRH de 12 horas, la temperatura media del ciclo 3 es superior a la del

ciclo 4, lo que hace que la biomasa del ciclo 3 se adapte más rápidamente a las diferentes concentraciones de ibuprofeno.

Estas variaciones del parámetro r_{su} se producen también para el parámetro b_H , para el que, en el caso del ciclo 3, se produce un aumento muy brusco en la concentración de fármaco 1 que puede estar causado por un estrés químico del sistema debido a la adición de ibuprofeno. Este comportamiento ha sido observado por otros autores, quienes señalan que, al aumentar la concentración de ibuprofeno, la actividad microbiana se vio afectada (Andrea Londoño and Peñuela, 2015) e incluso inhibida (Jia et al., 2021).

Diclofenaco

En la Tabla 16 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías en las que se realizó el dopaje de la biomasa heterótrofa en el respirómetro solo para el fármaco diclofenaco en sus distintas concentraciones. También se muestran los resultados de las constantes cinéticas del licor mezcla sin dopar para comparar cómo se ha visto afectado por el fármaco.

En el caso del diclofenaco, el $Y_{H,SSV}$ se mantuvo constante con la primera concentración dopada de diclofenaco, pero disminuyó tras la adición de la segunda concentración, y se produjo un aumento por encima del valor de referencia para la tercera concentración. En cuanto a la tasa de crecimiento máximo específico μ_{max} , en el caso del ciclo 1 y 3, se produjo una disminución notable de su valor, lo que implica que a medida que aumenta la cantidad de fármaco añadido al fango activo, disminuye su actividad y necesita más tiempo para oxidarse. Sin embargo, esto no ocurre en el caso de los ciclos 2 y 4, en los que su valor se mantiene constante o aumenta. Esto se debe a que el choque farmacéutico producido por el diclofenaco hace que los microorganismos aumenten su actividad para contrarrestar el tóxico.

Tabla 16. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de diclofenaco.

		Media $Y_{H,WS}$	K_M	μ_{max}	b_H $día^{-1}$	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Ciclo 1	Referencia	0,55	2,64	0,005	0,029	7,92	3133
	C1 Diclofenaco	0,55	4,46	0,006	0,022	6,96	3133
	C2 Diclofenaco	0,50	1,62	0,003	0,027	6,98	3367
	C3 Diclofenaco	0,57	1,59	0,004	0,023	8,83	3367
Ciclo 2	Referencia	0,65	2,73	0,011	0,067	36,37	7333
	C1 Diclofenaco	0,65	4,04	0,016	0,047	36,62	7333
	C2 Diclofenaco	0,64	1,35	0,009	0,076	29,95	5800
	C3 Diclofenaco	0,62	16,09	0,021	0,046	13,60	5967
Ciclo 3	Referencia	0,56	21,42	0,019	0,039	9,14	6200
	C1 Diclofenaco	0,61	3,9	0,004	0,026	13,66	6000
	C2 Diclofenaco	0,62	2,90	0,005	0,027	11,58	6000
	C3 Diclofenaco	0,58	2,00	0,003	0,047	9,87	5667
Ciclo 4	Referencia	0,64	2,65	0,013	0,028	15,17	2933
	C1 Diclofenaco	0,65	ND	ND	0,037	15,57	2617
	C2 Diclofenaco	0,65	2,74	0,015	0,033	16,79	2617
	C3 Diclofenaco	0,66	2,50	0,017	0,035	19,84	2617

ND: no detectada actividad; C1: concentración de dopaje 1; C2: concentración de dopaje 2; C3: concentración de dopaje 3. $Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En el caso del parámetro r_{su} , para el ciclo 1, permanece aproximadamente constante. Sin embargo, se observa un descenso considerable en el ciclo 2 a medida que aumenta la concentración de diclofenaco. Esto indica que los microorganismos se han visto afectados por el fármaco y se ha producido un decaimiento del sistema. Este comportamiento es similar al que se produjo en el caso del ibuprofeno. El sistema presenta un comportamiento similar ante las sustancias antiinflamatorias ensayadas, ya que el sistema se ve favorecido por una mayor temperatura en el ciclo 1, lo que parece hacer a los microorganismos más activos metabólicamente y más capaces de soportar la toxina introducida frente a una mayor concentración de MLSS. Sin embargo, la biomasa no muestra el mismo comportamiento para los ciclos 3 y 4 y no parece seguir una tendencia clara, lo que parece deberse a un

mayor tiempo de retención hidráulico, que hace que la biomasa esté más estabilizada y reaccione mejor ante el contaminante introducido. Este comportamiento es el mismo que el de la otra sustancia antiinflamatoria estudiada (ibuprofeno), lo que concuerda con los hallazgos de otros autores (Gurung et al., 2019a; Kimura et al., 2007; Maeng et al., 2013; Taheran et al., 2016; Tambosi et al., 2010) que señalaron que un mayor SRT aumenta la diversidad bacteriana y favorece la reacción a compuestos como el diclofenaco.

Eritromicina

En la Tabla 17 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías en las que se realizó el dopaje de la biomasa heterótrofa en el respirómetro solo para el fármaco diclofenaco en sus distintas concentraciones. También se muestran los resultados de las constantes cinéticas del licor mezcla sin dopar para comparar cómo se ha visto afectado por el fármaco.

Para la tasa de producción de la biomasa heterótrofa $Y_{H,SSV}$ independientemente de la temperatura, MLSS y HRT durante la primera concentración de fármaco, disminuye frente a un aumento que se da en la concentración de fármaco 2, que resultó en una mayor actividad de la biomasa. Esto parece indicar que los microorganismos, ante el efecto de la eritromicina, que es un antibiótico, aumentan su actividad para contrarrestar el efecto nocivo producido. En el caso de μ_{max} , los valores se mantienen constantes en el caso del ciclo 1, lo que indica que la actividad microbiana no parece haberse visto afectada. Sin embargo, en el caso del ciclo 2, disminuye notablemente, indicando que los microorganismos han perdido la capacidad oxidativa ya que se ven afectados por el antibiótico. Lo mismo ocurre en el caso del ciclo 3, en el que su actividad se reduce notablemente, a excepción de la concentración de fármaco 1. Lo mismo ocurre en el caso del ciclo 4, en el que se reduce su capacidad de oxidación.

Tabla 17. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de eritromicina.

		Media $Y_{H,SSV}$	K_M	μ_{max}	b_H $día^{-1}$	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Ciclo 1	Referencia	0,55	2,64	0,005	0,029	7,92	3133
	C1 Eritromicina	0,47	5,50	0,004	0,033	5,71	3800
	C2 Eritromicina	0,59	3,26	0,005	0,042	7,92	3800
	C3 Eritromicina	0,51	2,05	0,003	0,031	8,52	3833
Ciclo 2	Referencia	0,65	2,73	0,011	0,067	36,37	7333
	C1 Eritromicina	0,61	3,33	0,006	0,053	19,18	8033
	C2 Eritromicina	0,64	1,91	0,006	0,026	23,80	8233
	C3 Eritromicina	0,61	4,40	0,008	0,022	18,82	8233
Ciclo 3	Referencia	0,56	21,42	0,019	0,039	9,14	6200
	C1 Eritromicina	0,58	22,98	0,026	0,034	10,34	6133
	C2 Eritromicina	0,59	5,46	0,008	0,035	10,92	6000
	C3 Eritromicina	0,60	2,22	0,004	0,030	11,91	6000
Ciclo 4	Referencia	0,64	2,65	0,013	0,028	15,17	2933
	C1 Eritromicina	0,65	19,45	0,068	0,024	18,34	3000
	C2 Eritromicina	0,64	3,73	0,016	0,017	18,54	3183
	C3 Eritromicina	0,65	1,71	0,009	0,016	13,12	3183

C1: concentración de dopaje 1; C2: concentración de dopaje 2; C3: concentración de dopaje 3. $Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

Al producirse un efecto similar en todos los ciclos, parece que la principal variable que afecta al sistema es la naturaleza antibiótica del compuesto, observándose efectos más leves con respecto al TRH y a la concentración de MLSS. Otros autores obtuvieron el mismo efecto sobre la biomasa, obteniéndose un impacto negativo sobre el crecimiento microbiano al reducir la tasa máxima de crecimiento heterótrofo (Aghili Dehnavi et al., 2021). Otro estudio reportó un comportamiento similar en biomasa tratada anaeróbicamente, donde a bajas concentraciones, la eritromicina no afecta a la biomasa debido a que presenta una ligera resistencia, pero sí se ve afectada a concentraciones más altas donde afecta a la biomasa por su naturaleza antibiótica (Amin et al., 2006).

Mezcla de ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina

En la Tabla 18 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías en las que se realizó el dopaje de la biomasa heterótrofa en el respirómetro para la mezcla de fármacos en sus distintas concentraciones. También se muestran los resultados de las constantes cinéticas del licor mezcla sin dopar para comparar cómo se ha visto afectado por el fármaco.

Tabla 18. Valores de las constantes cinéticas para los dopajes realizados de mezcla de fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina.

		Media $Y_{H,SSV}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} (mayor) ($mgO_2 L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg L^{-1}$)
Ciclo 1	Referencia	0,59	3,97	0,009	0,063	12,84	4267
	C1 Mezcla	0,58	5,97	0,009	0,064	13,37	4267
	C2 Mezcla	0,56	9,98	0,007	0,035	11,64	6100
	C3 Mezcla	0,60	ND	ND	0,030	15,35	6100
Ciclo 2	Referencia	0,65	2,73	0,011	0,067	36,37	7333
	C1 Mezcla	0,63	3,65	0,007	0,023	21,97	8800
	C2 Mezcla	0,60	2,07	0,004	0,013	17,89	7933
	C3 Mezcla	0,58	8,86	0,009	0,013	14,62	7767
Ciclo 3	Referencia	0,56	21,42	0,019	0,039	9,14	6200
	C1 Mezcla	0,56	7,94	0,009	0,040	10,09	5733
	C2 Mezcla	0,59	20,89	0,027	0,034	13,58	5733
	C3 Mezcla	0,54	52,44	0,031	0,023	7,53	6633
Ciclo 4	Referencia	0,64	2,65	0,013	0,028	15,17	2933
	C1 Mezcla	0,63	2,37	0,012	0,033	15,66	3000
	C2 Mezcla	0,65	1,73	0,010	0,013	13,11	3367
	C3 Mezcla	0,63	13,99	0,054	0,024	17,41	3432

ND: no detectada actividad; C1: concentración de dopaje 1; C2: concentración de dopaje 2; C3: concentración de dopaje 3. $Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En el ciclo 2, cuando se añadió la mezcla farmacéutica para las 3 concentraciones, la biomasa heterótrofa mostró una disminución en la tasa de degradación de la materia orgánica, lo que está en consonancia con una

disminución del parámetro b_H , indicando que se oxidó menos biomasa heterótrofa a medida que aumentaba la concentración de fármacos. Por lo tanto, se observa que el parámetro μ_{max} disminuye para concentraciones crecientes en este ciclo, así como $Y_{H,SSV}$, indicando que el sistema necesita más tiempo para oxidarse.

Sin embargo, el comportamiento del sistema observado en el ciclo 2 no se produce en los demás ciclos, que no se ven tan afectados por la adición de los fármacos porque son capaces de amortiguar mejor el choque tóxico. Esto puede deberse a que el SRT de estos ciclos es mucho mayor que el del ciclo 2, lo que hace que la biomasa sea más estable y no se vea tan afectada por las variaciones que se van introduciendo en el sistema. En la Figura 15 se muestra la evolución de los parámetros r_{su} en todos los casos.

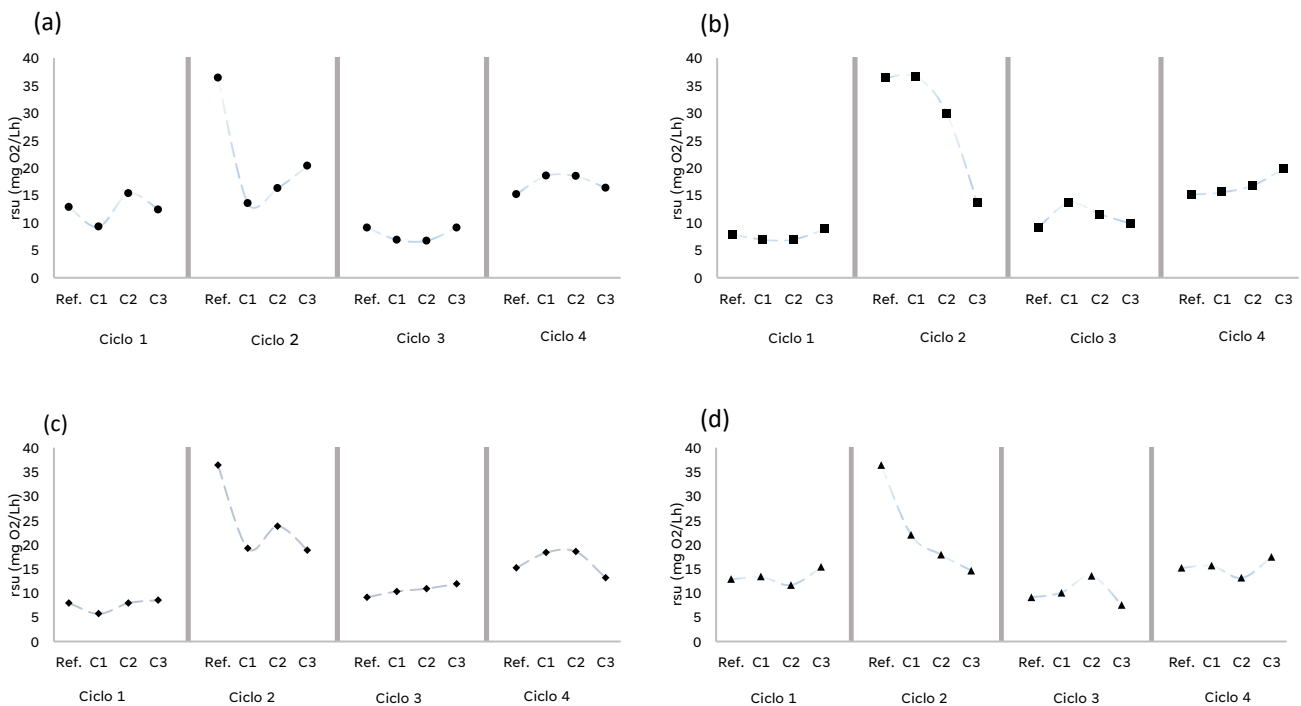


Figura 15. Influencia de la presencia o no de medicamentos en la evolución del parámetro r_{su} . (a) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$) para el ibuprofeno en diferentes ciclos. (b) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$) para el diclofenaco en diferentes ciclos. (c) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$) para la eritromicina en diferentes ciclos. (d) Evolución de r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$) para la mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina) en diferentes ciclos.

Ref: sin dopaje farmacéutico; C1: concentración 1 de fármaco; C2: concentración 2 de fármaco; C3: concentración 3 de fármaco.

A partir de los datos de r_{su} y con el fin de evaluar su evolución, se realizó un estudio estadístico analítico.

Efecto combinado de las variables operativas

Se realizó un estudio estadístico analítico para ver la influencia de las distintas variables del sistema en los parámetros r_{su} y r_x (tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa). A partir de la ecuación 22 y analizando el efecto de la concentración de los compuestos farmacéuticos (mg L^{-1}), la variación de los sólidos volátiles en suspensión y el TRH, se obtuvieron diferentes superficies de respuesta. La ecuación general ajustada obtenida en el estudio para las variables r_{su} y r_x se muestra a continuación:

$$-a + b \cdot \text{TRH} + c \cdot \text{SSV} + d \cdot [\text{fármaco}] - e \cdot \text{TRH} \cdot \text{SSV} + f \cdot \text{TRH} \cdot [\text{fármaco}] - g \cdot \text{SSV} \cdot [\text{fármaco}] - h \cdot [\text{fármaco}]^2 \quad (22)$$

Donde a, b, c, d, e, g, h: incógnitas de la ecuación en función de r_{su} y r_x .

SSV: sólidos en suspensión volátiles (mg L^{-1})

TRH: tiempo de retención hidráulico (horas).

[fármaco]: concentración de fármaco (mg L^{-1}).

Los valores correspondientes de r_{su} para los distintos fármacos se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Valores de r_{su} para las incógnitas de la ecuación (22) en función de los diferentes dopajes farmacéuticos.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Ibuprofeno	322,142	73,6801	0,204046	-704,479	0,0222387	273,9939	-0,130788	172,215
Diclofenaco	1343,2	144,411	0,50484	14,9641	0,0435368	3,62735	0,00723289	1,79009
Eritromicina	974,425	109,527	0,331094	7,85758	0,0276471	1,76038	0,00155738	5,36507
Mezcla de fármacos	182,835	58,7241	0,177247	28,9007	0,0188858	1,77263	0,00168898	5,36507

Los valores correspondientes de r_x para los distintos fármacos se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores de r_x para las incógnitas de la ecuación (22) en función de los diferentes dopajes farmacéuticos.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Ibuprofeno	236,385	51,3016	0,123095	-393,148	0,0143061	12,2028	-0,0846876	109,116
Diclofenaco	949,434	106,258	0,356699	26,2874	0,0324628	2,64388	0,0053223	2,34626
Eritromicina	768,074	82,166	0,254193	0,0943917	0,0215321	2,28943	0,0033023	3,35068
Mezcla de fármacos	206,625	46,3584	0,126267	21,27	0,0138022	1,29993	0,000956014	0,57605

Las Tablas 21 y 22 muestran los valores del coeficiente de correlación para cada fármaco, así como los valores óptimos de las variables.

Tabla 21. Valores del coeficiente de correlación y valores óptimos de r_{su} .

	r^2	Valor óptimo			
		TRH (h)	r_{su} (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	[fármaco] (mg L ⁻¹)
Ibuprofeno	0,9922	6	690,44	6433	0,56
Diclofenaco	0,9597	6	1090,46	6433	No significativo
Eritromicina	0,8739	6	847,32	7033	0,68
Mezcla de fármacos	0,9491	6	669,19	7933	0,238

Tabla 22. Valores del coeficiente de correlación y valores óptimos de r_x .

	r^2	Valor óptimo			
		TRH (h)	r_x (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	[fármaco] (mg L ⁻¹)
Ibuprofeno	0,9819	6	402,52	6433	0,56
Diclofenaco	0,9332	6	729,67	6433	0,0032
Eritromicina	0,9200	6	603,40	7033	No significativo
Mezcla de fármacos	0,9545	6	413,59	7033	No significativo

Se obtuvieron análisis de varianza (ANOVA) y la probabilidad asociada (p-valor) para las distintas variables consideradas. Se estableció un nivel de confianza del 95%, de modo que un valor p superior a 0,05 no se consideró estadísticamente significativo en la variable de salida (r_{su} y r_x en este caso). Las variables significativas que más afectan al sistema son el TRH y la concentración de SSV. La Tabla 23 muestra los p-valores obtenidos en el análisis de la varianza.

Tabla 23. P-valores del análisis de varianza.

Variable	Ibuprofeno		Diclofenaco		Eritromicina		Mezcla de fármacos	
	r_{su} P-valor	r_x P-valor	r_{su} P-valor	r_x P-valor	r_{su} P-valor	r_x P-valor	r_{su} P-valor	r_x P-valor
TRH (h)	0,0006*	0,0266*	0,0081*	0,0138*	0,2809	0,1310	0,0173*	0,0255*
SSV (mg L ⁻¹)	0,0001*	0,0041*	0,0016*	0,0248*	0,0046*	0,0024*	0,5519	0,3989
[Fármaco] (mg L ⁻¹)	0,8611	0,7099	0,8709	0,5363	0,3490	0,1272	0,0172*	0,0133*
TRH · SSV	0,0000*	0,0000*	0,0001*	0,0002*	0,0021*	0,0005*	0,0005*	0,0002*
TRH · [Fármaco]	0,0072*	0,1263	0,0782	0,1405	0,7240	0,4120	0,1341	0,0904
SSV · [Fármaco]	0,0001*	0,0011*	0,0916	0,1560	0,8492	0,4777	0,2860	0,3330
[Fármaco] ²	0,4488	0,6195	0,5953	0,4503	0,6824	0,6395	0,2637	0,2364

*Valores significativos

A partir de los coeficientes de regresión obtenidos, se representaron mapas de contorno utilizando el enfoque de la metodología de superficie de respuesta. Los gráficos de superficie de respuesta obtenidos para las variables estudiadas se presentan en la Figura 16.

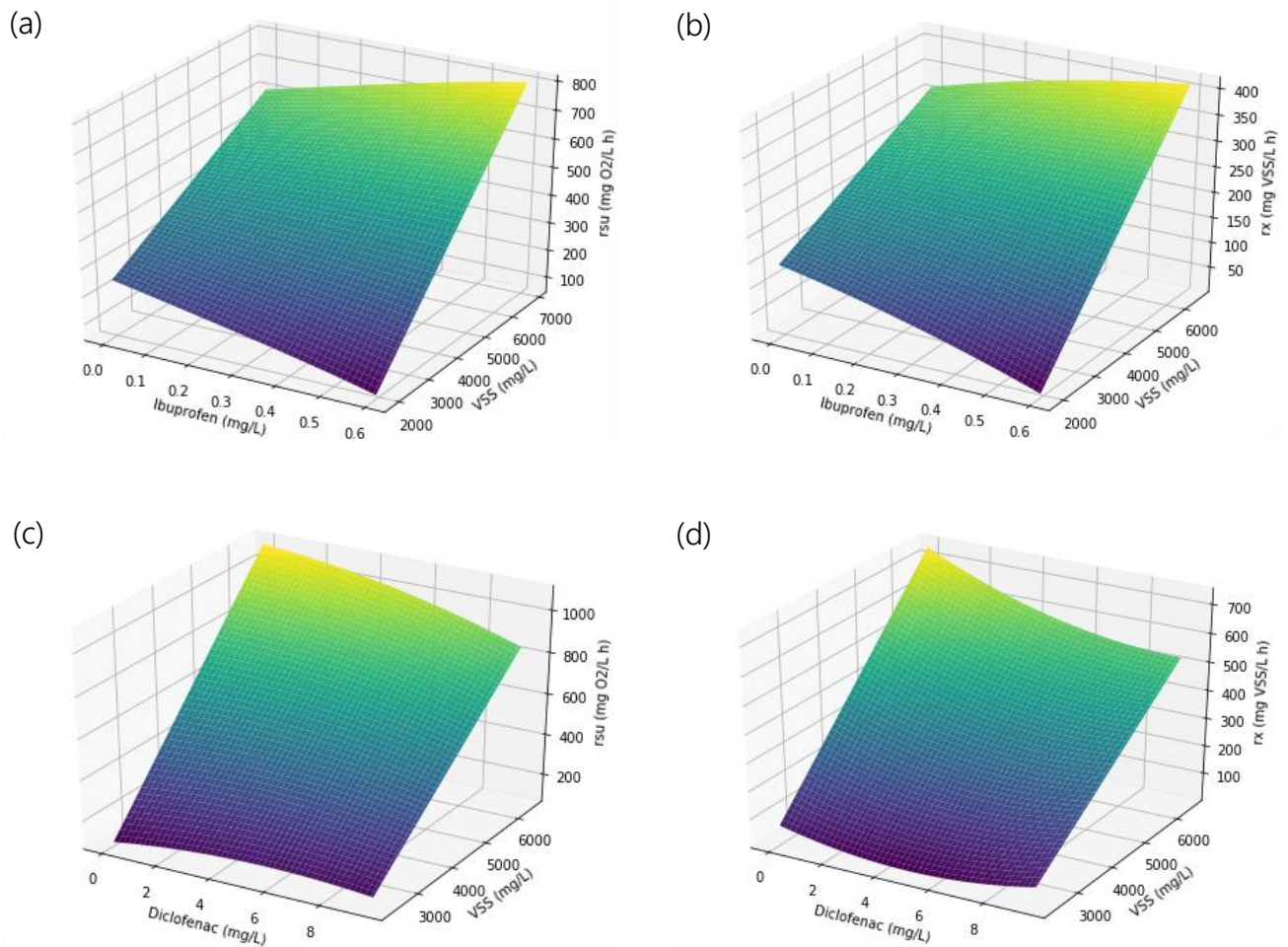


Figura 16. Superficies de respuesta del efecto de VSS y de los dopajes realizados sobre r_x y r_{su} . (a) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para ibuprofeno; (b) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para ibuprofeno; (c) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para diclofenaco; (d) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para diclofenaco; (g) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para eritromicina; (f) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para eritromicina; (g) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para la mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina); (h) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina).

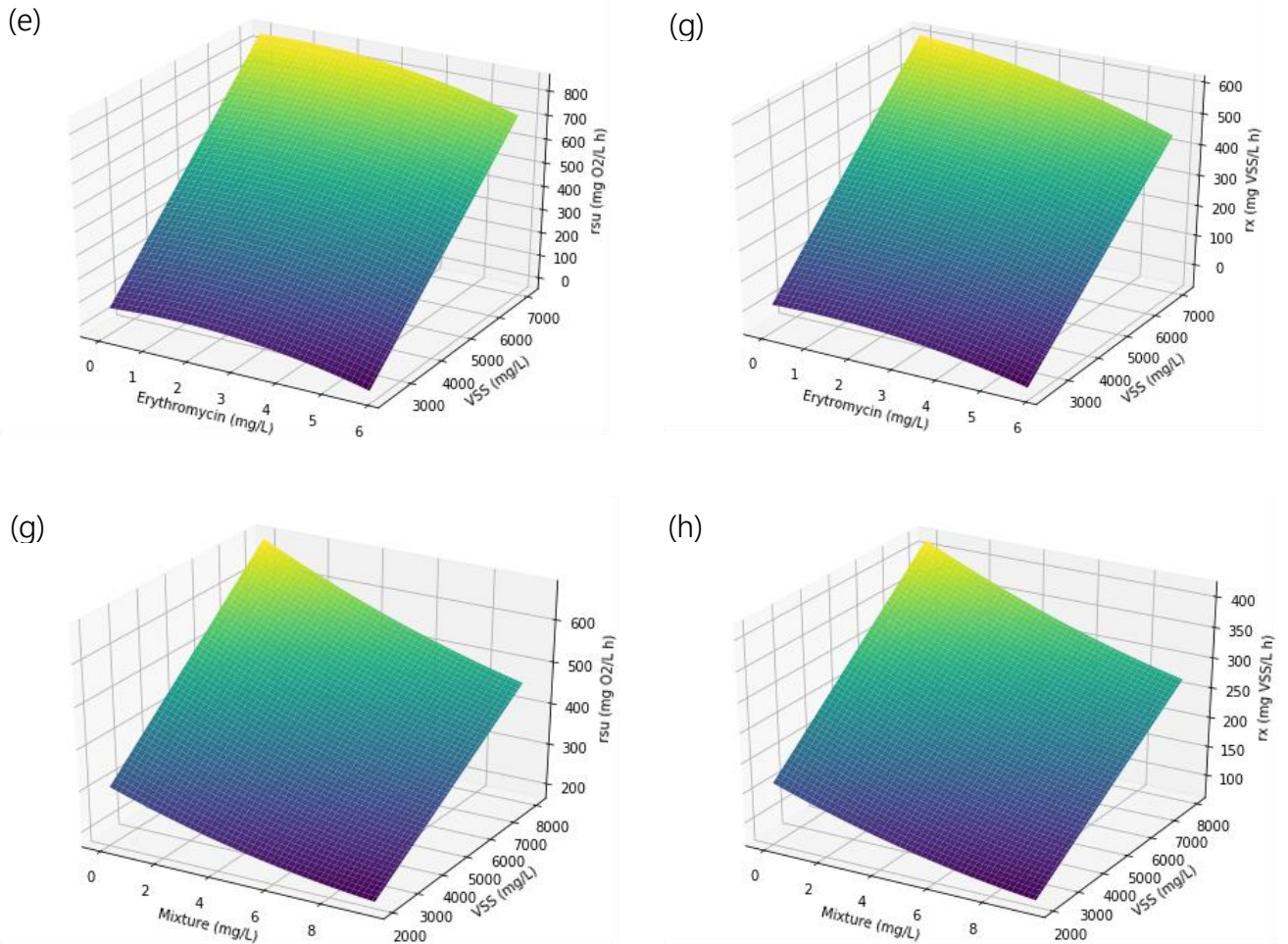


Figura 16. Superficies de respuesta del efecto de VSS y de los dopajes realizados sobre r_x y r_{su} . (a) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para ibuprofeno; (b) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para ibuprofeno; (c) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para diclofenaco; (d) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para diclofenaco; (g) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para eritromicina; (f) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para eritromicina; (g) Superficie de respuesta para r_{su} (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para la mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina); (h) Superficie de respuesta para r_x (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) para mezcla de fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina). (Continuación).

El tipo de fármaco afecta a la biomasa de un modo u otro, siendo la eritromicina la que tiene un mayor efecto sobre el sistema. Esto puede deberse a la naturaleza del propio compuesto, ya que se trata de un antibiótico. En términos generales, para la biomasa analizada, el HRT óptimo, es decir el más activo, es de 6 horas. Esto era lo esperado ya que cuando la cantidad de sustrato es constante, las características de la biomasa son mejores. Así, si el TRH es fijo, se observa que la mayor cantidad de microorganismos relacionados con los MLSSV resulta en la

mayor respuesta del sistema. Otros autores han observado que el MBR no es capaz de mejorar su rendimiento aumentando el TRH y la concentración de MLSS frente a un fármaco como el diclofenaco (Rios-Miguel et al., 2021). Otro estudio basado en la biomasa de un biorreactor angular rotatorio mostró que la eritromicina cambia la estructura microbiana seleccionando bacterias resistentes, pero a bajas concentraciones no afectaba al proceso biológico (Wunder et al., 2013), al igual que lo observado en el estudio estadístico de esta investigación.

Las variables de respuesta r_{su} y r_x presentan un desfase temporal entre ellas. El efecto del sustrato se produce antes que el efecto de la biomasa, lo cual era esperable, ya que la caída de sustrato se detecta primero en el sistema y el crecimiento óptimo de la biomasa se produce más tarde. En el caso de la mezcla de compuestos farmacéuticos, el efecto de las variables es menor que el de cada uno de los compuestos farmacéuticos cuando se analizan individualmente, por lo que se deduce que existe un efecto sinérgico entre los propios compuestos farmacéuticos. En términos prácticos, estos resultados permiten predecir el comportamiento de la biomasa frente a vertidos farmacéuticos a diferentes concentraciones.

A partir del estudio de los tiempos de retención hidráulicos de 18, 12 y 6 horas, se decidió realizar otro estudio en una planta piloto a escala laboratorio que funciona a baja carga para comprobar el comportamiento y adaptación de la biomasa heterótrofa para un tiempo de retención hidráulico de 24 horas.

4.1.3 Estudio del efecto de los compuestos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en la planta de laboratorio

Se realizó un estudio en el que el choque farmacéutico se realizaba no solo en el respirómetro sino también en la planta de laboratorio. A partir del objetivo que se pretende alcanzar, fue definida la variable de operación para la planta piloto a escala laboratorio, de 24 horas de TRH que se mantuvo a lo largo de dos fases de operación. El esquema de la planta aparece definido en la [Sección 3.9](#), fue

alimentada en continuo con agua urbana real procedente del decantador primario procedente de la EDAR Sur de Granada. Transcurridos 13 días de operación, al tanque de alimentación de la planta se agregaron los compuestos farmacéuticos de contaminación emergente eritromicina, diclofenaco e ibuprofeno.

En el transcurso de esta parte de la investigación, los fármacos se agregaron en dos fases diferentes. Durante la primera fase se dopó el sistema con la concentración de dopaje 1 establecida para la investigación realizada en la planta piloto tal como aparece en la [Sección 3.7](#), así como la fase 2 se corresponde con el dopaje 2.

4.1.3.1 Funcionamiento de la membrana de la planta de laboratorio

La membrana funcionó eficientemente y presentó un nivel favorable de permeabilidad durante la fase experimental. Los valores de permeabilidad de trabajo se mantuvieron entre 1,32-2,36 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Este rango de presión de operación está dentro del rango de otros estudios que también operan con MBR en el tratamiento de aguas residuales con compuestos farmacéuticos (Antiñolo Bermúdez et al., 2023; Xu et al., 2023). En la tabla 24 se muestran los valores de permeabilidad de trabajo.

Tabla 24. Valores de permeabilidad de la membrana. PTM: presión transmembrana.

		Presión (bar)	Δ PTM	Permeabilidad (m ³ /(m ² h bar))	Permeabilidad (L/(m ² h bar))	
Fase 1	Día 0-15	Succión	0,08	0,93	0,002039	2,04
		Contralavado	0,20	0,80	0,002358	2,36
	Día 16-35	Succión	0,28	0,73	0,002602	2,60
		Contralavado	0,20	0,80	0,002358	2,36
Fase 2	Día 0-15	Succión	0,10	0,90	0,001395	1,39
		Contralavado	0,30	0,70	0,001793	1,79
	Día 16-35	Succión	0,05	0,95	0,001321	1,32
		Contralavado	0,25	0,75	0,001674	1,67

4.1.3.2 Caracterización de la planta de laboratorio

Durante el desarrollo de las fases, periódicamente fueron recogidas muestras de influente, efluente y reactor biológico para caracterizar la planta. Las pruebas realizadas fueron la determinación de DBO₅, DQO, pH, conductividad y MLSS. En la Tabla 25 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 25. Caracterización de la planta de laboratorio.

Fase	Día	MLSS (mg L ⁻¹)	DQO influyente (mgO ₂ L ⁻¹)	Eliminación DQO (%)	Eliminación DBO ₅ (%)	pH influyente	pH efluente	pH MBR	Conductividad influyente (µS cm ⁻¹)	Conductividad efluente (µS cm ⁻¹)	Conductividad MBR (µS cm ⁻¹)
1	0-12	5394 ± 421	483 ± 22	92 ± 2	91 ± 1	7,86 ± 0,08	7,72 ± 0,32	7,63 ± 0,41	1306 ± 50	1223 ± 78	1295 ± 73
	13	5633	549	87	82	8,02	8,01	7,78	1485	1138	1172
	17	3200	306	81	79	8,01	8,24	7,91	1503	1370	1445
	23	3900	100	80	65	7,54	8,53	6,96	1517	1601	1292
	30	3933	329	66	56	7,74	8,38	6,49	1378	1364	1200
2	35	2133	323	28	21	8,00	6,63	6,97	1310	1287	1291
	0-12	5145 ± 1286	434 ± 8	72 ± 3	65 ± 4	7,70 ± 0,20	7,82 ± 0,69	7,7 ± 0,75	791 ± 52	662 ± 57	705 ± 47
	13	2400	524	65	57	7,84	7,26	7,00	1071	732	826
	17	2433	534	52	44	8,06	7,90	8,15	1410	1242	1268
	20	1233	349	36	29	8,31	6,78	6,93	1239	1002	1016
35	22	1967	309	21	15	8,21	5,88	6,31	1225	966	977
	24	1433	496	22	14	8,11	6,00	6,74	1174	936	968
	35	500	420	20	14	7,38	7,25	8,26	1408	1085	1220

MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. DQO: demanda química de oxígeno. DBO₅: demanda biológica de oxígeno al quinto día.

Para el influente los valores de nitrógeno total estuvieron entre $104,30 \pm 29,84$ mg N L⁻¹, los valores de fósforo total se mantuvieron entre $11,42 \pm 5,35$ mg P L⁻¹. En ambos casos se mantuvieron muy estables al igual que en otros estudios previamente realizados (Leyva-Díaz et al., 2017, 2016, 2013).

Durante las fases 1 y 2 los valores de MLSS tuvieron una tendencia general a la baja. En la fase 1 el valor de MLSS mostró un aumento progresivo desde el día 17 hasta el día 30, seguido de una notoria disminución. A lo largo de la fase 1, las concentraciones de fármacos se mantuvieron más bajas en comparación con la fase 2, lo que parece indicar que tuvieron un impacto menor en el sistema. Sin embargo, en la fase 2, la concentración de MLSS cayó hasta los 500 mg L⁻¹ en el día 35. Dadas las condiciones de operación del sistema, no se tuvo corriente de purga en el mismo, lo que provocó que los fármacos se bioacumularan en el biorreactor al adherirse a las partículas del licor mezcla, sometiendo a la biomasa a un estrés biológico muy considerable. Debido a esta razón, se observó un aumento de volumen de la biomasa heterótrofa, lo que llevó a una fuerte disminución en la concentración de MLSS a partir del día 30 en la fase 1. La membrana mostró una funcionalidad óptima a lo largo de las fases experimentales, incluso durante los episodios de aumento de volumen. La pérdida de biomasa del sistema se produjo como consecuencia del desbordamiento del tanque provocado por fenómenos de bulking. Esta problemática que presentó la planta es común en las EDAR, no solo las que tienen tecnología de MBR, sino también con otras configuraciones (Cyzdik-Kwiatkowska & Zielińska, 2016; Elnaker et al., 2018; Ma et al., 2015; Martins et al., 2004; Wu et al., 2023; S. Zhang et al., 2018). En la fase 2, la disminución en la concentración de MLSS fue causada por la intrusión farmacéutica ya que el sistema no fue capaz de absorber su efecto sobre los MLSS. En la mayoría de los ensayos, se pudo observar que a medida que aumentaban las concentraciones de fármacos, se producía también un aumento en la formación de espumas dentro del reactor biológico. Este hecho muestra el impacto gradual que tenían los compuestos contaminantes en la biomasa. No obstante, una parte importante de la biomasa

mantuvo su actividad microbiana, y por lo tanto se siguió produciendo la eliminación de materia orgánica.

La capacidad de eliminación de DQO del sistema disminuyó en ambas fases. La actividad de la biomasa heterótrofa se redujo con el tiempo cuando se añadían los fármacos estudiados al influente de la planta. El rendimiento bajó a valores inferiores al 30% de eficiencia porque solo fue eliminada la DQO particulada. Este comportamiento se observó de igual forma en la tasa de eliminación de DBO₅.

Al agregar los fármacos en el influente de la planta, la actividad microbiana se vio restringida, lo que provocó una reducción en la eficiencia de eliminación de DBO₅ hasta llegar al 21% durante la fase 1 y al 14% durante la fase 2. Debido a que las dosis de fármacos son más elevadas en la fase 2, el rendimiento general de la planta experimentó una disminución más acusada en comparación con la fase 1.

4.1.3.3 Estudio cinético de la planta de laboratorio

Por cada litro de licor mezcla de la planta fueron realizadas dos respirometrías consecutivas. La primera respirometría se efectuó como control para estimar las constantes cinéticas microbianas. En la segunda se añadió la mezcla de fármacos a la muestra establecida para cada fase.

El objetivo fue determinar el comportamiento cinético de los microorganismos heterótrofos en el licor mezcla para comprobar si han sido capaces de adaptarse a la situación de dopaje a la que estaba siendo sometida la planta piloto comparando los resultados obtenidos con los de la respirometría de control.

En la Tabla 26 se enumeran las respirometrías realizadas durante las dos fases.

Tabla 26. Respirometrías correspondientes a control y al dopaje realizado en el respirómetro para las fases 1 y 2 donde.

Fase	Día de operación	Respirometría
1	13	1 - Control
	17	2 - Control
		3 - Dopaje en el respirómetro
	23	4 - Control
		5 - Dopaje en el respirómetro
	30	6 - Control
		7 - Dopaje en el respirómetro
	35	8 - Control
		9 - Dopaje en el respirómetro
2	10 - Control	
	13	11 - Dopaje en el respirómetro
		12 - Control
	17	13 - Dopaje en el respirómetro
		14 - Control
	24	15 - Dopaje en el respirómetro
		16 - Control
35	17 - Dopaje en el respirómetro	

En la Figura 17 se presentan los resultados de los pares de respirometrías para la fase 1 en el ensayo dinámico.

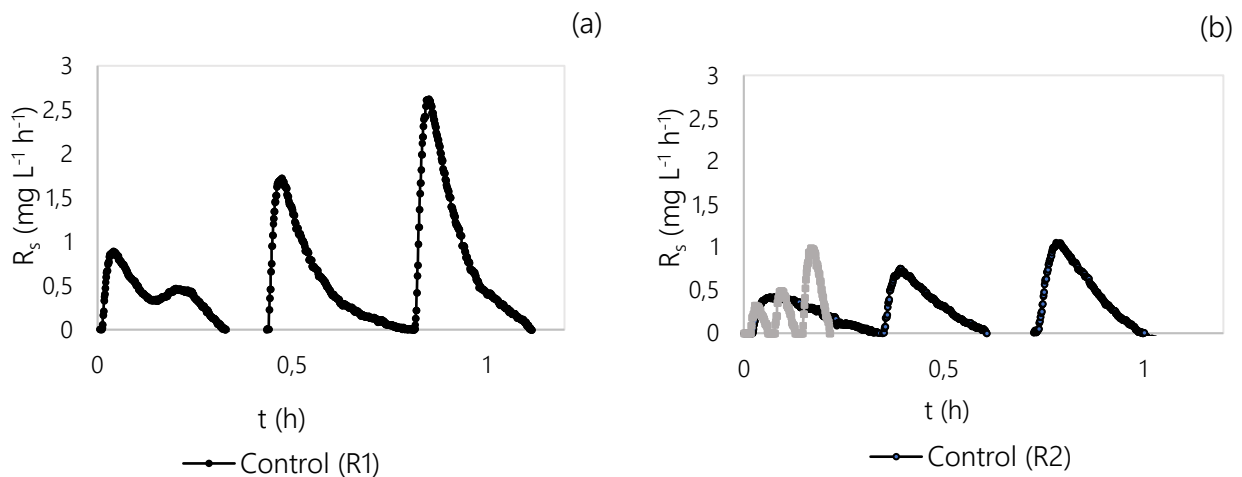


Figura 17. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 1. (a) Fase 1: control (respirometría 1). (b) Fase 1: control (respirometría 2) y dopaje en el respirómetro (respirometría 3). (c) Fase 1: control (respirometría 4) y dopaje en el respirómetro (respirometría 5). (d) Fase 1: control (respirometría 6) y dopaje en el respirómetro (respirometría 7).

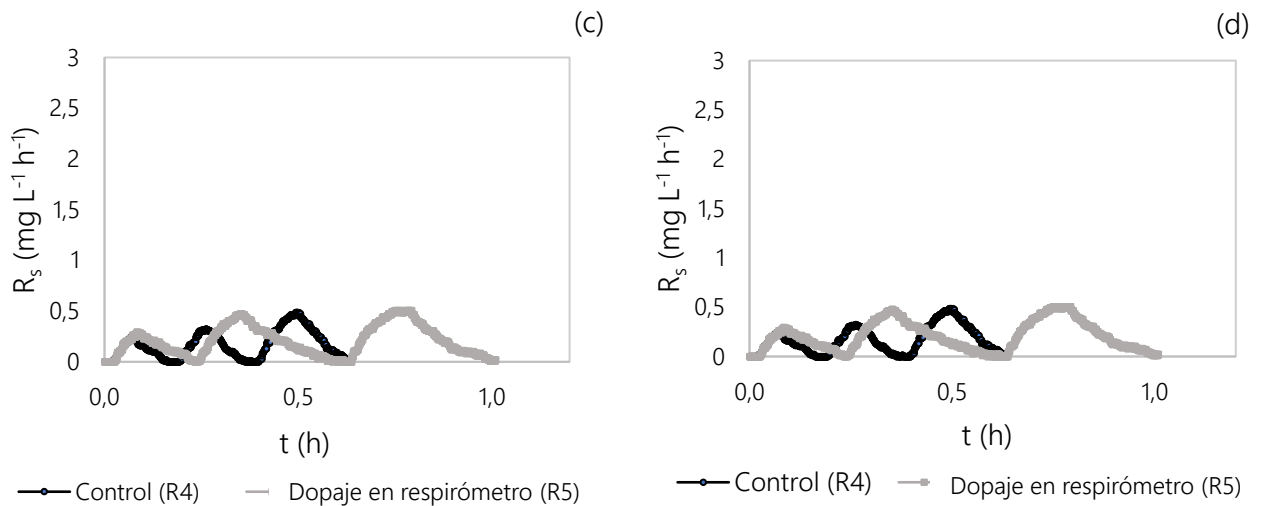


Figura 17. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 1. (a) Fase 1: control (respirometría 1). (b) Fase 1: control (respirometría 2) y dopaje en el respirómetro (respirometría 3). (c) Fase 1: control (respirometría 4) y dopaje en el respirómetro (respirometría 5). (d) Fase 1: control (respirometría 6) y dopaje en el respirómetro (respirometría 7). (Continuación)

Seguidamente se muestra en la Figura 18 los resultados de los pares de respirometrías para la fase 2 en el ensayo dinámico.

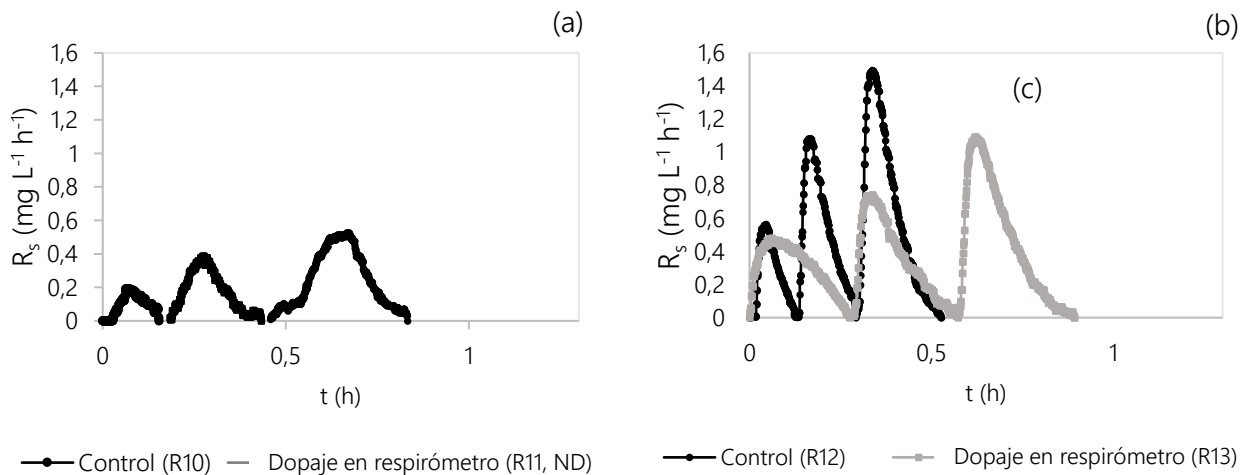


Figura 18. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 2. (a) Fase 2: control (respirometría 10) y dopaje en el respirómetro (respirometría 11, ND). (b) Fase 2: control (respirometría 12) y dopaje en el respirómetro (respirometría 13). (c) Fase 2: control (respirometría 14) y dopaje en el respirómetro (respirometría 15, ND).

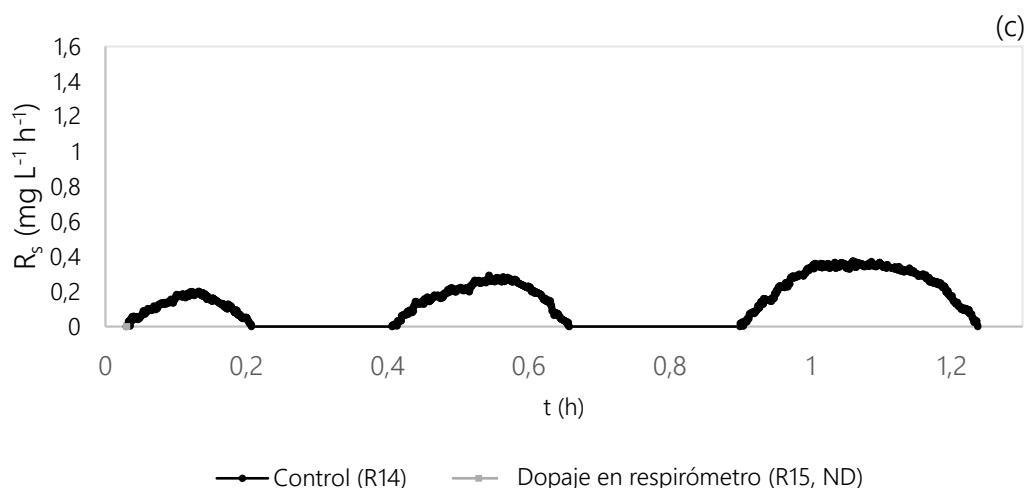


Figura 18. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo dinámico de oxígeno (R_s) en las respirometrías de la fase 2. (a) Fase 2: control (respirometría 10) y dopaje en el respirómetro (respirometría 11, ND). (b) Fase 2: control (respirometría 12) y dopaje en el respirómetro (respirometría 13). (c) Fase 2: control (respirometría 14) y dopaje en el respirómetro (respirometría 15, ND). (Continuación).

ND: no detectada actividad

Como se ve en la Figura 17 en las respirometrías con dopaje de fármacos disminuyó el tiempo que duraban los ensayos, excepto durante la respirometría 5 (Figura 17c), en la que aumentó de 0,63 horas a 1,01 horas. En general la presencia de la mezcla de fármacos redujo los 3 valores máximos de R_s (Figura 17b,d y Figura 18b), independientemente de la concentración del fármaco y del método de adición del compuesto (influyente de la planta piloto o dopaje en el respirómetro), excepto para la respirometría 5 (Figura 17c).

Con respecto al ensayo estático correspondiente a la respiración endógena, los resultados de las respirometrías realizadas para la fases se muestran en la Figura 19 y la Figura 20.

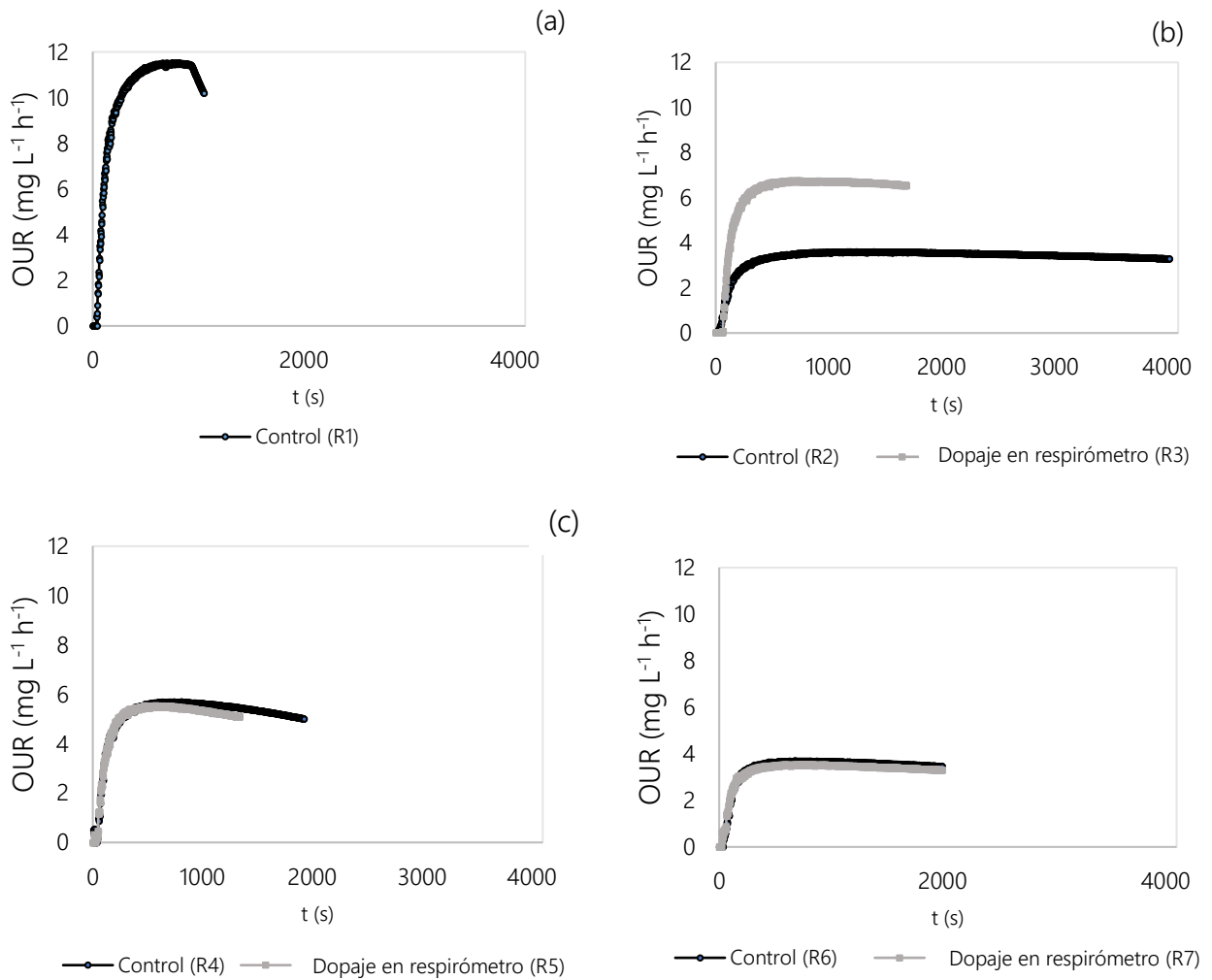


Figura 19. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en las respirometrías de la fase 1. (a) Fase 1: control (respirometría 1). (b) Fase 1: control (respirometría 2) y dopaje en el respirómetro (respirometría 3). (c) Fase 1: control (respirometría 4) y dopaje en el respirómetro (respirometría 5). (d) Fase 1: control (respirometría 6) y dopaje en el respirómetro (respirometría 7).

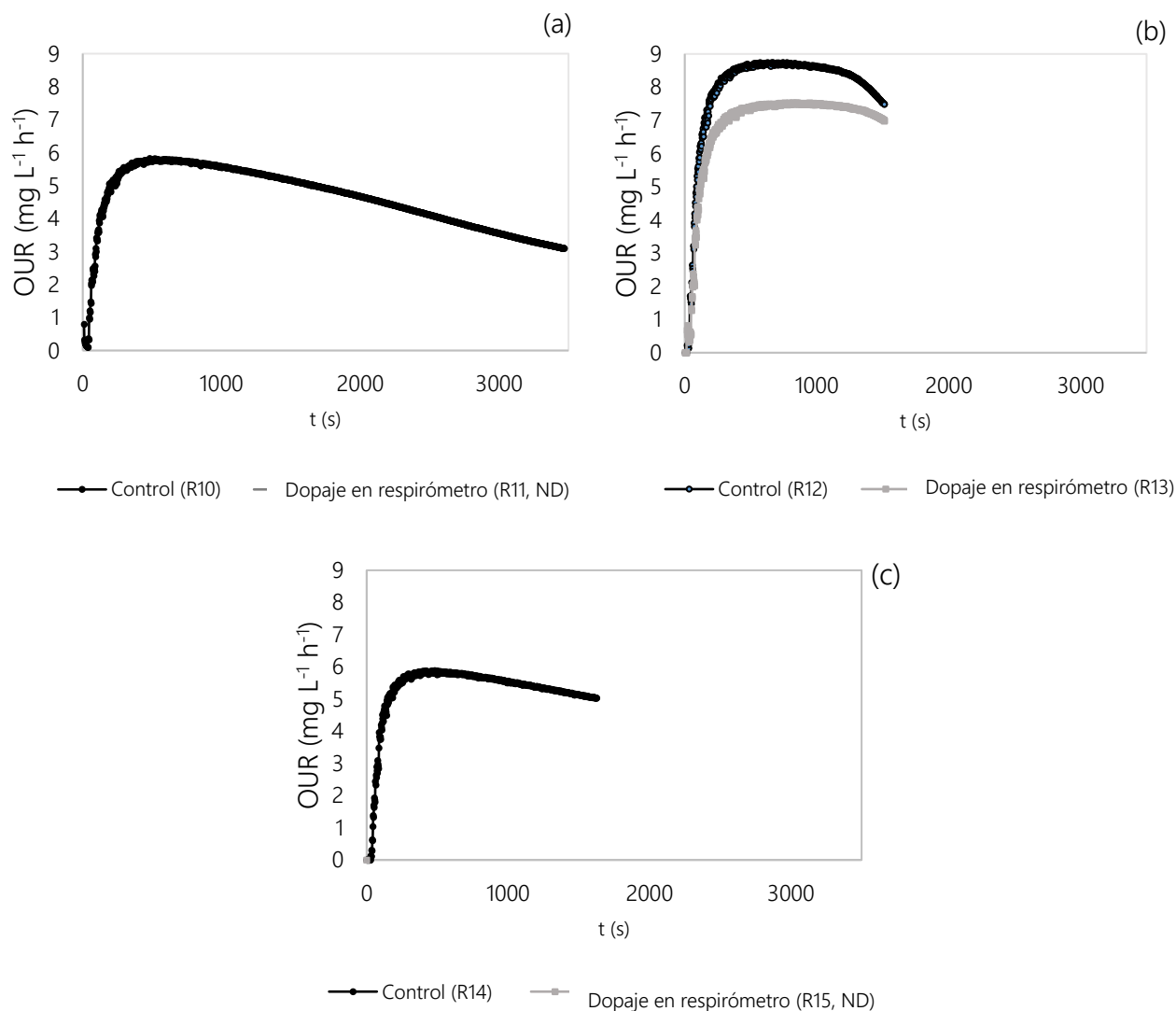


Figura 20. Evolución con el tiempo de la tasa de consumo estático de oxígeno (OUR) en las respirometrías de la fase 2. (a) Fase 2: control (respirometría 10) y dopaje en el respirómetro (respirometría 11, ND). (b) Fase 2: control (respirometría 12) y dopaje en el respirómetro (respirometría 13). (c) Fase 2: control (respirometría 14) y dopaje en el respirómetro (respirometría 15, ND).

ND: no detectada actividad

En la fase 1, la presencia de dopaje de fármacos no produjo una variación notable en la tasa máxima de consumo estático de oxígeno (OUR_{end}) (Figura 19 c,d), exceptuando la respirometría 3 (Figura 19b), en la que se pudo observar un aumento notable en este parámetro con un variación de 3,595 a 6,747 $mg L^{-1} h^{-1}$. Sin embargo, cuando la concentración de fármacos fue mayor en la fase 2, se observó una disminución en este parámetro (Figura 20b). Esto puede haber sido causado

por los efectos de los fármacos sobre la biomasa heterótrofa. Otros autores estudiaron el comportamiento cinético de la biomasa de un MBR frente a la eritromicina y encontraron que las tasas de consumo de oxígeno OUR y R_s disminuyen con el aumento de la concentración farmacéutica (Aghili Dehnavi et al., 2021).

En base a los resultados reflejados en las Figuras 17 y 18 para la evolución con el tiempo de las variables R_s y OUR, podemos suponer que las reacciones bioquímicas ocurrieron de forma muy rápida. Estas tendencias se consideraron para evaluar los parámetros cinéticos de Y_H , μ_{max} , K_M y b_H . En la Tabla 27 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para las respirometrías realizadas en ambas fases.

Tabla 27. Parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa de la planta de laboratorio obtenidos a partir de las respirometrías de control y de dopaje en el respirómetro.

Fase	Día de operación	Respirometría	Y_H (mgSSV mgO ₂ ⁻¹)	μ_{max} (h ⁻¹)	K_M (mgO ₂ /L)	b_H (día ⁻¹)	$r_{su,H}$ (mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)
1	13	1 - Control	0,5907	0,0324	20,5560	0,0725	11,4626
	17	2 - Control	0,6353	0,0272	11,6292	0,0418	10,8555
		3 - Dopaje en el respirómetro	0,6683	0,1167	11,4102	0,0825	44,7977
	23	4 - Control	0,6585	0,0090	1,5089	0,0475	12,7022
		5 - Dopaje en el respirómetro	0,6415	0,0052	1,3799	0,0453	7,9161
	30	6 - Control	0,6541	0,0101	5,6285	0,0357	8,3688
		7 - Dopaje en el respirómetro	0,6624	0,0054	1,1072	0,0346	12,2834
	35	8 - Control	ND	ND	ND	ND	ND
		9 - Dopaje en el respirómetro	ND	ND	ND	ND	ND
2	13	10 - Control	0,6620	0,2492	38,9945	0,1701	15,3234
		11 - Dopaje en el respirómetro	ND	ND	ND	ND	ND
	17	12 - Control	0,6413	0,0732	13,9664	0,1389	17,4938
		13 - Dopaje en el respirómetro	0,6270	0,0152	4,6379	0,1170	9,5998
	24	14 - Control	0,6423	0,0090	1,0064	0,1411	5,5038
		15 - Dopaje en el respirómetro	ND	ND	ND	ND	ND
	35	16 - Control	ND	ND	ND	ND	ND
		17 - Dopaje en el respirómetro	ND	ND	ND	ND	ND

ND: no detectada actividad; Y_H : tasa de producción de la biomasa heterótrofa; μ_{max} : tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa; K_M : el coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; b_H : el coeficiente de decaimiento de la biomasa heterótrofa; $r_{su,H}$: tasa de degradación de sustrato por eliminación de materia orgánica.

Como se observa en la tabla 27, en la fase 1, con una concentración de fármaco menor, Y_H aumentó en un 8,78 % desde la respirometría de control 1 a 0,6353 mg SSV mg DQO⁻¹ en la respirometría 2. Al realizar el choque farmacéutico en la respirometría 3, la cantidad de biomasa heterótrofa producida por el sustrato oxidado aumentó un 4,93 %. La respuesta de Y_H con intrusión farmacéutica fue estable en las respirometrías en las que no se destruyó biomasa heterótrofa (0,64 ± 0,02 mg SSV mg DQO⁻¹) (respirometrías 3, 5, 7 y 13), lo que indica que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los coeficientes de rendimiento de la biomasa heterótrofa. Otros autores obtuvieron valores de Y_H cercanos a los obtenidos en este estudio para otro estudio cinético de MBR sin la presencia de productos farmacéuticos (Xue et al., 2011).

En las pruebas de la fase 2 con mayores concentraciones de fármacos, las respirometrías de control 10 y 12 presentaron valores aproximados.

Sin embargo, cuando se agregaron los fármacos (respirometría 11), el sistema se inhibió. No obstante, en la respirometría 13, la biomasa heterótrofa demostró actividad biológica, probablemente debido a la exposición prolongada a los compuestos farmacéuticos. No obstante, a partir del día 24 de la fase 2, el sistema llegó a un punto en el que ya no podía resistir eficazmente el impacto de los fármacos, lo que provocó el cese de su actividad.

La adaptación de la planta se consideró buena porque los valores estimados de Y_H no presentaron disminuciones drásticas. Además, al evaluar los efectos de las distintas concentraciones de los productos farmacéuticos estudiados, se observó que las concentraciones más bajas mostraban impactos comparativamente menores, como lo demuestran las respirometrías 3 y 7. Por el contrario, las concentraciones más altas de fármacos parecían ejercer un efecto más pronunciado que conduce a una disminución en los valores de Y_H , aunque esta disminución no es muy elevada.

La tasa de degradación del sustrato por eliminación de materia orgánica $r_{su,H}$ disminuyó con la adición de los fármacos en un 45,2 % en la fase 2 (respirometría 13) en comparación con el valor de control (espirometría 12). También hubo una disminución del 71,6 % en la respirometría 5 de la fase 1 en comparación con la respirometría 4. Por lo tanto, la degradación fue más lenta en presencia de eritromicina, ibuprofeno y diclofenaco en ambas fases.

El valor de $r_{su,H}$ obtenido en la respirometría 3, en la que se tiene dopaje farmacéutico, puede explicarse por la evolución que presenta la tasa dinámica de consumo de oxígeno. La duración de la respirometría fue notablemente corta con respecto a las demás, con una duración de 0,2 horas. Al comparar las dos fases, se observó que la reducción de $r_{su,H}$ en la fase 1, caracterizada por una adición de fármacos menor que en la fase 2, era comparativamente menor después del dopaje en el respirómetro. Esto sugiere una adaptación más favorable de la biomasa en las condiciones de la fase 1. Otros autores estudiaron los efectos del ibuprofeno y otros compuestos, uno de ellos de naturaleza antibiótica, como la eritromicina en nuestro caso, sobre la biomasa heterótrofa de un MBR, obteniendo también unos valores $r_{su,H}$ decrecientes en presencia de los fármacos (Antonio Monteoliva-García et al., 2019).

En cuanto a la tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa μ_{max} , para el control en la fase 2, hubo una disminución en este parámetro (respirometrías 10, 12 y 14). Sin embargo, al comparar las pruebas respirométricas 12 y 14, con 0,0732 y 0,0090 h^{-1} respectivamente, también se observaron reducciones en la tasa de crecimiento en dopaje con respecto a control (los productos farmacéuticos en estas concentraciones más altas pueden afectar considerablemente a la biomasa heterótrofa). En concentraciones más moderadas generalmente se produjo una disminución en μ_{max} a partir del tercer día de dopaje continuo, alcanzando un valor de 0,0101 h^{-1} a los 17 días de dopaje (fase 1, respirometría 6). De forma general, siempre la adición de fármacos redujo el valor

de μ_{\max} . Para las respirometrías 1 y 2 se produjo un descenso del 19.42%, pasando de $0,0324 \text{ h}^{-1}$ a $0,0272 \text{ h}^{-1}$. En la respirometría 3, la tasa aumentó su valor en un 76,72%, alcanzando un valor de $0,1167 \text{ h}^{-1}$. En las respirometrías posteriores 5 y 7, el valor continuó descendiendo debido al dopaje realizado.

Comparando μ_{\max} con $r_{\text{su,H}}$, ambas siguieron tendencias similares, disminuyendo las dos en presencia de fármacos, independientemente de si el dopaje es más elevado o no, exceptuando la respirometría 3. Además, se observó que dicha disminución fue más pronunciada para concentraciones de medicamentos más altas (respirometrías 12, 13 y 14) y la disminución en μ_{\max} fue menos destacable cuando las concentraciones eran más bajas.

En cuanto al coeficiente de semisaturación de la materia orgánica K_M , la presencia de compuestos farmacéuticos provocó una disminución progresiva de esta constante en ambas fases, excepto en la prueba de control de respirometría 6, donde hubo un aumento del 73,19% respecto al control. Esta disminución fue nuevamente más acusada en los ensayos con altas concentraciones farmacéuticas en la planta. Estos hallazgos sugieren que la presencia de fármacos implicó una menor semisaturación de materia orgánica en el tratamiento de aguas residuales urbanas en el MBR, siendo este efecto más notorio para altas concentraciones farmacéuticas. Esto indica que se requirió menos sustrato disponible para alcanzar μ_{\max} , lo que sugiere que el MBR no fue inhibido por el sustrato sino por los fármacos.

En las respirometrías de la fase 1 se observó una disminución de b_H entre las respirometrías 1 y 2 de $0,0725$ a $0,0418 \text{ día}^{-1}$, lo que supone una caída considerable. Sin embargo, en la respirometría 3 cuando se dopó en el licor mezcla, el valor de esta constante aumentó, alcanzando un valor de $0,0825 \text{ día}^{-1}$. Este aumento justificaría la disminución de MLSS de 5633 a 3200 mg L^{-1} . Cuando ocurrió el choque farmacéutico en la respirometría 5, b_H disminuyó un 4,82 %. Para la respirometría 6, esta tendencia estuvo en línea con una reducción más

pronunciada. Inmediatamente después de la adición de los fármacos, continuó su descenso, alcanzando un valor de $0,0346 \text{ día}^{-1}$.

En la fase 2, en el caso de las respirometrías 10 y 12, el valor de b_H disminuyó de $0,1707$ a $0,1389 \text{ día}^{-1}$, lo que supone una caída del $18,40 \%$. En la respirometría 13 siguió este comportamiento y se situó en $0,1170 \text{ día}^{-1}$, un $16,8 \%$ menos. En la respirometría 14 se observó un ligero aumento. Esto podría explicar la disminución en la concentración de MLSS desde el día 17 hasta el día 24, pasando de 2433 mg L^{-1} a 1433 mg L^{-1} . Otros autores informaron de disminuciones en los valores de b_H que van del $24,76 \%$ al $66,51 \%$ en la cinética de la biomasa heterótrofa en un biorreactor de membrana frente a compuestos farmacéuticos como la ciprofloxacina y la carbamazepina (Antiñolo Bermúdez et al., 2023). Otros autores concluyen que la biomasa heterótrofa evoluciona y se adapta a los compuestos de contaminación emergentes en bajas concentraciones (Majewsky et al., 2011), lo que da como resultado una respuesta cinética como en este estudio (Kraigher et al., 2008). En consecuencia, es de suma importancia desarrollar modelos predictivos capaces de mitigar las elevadas concentraciones residuales de productos farmacéuticos antes de su descarga al medio ambiente. Esta medida podría mitigar eficazmente los problemas asociados con la presencia de compuestos farmacéuticos en la EDAR y compuestos adheridos a los lodos caracterizados por una biodegradabilidad notablemente baja, como el diclofenaco (Zhang et al., 2008). Este enfoque proactivo garantiza un tratamiento adecuado y previene la liberación de estos compuestos al medio ambiente.

Una vez finalizados los estudios de los tiempos de retención hidráulico de 24, 18, 12 y 6 horas y habiendo comprobado el comportamiento de la biomasa heterótrofa frente a diferentes concentraciones de compuestos contaminantes, se comprobó que los tiempos de retención más adecuados, dentro de los estudiados, eran los de 6 y 12 horas como variable operacional. Es por ello por lo que se tomaron como variable para el estudio del ciclo integral que se realizó a

continuación en el que se incluye la línea de fangos para tratar el fango producido en la línea de aguas de la planta piloto.

4.2 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN Y ABSORCIÓN DE FÁRMACOS SELECCIONADOS EN UN BIORREACTOR DE MEMBRANA APLICANDO TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En este apartado se pretenden obtener las relaciones entre la concentración de contaminantes a la salida del biorreactor de membrana en función de la carga de fármaco a la entrada del sistema de la planta piloto a escala semitécnica.

Además, también se busca estimar la relación entre los parámetros empíricos que miden la velocidad a la que ocurren los procesos biogeoquímicos responsables de la eliminación de los contaminantes en el reactor y el tiempo que permanece el agua tratada en el sistema que sea más eficiente. Se estudió la influencia que tienen en el sistema las variables operativas de un biorreactor de membrana bajo diferentes TRH (6 y 12 horas) cuando se adicionan los fármacos diclofenaco, ibuprofeno y eritromicina, cómo se ve afectado en relación a la eliminación de materia orgánica y qué rendimiento se obtiene en la eliminación de fármacos. También se ha estudiado la eficiencia de añadir un tratamiento terciario de oxidación avanzada en las corrientes de salida del sistema, tanto de agua como de fango espesado y digerido, del proceso de depuración.

En la Figura 21 se muestra un diagrama de bloques del sistema donde aparecen recogidos los equipos del proceso.

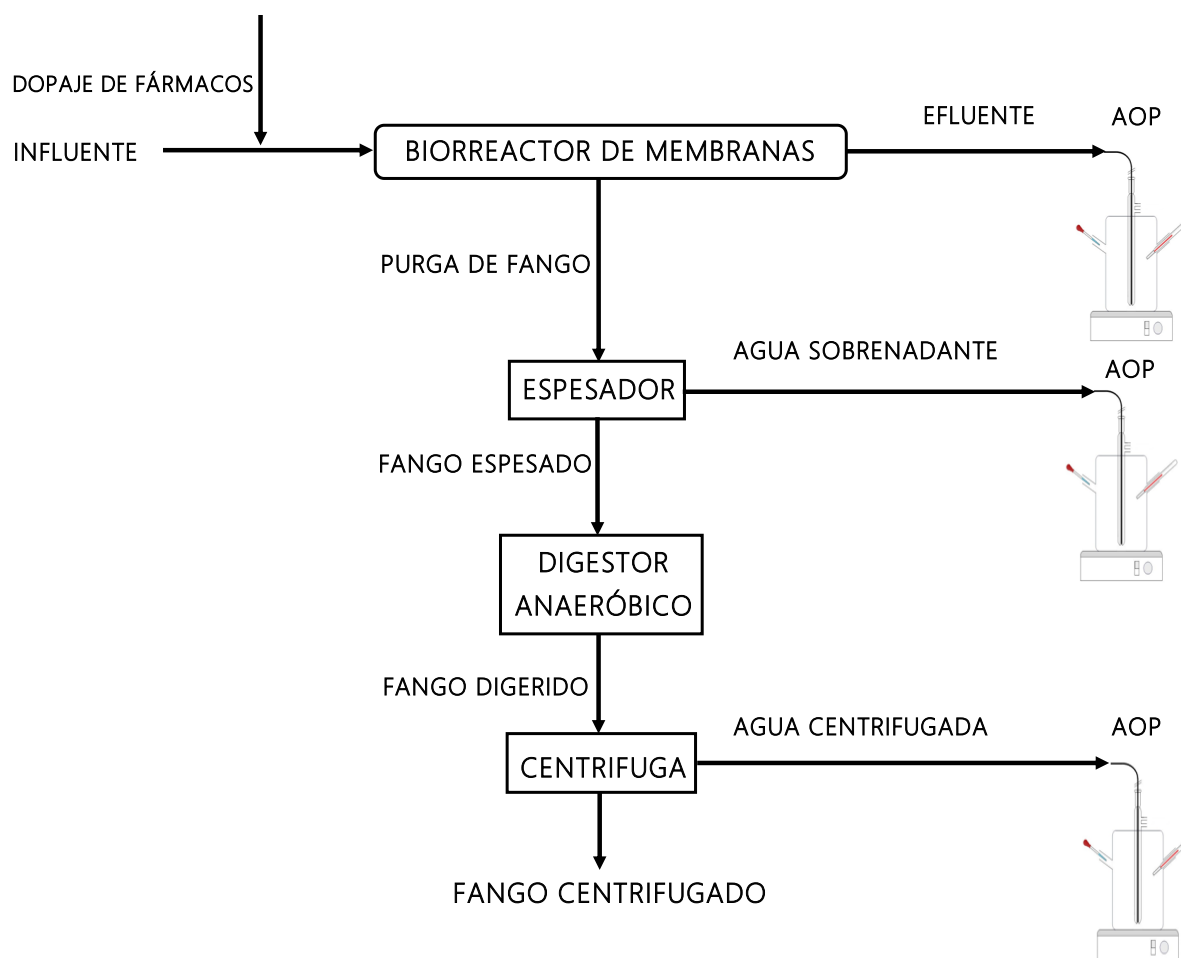


Figura 21. Diagrama de bloques de la planta piloto utilizada.

4.2.1 Condiciones de operación de la planta piloto experimental a escala semitécnica

En este estudio se utilizó la planta piloto para el tratamiento de aguas residuales urbanas reales situada en la EDAR Los Vados de Granada. Esta planta incorpora la tecnología MBR y se encuentra descrita en la [Sección 3.8](#) del presente documento y se corresponde con la línea de aguas del sistema que fue operada en continuo. La línea de fangos del sistema funcionó en modo discontinuo en el laboratorio con los fangos que eran purgados del sistema y se encuentra descrita en la [Sección 3.8](#) del presente documento.

La planta operó en cuatro ciclos de funcionamiento, con variaciones en la concentración de MLSS y el TRH. Las condiciones específicas para cada ciclo durante

el estado estacionario (sin adición de fármacos en el sistema) se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28. Condiciones de funcionamiento de la planta piloto en estado estacionario sin adición de medicamentos en cada ciclo.

Ciclo	TRH (h)	MLSS (mg L ⁻¹)	SRT (día)
1	6	5940 ± 515	22.3
2	6	7542 ± 1730	10.7
3	12	5967 ± 485	38.5
4	12	2688 ± 744	36.5

MLSS: sólidos en suspensión en el licor mezcla; TRH (tiempo de retención hidráulica); SRT (tiempo de retención celular).

A lo largo de cada ciclo operativo, se introdujeron en el sistema los tres compuestos de contaminación emergente estudiados, cuyas concentraciones aumentaron gradualmente. Para incorporar estas sustancias al sistema, se preparó un depósito auxiliar a la planta piloto donde los fármacos fueron disueltos en agua y suministrados continuamente al sistema mediante una bomba peristáltica. La introducción de la disolución dopante tuvo lugar en el tanque de mezcla, donde se adicionó al influente antes de llegar a planta. Las concentraciones utilizadas y su justificación vienen recogidas en la [Sección 3.7](#) del presente documento.

El control de la planta piloto se llevó a cabo analizando muestras del influente, efluente y del MBR para hacer una caracterización completa de la planta. Se analizaron los MLSS, DQO, DBO₅, conductividad, temperatura y pH de las muestras. Para llevar a cabo el proceso de oxidación avanzada se empleó un reactor fotoquímico que funcionó en modo discontinuo. Se les aplicó este tratamiento terciario a muestras de efluente de la planta para los distintos ciclos, al sobrenadante derivado de la fase de espesado del fango activo previo a su fase de

digestión, así como al agua de centrifugado resultante de centrifugar el fango una vez digerido.

Para evaluar la capacidad de degradación de los CCE de la planta utilizada durante el transcurso de cada ciclo, se realizaron ensayos de cromatografía líquida-espectrometría de masas de triple cuadrupolo (LC-QqQ-MS/MS).

4.2.2 Características del influente de la planta piloto

Se realizó un estudio estadístico con el que se verificó que el influente presentaba valores de SST, SSV, DQO, DBO₅ y pH sin diferencias estadísticamente significativas durante los ciclos de operación 1, 2 y 3. El ciclo 4 presentó variaciones estadísticamente significativas para DQO y DBO₅, y para los parámetros SST y SSV las variaciones se presentan respecto a los ciclos 2 y 3. En el caso del pH, solo presentó variaciones estadísticamente significativas con el ciclo 3. Además, el parámetro fisicoquímico de la conductividad no presentó variaciones significativas. Esta variación en el ciclo 4 con respecto al resto de ciclos, destacando que no se produce en todos los parámetros estudiados, se atribuye a una situación ajena al funcionamiento de la planta piloto en el que se inició un periodo de obras en el colector de aguas de la EDAR, lo que provocó que la decantación primaria de donde se alimentaba la planta piloto sufriese algunas alteraciones.

Dado que las características del influente se mantuvieron constantes y no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los ciclos 1, 2, 3 y 4, el comportamiento de la planta piloto y su variabilidad observada se debieron a las variables operacionales establecidas y a las diferentes concentraciones de fármacos introducidas en el sistema.

La Tabla 29 muestra los valores medios obtenidos y las letras a, b, c, d muestran el subconjunto homogéneo de la prueba de HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05.

Tabla 29. Características del influente y subconjuntos homogéneos de HSD de Tukey de la prueba ANOVA.

Ciclo	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	pH	Conductividad (μS cm ⁻¹)	DBO ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)
1	106±24 ^a	88± 32 ^a	8.07 ^b ± 0.68	1074±185	288±64 ^a	496±84 ^a
2	100±6 ^a	78± 31 ^a	7.95±0.19 ^{a,b}	1140±204	266±37 ^a	515±94 ^a
3	87±11 ^{a,b}	68±15 ^{a,b}	7.75±0.38 ^a	1088±168	260±49 ^a	501±125 ^a
4	124±30 ^{a,b}	102±28 ^{a,b}	7.99±0.23 ^{a,b}	1195±113	382±69 ^b	599±92 ^b

SST: sólidos en suspensión totales; SSV: sólidos en suspensión volátiles; DBO₅: demanda biológica de oxígeno en 5 días; DQO: demanda química de oxígeno; Superíndices a, b, c, d: diferentes subgrupos homogéneos.

4.2.3 Estado de la planta piloto en los distintos ciclos

En la Tabla 30 se muestran los datos de funcionamiento de la planta piloto para los distintos ciclos de trabajo.

Tabla 30. Parámetros de operación y eficiencia de eliminación de la planta piloto y subconjuntos homogéneos de HSD de Tukey de la prueba ANOVA.

Ciclo		Efluente				
		SST (mg L ⁻¹)	pH	Conductividad (μS cm ⁻¹)	DBO ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)
1	Estado estacionario	3±2	7,47±0,63 ^{b,c}	855±4	4±3 ^a	12±3 ^a
	Dopaje 1	4±3	7,70±0,23 ^{b,c}	856±33	2±2 ^a	25±15 ^a
	Dopaje 2	3±1	8,13±0,33 ^{b,c}	716±138	3±1 ^a	23±18 ^a
	Dopaje 3	2±1	8,04±0,36 ^{b,c}	831±41	1±1 ^a	21±13 ^a
2	Estado estacionario	4±4	8,15±0,22 ^c	714±247	4±4 ^a	60±27 ^b
	Dopaje 1	7±7	7,86±0,16 ^c	805±84	8±5 ^a	63±37 ^b
	Dopaje 2	2±2	7,79±0,22 ^c	857±64	7±5 ^a	58±17 ^b
	Dopaje 3	5±3	7,70±0,24 ^c	835±40	5±3 ^a	50±20 ^b
3	Estado estacionario	8±3	5,08±0,80 ^a	821±52	1±1 ^a	31±27 ^a
	Dopaje 1	2±2	5,63±0,50 ^a	879±40	2±1 ^a	33±32 ^a
	Dopaje 2	6±3	5,74±0,73 ^a	895±50	3±2 ^a	21±26 ^a
	Dopaje 3	2±2	5,18±0,75 ^a	823±28	2±1 ^a	37±29 ^a
4	Estado estacionario	5±1	6,94±0,07 ^b	785±6	13±13 ^b	24±16 ^a
	Dopaje 1	2±1	7,36±0,18 ^b	685±73	11±6 ^b	42±38 ^a
	Dopaje 2	3±2	7,70±0,16 ^b	858±130	21±11 ^b	41±36 ^a
	Dopaje 3	2±1	7,57±0,15 ^b	836±40	28±7 ^b	48±13 ^a

Tabla 30. Parámetros de operación y eficiencia de eliminación de la planta piloto y subconjuntos homogéneos de HSD de Tukey de la prueba ANOVA. (Continuación)

		MBR				
Ciclo		MLSS (mg L ⁻¹)	MLSSV (mg L ⁻¹)	pH	Conduc. (μS cm ⁻¹)	Temp. (°C)
1	Estado estacionario	5940±515 ^b	5093±397 ^b	7,26±0,46 ^c	881±69	22,9±0,8 ^c
	Dopaje 1	3793±284 ^b	3247±229 ^b	7,23±0,44 ^c	860±38	22,6±0,7 ^c
	Dopaje 2	4733±617 ^b	3827±454 ^b	8,03±0,40 ^c	717±140	23,4±0,2 ^c
	Dopaje 3	4940±419 ^b	4040±356 ^b	7,81±0,17 ^c	828±53	23,9±0,4 ^c
2	Estado estacionario	7542±1730 ^c	6250±1915 ^c	7,73±0,22 ^c	803±62	16,1±2,5 ^a
	Dopaje 1	4422±899 ^c	3739±730 ^c	7,64±0,27 ^c	772±98	14,0±2,3 ^a
	Dopaje 2	6873±2097 ^c	5780±1779 ^c	7,63±0,16 ^c	828±54	15,3±0,7 ^a
	Dopaje 3	5660±1757 ^c	4780±1435 ^c	7,51±0,17 ^c	821±37	14,0±0,3 ^a
3	Estado estacionario	5967±485 ^b	5147±387 ^b	6,03±0,66 ^a	748±109	16,9±1,5 ^b
	Dopaje 1	4720±217 ^b	4073±278 ^b	5,77±0,41 ^a	867±45	16,2±1,1 ^b
	Dopaje 2	3613±1023 ^b	3127±996 ^b	5,41±0,32 ^a	886±48	15,9±1,3 ^b
	Dopaje 3	4215±709 ^b	3930±994 ^b	5,38±0,52 ^a	816±32	19,1±1,1 ^b
4	Estado estacionario	2688±744 ^a	2332±720 ^a	5,88±0,14 ^b	821±36	21,8±1,8 ^b
	Dopaje 1	1413±188 ^a	1150±188 ^a	6,87±0,21 ^b	689±87	19,9±1,7 ^b
	Dopaje 2	1474±278 ^a	1307±211 ^a	7,41±0,16 ^b	879±138	17,5±1,0 ^b
	Dopaje 3	1998±322 ^a	1583±134 ^a	7,23±0,23 ^b	854±63	17,0±1,1 ^b
Eficiencia de eliminación						
Ciclo		Eliminación DBO ₅ (%)	Eliminación DQO (%)	Eliminación SST (%)		
1	Estado estacionario	98,8±0,6	97,6±0,7	97,2±1,6		
	Dopaje 1	99,0±1,0	93,5±4,9	94,4±6,0		
	Dopaje 2	99,0±0,2	95,6±3,7	97,2±1,4		
	Dopaje 3	99,6±0,4	95,8±2,5	98,0±1,3		
2	Estado estacionario	98,4±1,8	89,5±5,6	97,2±2,9		
	Dopaje 1	97,0±2,1	88,2±5,4	94,0±4,1		
	Dopaje 2	97,0±2,1	87,7±3,1	97,0±2,7		
	Dopaje 3	97,9±2,0	89,1±3,9	94,3±3,4		
3	Estado estacionario	99,8±0,2	92,9±6,8	91,0±3,7		
	Dopaje 1	99,3±0,3	92,7±8,6	97,7±2,4		
	Dopaje 2	98,9±0,9	96,6±4,4	92,8±2,9		
	Dopaje 3	99,2±0,5	92,5±6,0	97,6±1,9		
4	Estado estacionario	96,3±3,1	97,3±4,2	94,3±3,7		
	Dopaje 1	97,4±1,2	93,3±7,9	98,0±1,4		
	Dopaje 2	94,4±3,3	94,7±5,9	98,2±2,5		
	Dopaje 3	93,0±2,1	91,6±2,5	98,3±0,9		

SST: sólidos en suspensión totales; SSV: sólidos en suspensión volátiles; DBO₅: demanda biológica de oxígeno en 5 días; DQO: demanda química de oxígeno. Superíndices a, b, c: diferentes subgrupos homogéneos.

En las características del efluente no se observan diferencias estadísticamente significativas para las variables SST entre los distintos ciclos. Debido a que la planta piloto trabaja con membranas de ultrafiltración, esto es esperable, alcanzándose una eficiencia media de eliminación de sólidos del $96,1 \pm 2,3$ %. Tampoco se observan diferencias en la conductividad. En el caso del pH entre los ciclos 1 y 4, no se observan diferencias significativas, de igual modo que para los ciclos 1 y 2 entre sí. El ciclo 3 difiere significativamente en el pH respecto al resto de ciclos. Este comportamiento se produce de forma similar en la concentración de MLSS del MBR, por lo que parece que el pH del efluente se comporta siguiendo la tendencia de los MLSS lo cual puede deberse a que la separación del agua por la membrana es un proceso físico que no altera significativamente el valor de pH. Además, en el efluente, se observan diferencias significativas para la DBO_5 en el ciclo 4 con respecto al resto de ciclos. Este comportamiento es el mismo observado en el influente. Aun así, durante el proceso de depuración se observan eficiencias de eliminación superiores al 97 %. En cuanto a la DQO, también existen diferencias significativas entre el ciclo 2 y el resto de los ciclos. Esto significa que el rendimiento de eliminación de DQO de la planta es menor en este ciclo que en los demás, con valores comprendidos entre el 87,7-89,5 % debido a que posiblemente la naturaleza del agua residual fue menos biodegradable, mientras que en el resto de los ciclos es superior, llegando en algunos casos casi al 97,6 %.

A continuación en la Figura 22, 23 y 24 se muestra un esquema de los balances de materia al MBR.

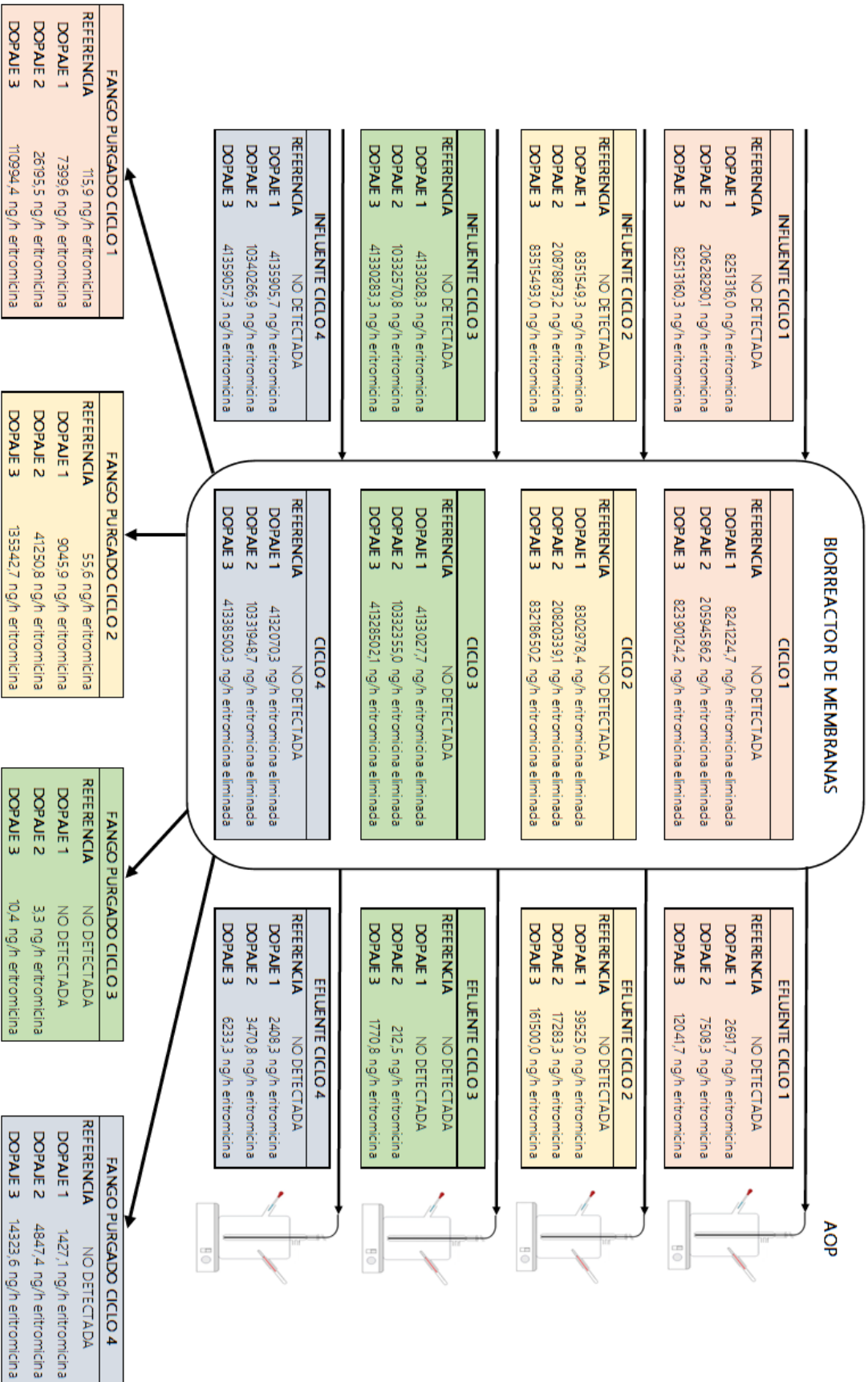


Figura 22. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje con eritromicina.

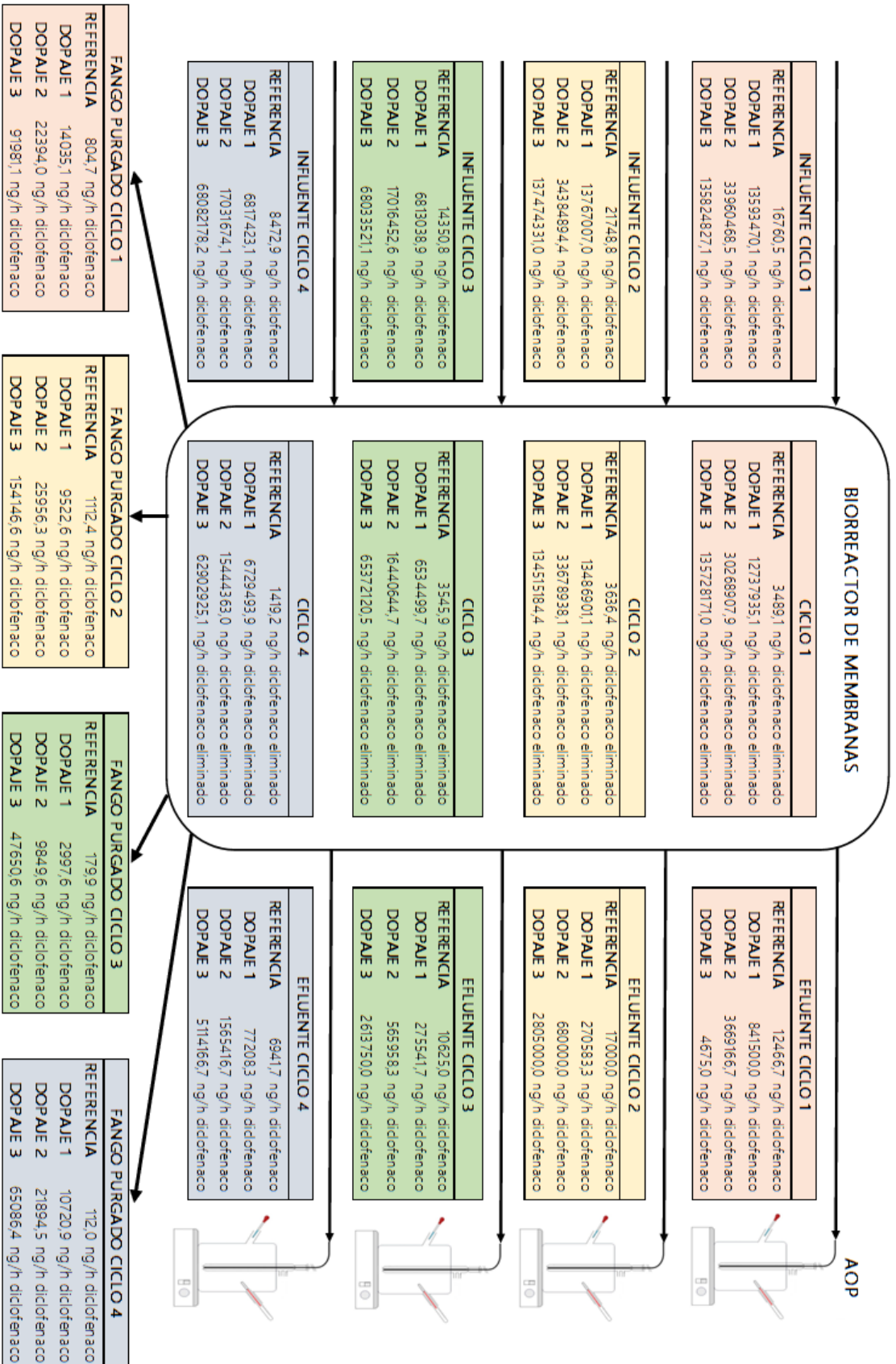


Figura 23. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje con didofenaco.

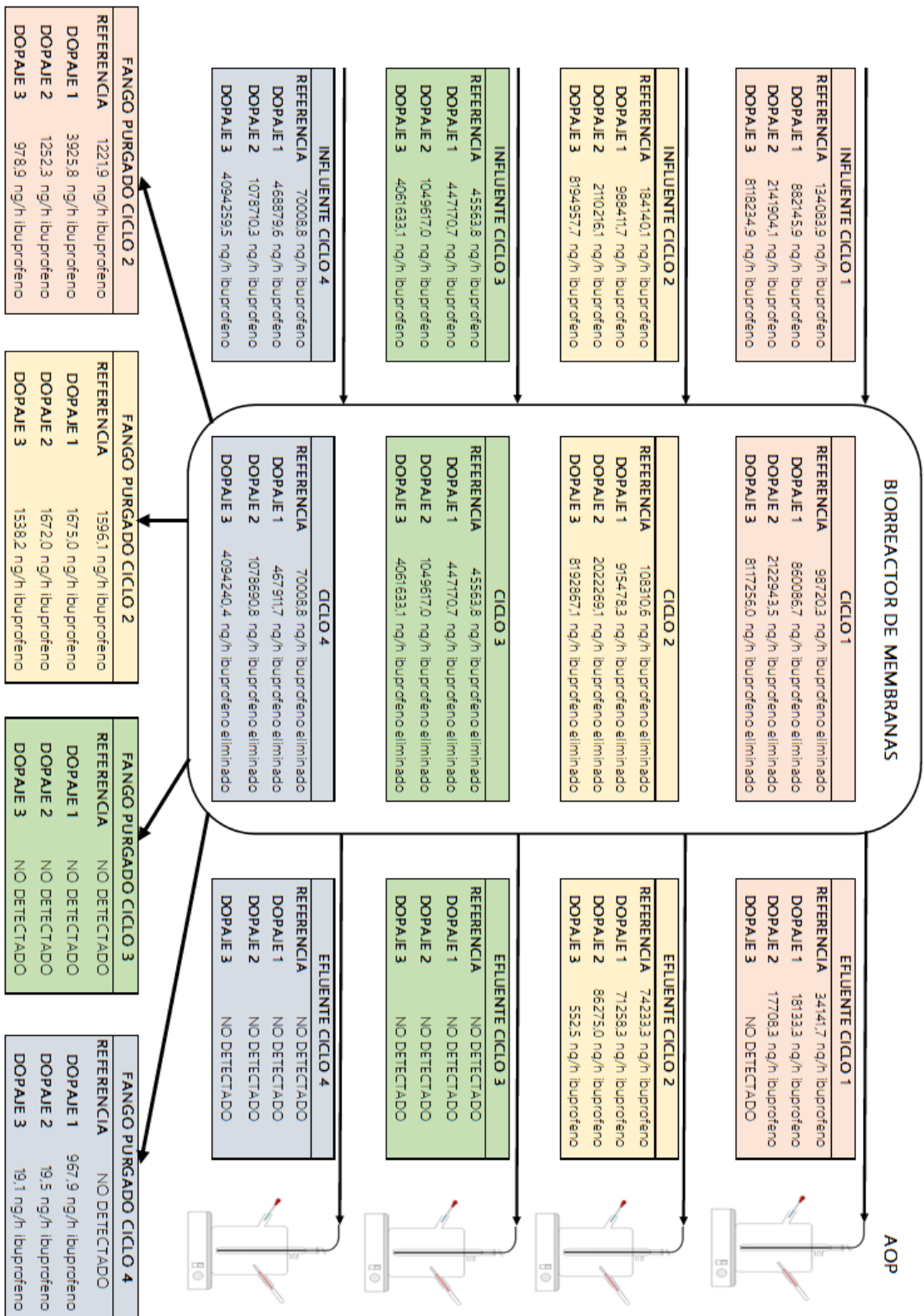


Figura 24. Balance de materia al biorreactor de membrana para el dopaje con ibuprofeno.

En el caso del balance de materia al MBR para el ibuprofeno (Figura 24), se observa que el fármaco es altamente biodegradable por los microorganismos, llegando incluso a ser consumido por completo, como ocurre en la línea de aguas para el ciclo 3 y 4. Estos ciclos tienen el TRH más elevado de los estudiados (12 horas) y esto parece favorecer el consumo de este compuesto al permanecer más tiempo en el sistema. Además, en el ciclo 3 no permanece en el fango purgado y en el ciclo 4 se encuentra pero en pequeñas cantidades comparados con los ciclos 1 y 2 donde el sistema no ha sido capaz de biodegradarlo por completo pese a que los consumos son muy elevados.

La eritromicina (Figura 22) también es consumida en mayor medida en los casos en los que el TRH es más alto, aunque este fármaco no es consumido por completo, dándose el caso de su acumulación en las partículas de fango donde no fue analizada durante la puesta en marcha de la planta. Esto se ve reflejado en el momento de realizar la medida de la concentración presente en las corrientes de salida, se puede dar una desorción del fármaco y aparecer en pequeñas cantidades localizada en el fango purgado en las fases de referencia donde no fue detectada inicialmente. Este comportamiento se da en otro estudio en el que lo atribuyen a la desorción mencionada y a la formación de metabolitos que luego reproducen el compuesto original (Gutierrez et al., 2024). Este comportamiento se da de forma similar para el diclofenaco, sobre el que se menciona su capacidad de bioacumulación y su alta capacidad de adherencia a partículas (Li et al., 2023; Mofijur et al., 2024), por lo que puede dar lugar a su detección en una concentración más elevada que la inicial.

Los rendimientos de eliminación de los CEC añadidos a la planta en los cuatro ciclos de funcionamiento obtenidos individualmente para la línea de agua se muestran en la Tabla 31. Estos rendimientos no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los distintos ciclos de operación de la línea de aguas.

Tabla 31. Rendimiento de eliminación en planta piloto (línea de aguas) de los productos farmacéuticos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en aguas residuales tratadas.

Ciclo		Ibuprofeno (%)	Diclofenaco (%)	Eritromicina (%)
1	Estado estacionario	73,6	20,8	ND
	Dopaje 1	97,5	97,7	99,9
	Dopaje 2	99,1	89,1	99,8
	Dopaje 3	100	99,9	99,9
2	Estado estacionario	58,8	16,9	ND
	Dopaje 1	92,6	98,0	99,4
	Dopaje 2	95,8	97,9	99,7
	Dopaje 3	100	97,8	99,6
3	Estado estacionario	100	24,7	ND
	Dopaje 1	100	95,9	100
	Dopaje 2	100	96,6	100
	Dopaje 3	100	96,1	100
4	Estado estacionario	100	16,8	ND
	Dopaje 1	99,8	98,7	99,9
	Dopaje 2	100	90,7	99,9
	Dopaje 3	100	92,4	100

ND: no detectado

La eliminación de los fármacos en el MBR en el estado estacionario, es decir de los propios fármacos que ya vienen disueltos en el agua residual urbana real, son más bajos en los ciclos 1 y 2 para el ibuprofeno con respecto a cuando se le adiciona fármaco a la planta. Este aumento en el rendimiento de eliminación de ibuprofeno en la línea de agua en la que la mayor eliminación se produce con el mayor dopaje puede verse ocasionado por un estímulo producido por el medicamento en el sistema que da lugar a una mayor degradación. En el caso del ciclo 3 y 4 los rendimientos de eliminación son totales. Esto parece ser debido al tiempo de retención hidráulico, ya que en el ciclo 3 y 4 es de 12 horas, superior al de los ciclos 1 y 2 donde es de 6 horas. Dada la gran solubilidad del ibuprofeno y su alta biodegradabilidad, aquí ese incremento en el HRT hace que pueda ser eliminado por completo.

En el caso del diclofenaco, se observa el mismo comportamiento en el rendimiento de eliminación que ocurría en el ibuprofeno, donde los rendimientos

cuando la concentración de diclofenaco es más baja que cuando se produce dosificación del fármaco (Tabla 31). Igual que ocurría con el ibuprofeno, desde el punto de vista matemático, los porcentajes de eliminación son más bajos con respecto a los dopajes donde la detección es más elevada y el diferencial de eliminación es mayor, por lo tanto, los rendimientos obtenidos son más elevados en los casos de dopaje. Estos porcentajes, sin embargo, son más elevados que los dados por otros autores, para los que generalmente se encuentran por debajo del 40 % (Kasonga et al., 2021) y están dentro del rango obtenido en este estudio en el estado estacionario (Sol et al., 2022).

La eritromicina en el estado estacionario no es detectada en el influente de la planta y cuando se produce la dosificación es eliminada casi completamente en la línea de aguas con rendimientos superiores al 99 %. Esto se debe a que la eritromicina que no es eliminada en el MBR se adhiere al licor mezcla y pasa a la línea de fangos.

Estos rendimientos son referidos al agua tratada con respecto al agua de entrada al proceso, estrictamente la línea de aguas, pero durante el proceso de depuración del agua residual en los diferentes ciclos, un porcentaje variable de los fármacos se encuentra en el fango activo del MBR y es tratado en la línea de fangos. Esto se aborda en la línea de fangos del proceso.

4.2.4 Proceso de oxidación avanzada. Línea de aguas.

El efluente de la planta piloto se sometió al tratamiento terciario de oxidación avanzada UV/H₂O₂ durante los cuatro ciclos de funcionamiento y en sus diferentes fases de dosificación, como se muestra en la figura 21, 22 y 23. Los ensayos se realizaron con muestras de agua tratada a concentraciones crecientes de oxidante de 25, 50 y 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. Tras 30 minutos de tratamiento, los porcentajes de eliminación obtenidos se muestran en la Tabla 32.

Tabla 32. Concentración de ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en agua tratada mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada y rendimiento de eliminación de cada uno de ellos.

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Efluente Ciclo 1 (Estado estacionario)	2410		ND		880	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100			150	83,23
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100			130	85,52
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100
Efluente (dopaje 1) Ciclo 1	1280		190		59400	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	130	99,78
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	150	99,75
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Efluente (dopaje 2) Ciclo 1	1250		530		259000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	130	76,55	280	99,89
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Efluente (Dopaje 3) Ciclo 1	ND		850		330	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			420	50,24	170	47,37
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			550	34,95	200	38,95
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			680	19,90	120	65,16
Efluente Ciclo 2 (Estado estacionario)	5240		ND		1200	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100			150	87,50
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100			180	85,00
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100			110	90,83
Efluente (Dopaje 1) Ciclo 2	5030		2790		19100	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Efluente (Dopaje 2) Ciclo 2	6090		1220		48000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	0,13	99,73
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	0,11	99,77
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Efluente (Dopaje 3) Ciclo 2	40		11400		198000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Efluente Ciclo 3 (Estado estacionario)	ND		ND		1500	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100
Efluente (Dopaje 1) Ciclo 3					38900	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100

Tabla 32 Concentración de ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en agua tratada mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada y rendimiento de eliminación de cada uno de ellos. (Continuación).

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Efluente (Dopaje 2) Ciclo 3	ND		30		79900	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			ND	100	160	99,80
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Efluente (Dopaje 3) Ciclo 3	ND		250		369000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			ND	100	380	99,90
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	240	99,93
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	450	99,88
Efluente Ciclo 4 (Estado estacionario)	ND		ND		980	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					220	77,48
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100
Efluente (Dopaje 1) Ciclo 4	ND		340		10900	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			250	25,15	180	98,36
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			100	71,10	<LD	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			170	48,53	<LD	100
Efluente (Dopaje 2) Ciclo 4	ND		490		221000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			200	59,71	330	99,85
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Efluente (Dopaje 3) Ciclo 4	ND		880		722000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			550	37,26	2020	99,72
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			230	73,58	360	99,95
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			440	49,76	<LD	100

ND: no detectado.

En los casos en los que se detecta ibuprofeno en el efluente (ciclo 1 y ciclo 2) su eliminación gracias al tratamiento de AOP es total para el tratamiento a la concentración más baja de 25 mg L⁻¹ de H₂O₂. Otro estudio degradó completamente el ibuprofeno después de 40 minutos de tratamiento y en tan solo 10 minutos de tratamiento para la concentración de 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ (A Monteoliva-García et al., 2019a). Una eliminación casi completa del 99% del ibuprofeno presente en agua residual tras 30 minutos de tratamiento a una dosis de 25 mg L⁻¹ de H₂O₂ fue también comprobada por Afonso-Olivares et al., (2016).

Esta rápida fotólisis a concentraciones bajas de oxidante coincide con otro estudio realizado con una lámpara similar, en el que prácticamente todo el ibuprofeno era consumido, lo que indicaba una rápida eliminación del fármaco y una fotodescomposición efectiva del H_2O_2 (Adityosulindro et al., 2022).

El diclofenaco fue detectado en el efluente de la línea de aguas de todos los ciclos a concentraciones crecientes según se incrementaba la cantidad de dosis que se realizaba en el influente de la planta piloto, lo que parece indicar que la eliminación en la línea de agua del proceso estudiado se limita a cantidades menores del fármaco (Figura 23). Cuando el efluente fue tratado en sus diferentes fases con AOP, se obtuvieron porcentajes de eliminación elevados o completos incluso a la menor concentración del oxidante estudiado (Tabla 32). En el caso de la dosis más elevada en el ciclo 1, las tasas de eliminación de diclofenaco fueron más moderadas, pero cabe destacar que la cantidad detectada fue de 330 ng L^{-1} . En el resto de los casos, para el tratamiento de UV/ H_2O_2 a una concentración de oxidante de 25 mg L^{-1} de H_2O_2 los rendimientos de eliminación del compuesto superaron en todos los casos el 83% y conforme se incrementó la concentración de H_2O_2 la desinfección fue completa en todos los casos a excepción del dopaje más elevado en el ciclo 3 que alcanzó el 99,88% de eliminación. Resultados de eliminación similares y superiores al 80% fueron obtenidos en otro estudio, donde se le atribuyó esta eliminación, en gran medida, a la fotodegradación directa (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012).

La eritromicina fue detectada durante las fases de dopaje en el agua tratada en los ciclos 1, 2 y 4. Se observó que para concentraciones inferiores a 250 ng L^{-1} el tratamiento de oxidación avanzada fue efectivo para la concentración menor de oxidante estudiada (Tabla 32). Sin embargo, se vio que, para concentraciones superiores, el tratamiento tenía sus limitaciones, incluso a la concentración de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 . En el caso de los ciclos 1 y 4, para la dosis de eritromicina más alta dosificada, se detectó una cantidad de 850 y 880 ng L^{-1} , para las que se obtuvieron

porcentajes de desinfección moderados que oscilaban entre el 19,90 % y el 73,58 %. En comparación con los resultados de eliminación obtenidos para los fármacos antiinflamatorios, este método parece ser más limitado en el antibiótico, lo que parece indicar que esta eficacia del tratamiento está relacionada con la naturaleza del propio compuesto. Afonso-Olivares et al., (2016) realizaron ensayos más prolongados, de 45 minutos de duración, para diferentes concentraciones de H_2O_2 , obteniendo también resultados moderados de eliminación de eritromicina, que oscilaban entre el 34 % al 76 % en los ensayos con concentraciones de oxidante inferiores a 20 mg L^{-1} y del 100 % para una concentración de 25 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Con respecto al ensayo de color de las muestras, los resultados obtenidos para el efluente en el estado estacionario en los diferentes ciclos muestran que tras el ensayo de AOP se reduce el color del efluente en todos los casos por encima del 77%, llegando en algunos casos al 100%. En el caso del ciclo 3, el efluente de la línea de agua en los 3 casos de dopaje realizados abandona el sistema sin color en la mayoría de los casos, y en los que sale un color muy residual, este es eliminado por completo después de ser sometido al tratamiento de AOP. En el caso del ciclo 1, 2 y 3, también se alcanza una eliminación del color superior al 80% en la mayoría de los casos para los valores de absorbancia más elevados, siendo completa para algunas muestras, pero más moderada a la concentración de oxidante más baja.

4.2.5 Estudio cinético del fango purgado de la planta piloto

En el transcurso de cada ciclo dentro de las diferentes fases, parte del fango activo purgado de la planta piloto se utilizó para la realización de ensayos respirométricos y posterior cálculo de las constantes cinéticas siguiendo el procedimiento desarrollado en la [Sección 3.2](#) para conocer el comportamiento de la biomasa heterótrofa y cómo va evolucionando con el tiempo a media que se fueron realizando los dopajes en planta. Para cada adición de acetato se obtiene un valor de la constante r_{su} y se utilizó el mayor valor de sustrato obtenido para la discusión. Dentro de cada dopaje se realizaron varias respirometrías sin variar la

cantidad de dopaje adicionada en la planta piloto para comprobar si la cinética se estabilizaba o evolucionaba con el tiempo.

En la Tabla 33 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías del ciclo 1.

Tabla 33. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 1.

	Media $Y_{H,WS}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Estado estacionario Respirometría 1	0,59	1,21	0,003	0,061	11,12	5367
Estado estacionario Respirometría 2	0,60	6,67	0,009	0,036	14,39	6533
Estado estacionario Respirometría 3	0,57	0,99	0,001	0,035	5,73	6433
Dopaje 1 Respirometría 1	0,65	9,77	0,041	0,073	22,63	4167
Dopaje 1 Respirometría 2	0,62	2,89	0,008	0,054	11,80	3967
Dopaje 1 Respirometría 3	0,50	5,87	0,012	0,061	12,50	3500
Dopaje 2 Respirometría 1	0,56	88,14	0,148	0,041	16,23	5400
Dopaje 2 Respirometría 2	0,54	30,09	0,054	0,003	14,90	4633
Dopaje 2 Respirometría 3	0,55	146,20	0,241	0,060	14,90	5100
Dopaje 3 Respirometría 1	0,44	ND	ND	0,058	9,27	5467
Dopaje 3 Respirometría 2	0,54	ND	ND	0,046	13,60	4900
Dopaje 3 Respirometría 3	0,53	ND	ND	0,048	13,99	5400

ND: no detectada actividad; $Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} (mayor): mayor tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

Durante el transcurso del ciclo, para el primer dopaje, Y_H se mantuvo constante y luego fue disminuyendo conforme aumentaba la adición de fármacos,

lo que quiere decir que los microorganismos disminuyen su actividad por efecto de estos. En el caso de μ_{\max} , va aumentando a medida que aumenta la concentración de los dopajes, lo que sugiere que los microorganismos han reaccionado frente a los fármacos y se estresan intentando contrarrestar su efecto aumentando su capacidad de oxidación de sustrato. Sin embargo, para el dopaje 3 no se detecta actividad. Esto se puede deber a que durante las respirometrías realizadas la cantidad que se añadió de sustrato durante los ensayos (200 mg L^{-1} de acetato de sodio) es menor de lo que se debería de haber añadido. Esto fue detectado al tratar los datos. Todo ello se traduce en que el sistema está reaccionando de forma muy violenta, lo cual hace que en los cálculos matemáticos el ajuste lineal realizado para la obtención de las constantes K_M y μ_{\max} se vuelva negativo. Esto viene provocado por la tercera adición de sustrato durante la respirometría donde el sistema está muy acelerado, de ahí que la reacción frente a esta adición sea muy acelerada, ya que la carencia de sustrato provoca que el consumo sea excesivamente rápido debido a la alta actividad de los microorganismos. En el caso de r_{su} , se observa un aumento y luego el posterior decaimiento en el dopaje 3 ya que aumenta su capacidad de degradación de la materia orgánica para luego decaer por efecto del dopaje.

En la Tabla 34 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías del ciclo 2. El desarrollo de este ciclo es muy constante en general, destacando una caída de la concentración de la biomasa heterótrofa durante el dopaje 1 para posteriormente recuperarse. Se observa también un aumento de la actividad microbiana para contrarrestar el efecto de los dopajes de fármacos añadidos, cayendo a niveles de actividad muy bajos al final del dopaje 3, lo que parece indicar que el sistema no ha sido capaz de adaptarse por completo ya que los microorganismos han perdido la capacidad oxidativa al verse afectados por los fármacos. Esto se encuentra en consonancia con la constante b_H , la cual presenta un comportamiento parecido indicando que se oxidó menos biomasa heterótrofa a medida que se aumenta la concentración de fármacos.

Tabla 34. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 2.

	Media $Y_{H,WS}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Estado estacionario Respirometría 1	0,62	2,22	0,008	0,028	19,68	5333
Dopaje 1 Respirometría 1	0,60	3,33	0,010	0,024	15,01	3900
Dopaje 1 Respirometría 2	0,60	3,50	0,010	0,022	15,10	4367
Dopaje 1 Respirometría 3	0,57	2,80	0,007	0,024	10,72	3200
Dopaje 2 Respirometría 1	0,60	4,24	0,010	0,020	14,18	4400
Dopaje 2 Respirometría 2	0,59	2,52	0,003	0,014	13,05	7467
Dopaje 2 Respirometría 3	0,60	7,03	0,008	0,011	16,04	10033
Dopaje 3 Respirometría 1	0,59	2,80	0,004	0,012	11,62	6633
Dopaje 3 Respirometría 2	0,61	2,83	0,005	0,014	16,38	8600
Dopaje 3 Respirometría 3	0,62	6,93	0,017	0,015	17,68	4867
Dopaje 1 Respirometría 1	0,60	0,14	0,002	0,024	12,60	5933

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} (mayor): tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En la Tabla 35 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías del ciclo 3. En este ciclo se observa un aumento de μ_{max} a medida que aumenta el dopaje de fármacos. Este comportamiento muestra que el sistema está aumentando su actividad para degradar más materia orgánica e intentar adaptarse a los dopajes. Esta actividad se observa en la tasa de degradación de sustrato r_{su} la cual no varía con una tendencia clara manteniéndose aproximadamente constante, lo que indica que los microorganismos siguen activos y degradando materia orgánica. Sin embargo, la tasa de decaimiento de la biomasa aumenta y la concentración de MLSS va disminuyendo progresivamente. Esto

parece indicar que el sistema no es capaz de absorber el efecto causado por los fármacos, y pese a que mantiene actividad microbiana, se ve afectada por el efecto de los fármacos mermando su actividad.

Tabla 35. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 3.

	Media $Y_{H,WS}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Estado estacionario Respirometría 1	0,56	3,58	0,004	0,040	9,83	6567
Estado estacionario Respirometría 2	0,57	3,81	0,004	0,036	10,09	6000
Estado estacionario Respirometría 3	0,58	10,01	0,011	0,032	10,90	5667
Dopaje 1 Respirometría 1	0,61	6,62	0,013	0,043	13,70	4900
Dopaje 1 Respirometría 2	0,58	5,00	0,007	0,034	9,46	4867
Dopaje 1 Respirometría 3	0,58	8,74	0,013	0,040	9,91	4500
Dopaje 2 Respirometría 1	0,60	5,46	0,009	0,024	10,48	4500
Dopaje 2 Respirometría 2	0,60	6,97	0,012	0,034	9,55	3800
Dopaje 2 Respirometría 3	0,61	18,74	0,061	0,053	10,91	2100
Dopaje 3 Respirometría 1	0,57	7,00	0,010	0,037	10,75	4067
Dopaje 3 Respirometría 2	0,62	7,90	0,023	0,058	16,19	3468
Dopaje 3 Respirometría 3	0,58	4,48	0,007	0,052	7,99	3500

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} (mayor): tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En la Tabla 36 se muestran los resultados de las constantes cinéticas obtenidas para las respirometrías del ciclo 4.

Tabla 36. Valores de las constantes cinéticas durante el desarrollo del ciclo 4.

	Media $Y_{H,SSV}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} (mayor) ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Estado estacionario Respirometría 1	0,65	3,00	0,045	0,071	18,69	1700
Estado estacionario Respirometría 2	0,64	2,36	0,009	0,028	12,35	2933
Estado estacionario Respirometría 3	0,63	1,89	0,010	0,046	13,73	2533
Dopaje 1 Respirometría 1	0,64	1,69	0,023	0,040	15,16	1800
Dopaje 1 Respirometría 2	0,63	1,94	0,019	0,061	12,09	1333
Dopaje 1 Respirometría 3	0,63	2,26	0,021	0,099	15,71	1400
Dopaje 2 Respirometría 1	0,65	4,16	0,028	0,097	16,40	1500
Dopaje 2 Respirometría 2	0,64	4,89	0,029	0,107	13,09	1700
Dopaje 2 Respirometría 3	0,64	5,26	0,028	0,083	13,60	1866
Dopaje 3 Respirometría 1	0,64	5,84	0,042	0,101	15,23	1800
Dopaje 3 Respirometría 2	0,63	8,57	0,038	0,054	13,87	2567
Dopaje 3 Respirometría 3	0,62	11,30	0,035	0,082	8,51	1933

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} (mayor): tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

Durante el desarrollo de este ciclo, la tasa de crecimiento μ_{max} sigue una tendencia parecida y se mantiene en cada fase de dopaje en valores aproximados, detectándose una caída durante el desarrollo de la fase de dopaje 3. Esto parece indicar que para la cantidad de dopaje 1 y 2 añadida, el sistema ha mantenido su capacidad oxidativa y ha amortiguado el efecto causado por los tóxicos. Sin embargo, cuando la concentración ya es muy elevada, aumenta su actividad para contrarrestar su efecto pero se produce finalmente una caída de la actividad microbiana, observado también este comportamiento en la constante r_{su} y el aumento progresivo que tiene la tasa de decaimiento b_H . Este efecto de los

fármacos ocurre en el resto de los ciclos estudiados, aunque parece que con una menor incidencia en este ciclo.

En este ciclo, aunque la tasa de degradación de sustrato r_{su} se mantiene aproximadamente, la biomasa decae (b_H) así como la tasa de crecimiento μ_{max} , lo que parece indicar que el sistema, aunque tiene actividad, se ve afectado por los fármacos. Teniendo en cuenta las variables operacionales, este mejor comportamiento de la biomasa puede ser causado porque este ciclo es uno de los que mayor SRT (36,5 días). Frente al ciclo 3 que tiene el mayor SRT y el mismo TRH, la diferencia parece radicar en la menor concentración de MLSS de este ciclo y una mayor temperatura media del biorreactor de membrana, lo que puede favorecer una mejor actividad metabólica.

4.2.5.1 Estudio estadístico de las constantes cinéticas

Se realizó un estudio estadístico para comparar las constantes cinéticas entre los diferentes ciclos y dentro del mismo ciclo y comprobar si existen variaciones estadísticamente significativas.

En la Tabla 37 se muestran los valores de significancia obtenidos, los superíndices a,b,c muestran el HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas entre los diferentes ciclos. Los valores con * presentan diferencias estadísticamente significativas. En este caso las comparaciones se realizan entre ciclos.

Tabla 37. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre los diferentes ciclos de operación.

		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
$Y_{H,VVS}$	Ciclo 1 ^a	-	0,124	0,626	<,001*
	Ciclo 2 ^a	0,124	-	0,653	0,004*
	Ciclo 3 ^a	0,626	0,653	-	<,001*
	Ciclo 4 ^b	<,001*	0,004*	<,001*	-
K_M	Ciclo 1 ^b	-	0,037*	0,079	0,041*
	Ciclo 2 ^a	0,037*	-	0,977	1
	Ciclo 3 ^{a,b}	0,079 ^{a,b}	0,977	-	0,989
	Ciclo 4 ^a	0,041*	1	0,989	-
μ_{max}	Ciclo 1 ^b	-	0,031*	0,071	0,03*
	Ciclo 2 ^a	0,031*	-	0,974	0,618
	Ciclo 3 ^{a,b}	0,071	0,974	-	0,849
	Ciclo 4 ^{a,b}	0,300	0,618	0,849	-
b_H (día ⁻¹)	Ciclo 1 ^b	-	0,006*	0,818	0,013*
	Ciclo 2 ^a	0,006*	-	0,031*	<,001*
	Ciclo 3 ^b	0,818	0,031*	-	<,001*
	Ciclo 4 ^c	0,013*	<,001*	<,001*	-
r_{su} (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	Ciclo 1 ^{a,b}	-	0,899	0,124	0,998
	Ciclo 2 ^b	0,899	-	0,016*	0,944
	Ciclo 3 ^a	0,124	0,016*	-	0,055
	Ciclo 4 ^{a,b}	0,998	0,944	0,055	-
MLSS (mg L ⁻¹)	Ciclo 1 ^b	-	0,483	0,821	<,001*
	Ciclo 2 ^b	0,483	-	0,081	<,001*
	Ciclo 3 ^b	0,821	0,081	-	<,001*
	Ciclo 4 ^a	<,001*	<,001*	<,001*	-

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. Superíndices a, b, c: subgrupos homogéneos.

Como se muestra en la Tabla 37, existen diferencias estadísticamente significativas para todas las constantes cinéticas entre ciclos, dividiéndose en dos grupos homogéneos en todos los casos, a excepción de la constante b_H que se divide en tres. En el caso de la constante $Y_{H,VVS}$ las diferencias las presenta el ciclo 4 con respecto al resto de ciclos, al igual que para la concentración de MLSS. En el

caso de la constante μ_{\max} donde existen diferencias estadísticamente significativas, se diferencian entre los subgrupos homogéneos a los que pertenecen el ciclo 1 y 2, donde los ciclos 3 y 4 forman parte de ambos subgrupos. Esto indica que las mayores diferencias se dan entre el ciclo 1 y 2. Aunque ambos ciclos tienen un TRH de 6 horas, hay que destacar la diferencia de concentración de MLSS, que es mayor en el ciclo 2, así como el SRT del ciclo 1, que es de 22,3 días, mucho más elevado comparado con el ciclo 2 de 10,7 días. Teniendo en cuenta la evolución de las constantes cinéticas observada en la sección anterior, esto parece indicar que el ciclo 1, pese a tener una menor concentración de MLSS, tiene un mayor tiempo de retención celular, lo que deriva en una respuesta mayor del sistema frente a los fármacos. Esta reacción de la biomasa a los dopajes cuando se tiene un mayor SRT produce un aumento de la diversidad de bacterias de crecimiento lento y favorece la eliminación de compuestos farmacéuticos como indican algunos autores (Kimura et al., 2007; Maeng et al., 2013; Taheran et al., 2016; Tambosi et al., 2010).

En la Tabla 38 se muestran los valores de significancia obtenidos, el superíndice a muestran el HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases en el desarrollo de cada ciclo (estado estacionario, dopaje 1, dopaje 2 y dopaje 3).

En este estudio los resultados obtenidos muestran que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de las constantes cinéticas para los diferentes ciclos cuando se comparan entre sus fases de operación. Además esto se ve confirmado por la prueba de HSD de Tukey en el que todas las variables pertenecen al mismo subgrupo dentro de cada fase.

Tabla 38. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases de cada ciclo.

		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
$Y_{H,WS}$	Estado Estacionario ^a	-	1	0,995	0,937
	Dopaje 1 ^a	1	-	0,995	0,921
	Dopaje 2 ^a	0,995	0,995	-	0,834
	Dopaje 3 ^a	0,937	0,921	0,834	-
K_M	Estado Estacionario ^a	-	1	0,113	0,995
	Dopaje 1 ^a	1	-	0,1	0,999
	Dopaje 2 ^a	0,113	0,1	-	0,206
	Dopaje 3 ^a	0,995	0,999	0,206	-
μ_{max}	Estado Estacionario ^a	-	0,993	0,078	0,952
	Dopaje 1 ^a	0,993	-	0,099	0,991
	Dopaje 2 ^a	0,078	0,099	-	0,259
	Dopaje 3 ^a	0,952	0,991	0,259	-
b_H (día ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,979	0,989	0,936
	Dopaje 1 ^a	0,979	-	1	0,995
	Dopaje 2 ^a	0,989	1	-	0,99
	Dopaje 3 ^a	0,936	0,995	0,99	-
r_{su} (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,884	0,955	0,981
	Dopaje 1 ^a	0,884	-	0,996	0,99
	Dopaje 2 ^a	0,955	0,996	-	1
	Dopaje 3 ^a	0,981	0,99	1	-
MLSS (mg L ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,395	0,978	0,808
	Dopaje 1 ^a	0,395	-	0,604	0,932
	Dopaje 2 ^a	0,978	0,604	-	0,948
	Dopaje 3 ^a	0,808	0,932	0,948	-

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. Superíndice a: subgrupo homogéneo.

En la Tabla 39 se muestra de forma conjunta los valores de significancia obtenidos para el estudio estadístico cuando se comparan las constantes cinéticas entre los dos TRH y cuando se comparan entre sus valores de concentración de MLSS. Los valores con * son los que presentan diferencias estadísticamente

significativas. En este caso no se ha podido aplicar la prueba HSD de Tukey al haber menos de tres grupos para compararlos entre sí.

Tabla 39. Valores de significancia obtenidos la comparación entre los diferentes TRH y los MLSS.

	Media $Y_{H,WS}$	K_M	μ_{max}	b_H ($día^{-1}$)	r_{su} ($mg\ O_2\ L^{-1}h^{-1}$)	MLSS ($mg\ L^{-1}$)
Entre TRH	0,016*	0,161	0,471	0,001*	0,056	<,001*
Entre MLSS	0,425	<,001*	<,001*	0,454	0,636	-

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En este caso, cuando se comparan los dos tiempos de retención hidráulicos estudiados, aparecen diferencias estadísticamente significativas entre la concentración de biomasa, la constante de decaimiento b_H y la tasa de producción de la biomasa heterótrofa $Y_{H,WS}$. En el caso de los MLSS, las diferencias entre ciclos estadísticamente significativas se dan para la tasa de crecimiento μ_{max} y el coeficiente de semisaturación de la materia orgánica.

También se realizó un estudio estadístico y la prueba post hoc HSD Tukey para los ciclos de forma individual. En la Tabla 40 de muestran los valores de significancia obtenidos, los superíndices a,b muestran el HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas dentro del ciclo 1 de operación entre sus diferentes fases. Los valores con * presentan diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 40. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 1.

		Estado Estacionario	Dopaje 1	Dopaje 2
$Y_{H,SSV}$	Estado Estacionario ^a	-	0,996	0,629
	Dopaje 1 ^a	0,996	-	0,58
	Dopaje 2 ^a	0,629	0,58	-
K_M	Estado Estacionario ^a	-	0,992	0,048*
	Dopaje 1 ^{a,b}	0,992	-	0,055
	Dopaje 2 ^b	0,048*	0,055	-
μ_{max}	Estado Estacionario ^a	-	0,936	0,044*
	Dopaje 1 ^{a,b}	0,936	-	0,067
	Dopaje 2 ^b	0,044*	0,067	-
b_H (día^{-1})	Estado Estacionario ^a	-	0,513	0,834
	Dopaje 1 ^a	0,513	-	0,263
	Dopaje 2 ^a	0,834	0,263	-
r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Estado Estacionario ^a	-	0,365	0,402
	Dopaje 1 ^a	0,365	-	0,996
	Dopaje 2 ^a	0,402	0,996	-
MLSS (mg L^{-1})	Estado Estacionario ^b	-	0,003*	0,076
	Dopaje 1 ^a	0,003*	-	0,055
	Dopaje 2 ^{a,b}	0,076	0,055	-

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. Superíndices a,b: subgrupos homogéneos.

Para este ciclo se presentan diferencias estadísticamente significativas en el caso de los MLSS entre las fases de estado estacionario (ausencia de fármaco añadidos) y dopaje 1, así como diferencias en las constantes K_M y μ_{max} entre las fases de estado estacionario y dopaje 2. Además, según va aumentando la concentración de dopaje, este afecta al sistema y se dividen en subgrupos homogéneos diferentes. Durante el transcurso del ciclo, el sistema se vio muy afectado por la adición de fármacos dando lugar a una reacción del sistema de incremento de su actividad de forma muy acusada para intentar contrarrestar los tóxicos añadidos e intentar

adaptarse, lo cual dio lugar a una caída del sistema. Esta evolución explica las diferencias estadísticas, en las que el factor que más parece afectar al sistema son los compuestos añadidos y no se ve tan afectado por las variables operacionales de la planta piloto.

En la Tabla 41 se muestran los valores de significancia obtenidos del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas dentro del ciclo 2 de operación entre sus diferentes fases. Los valores con * presentan diferencias estadísticamente significativas. En este caso no ha sido posible realizar la prueba post hoc de Tukey ya que para el caso del estado estacionario no se tenía una amplitud de muestras suficientes.

Tabla 41. Valores de significancia de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 2.

	$Y_{H,SSV}$	K_M	μ_{max}	b_H (día^{-1})	r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$)	MLSS (mg L^{-1})
Ciclo 2	0,547	0,035*	0,036*	0,279	0,322	0,004

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla.

En este caso se presentan diferencias estadísticamente significativas entre las constantes K_M y μ_{max} entre las fases. Estas diferencias se dan durante la evolución de las constantes cinéticas durante los diferentes dopajes en los que la biomasa heterótrofa se vio afectada a medida que aumentaba la concentración de dopaje añadido y en los que el valor de la tasa de crecimiento decayó durante el ciclo hasta llegar a un valor muy bajo de 0,002 al final del ciclo. Este comportamiento es muy parecido al del ciclo 1, el cual con el mismo TRH también presentó diferencias estadísticamente significativas en estas mismas constantes cinéticas. Además, en el caso del ciclo 1 a medida que aumentaba la concentración de fármacos, las constantes se dividen en subgrupos homogéneos diferentes, lo que parece ser la

principal causa de afección al sistema. En la Tabla 42 se muestran los valores de significancia obtenidos, los superíndices a, b muestran el HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas dentro del ciclo 3 de operación entre sus diferentes fases. Los valores con * presentan diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 42. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 3.

		Estado Estacionario	Dopaje 1	Dopaje 2	Dopaje 3
$Y_{H, VVS}$	Estado Estacionario ^a	-	0,503	0,149	0,503
	Dopaje 1 ^a	0,503	-	0,77	1
	Dopaje 2 ^a	0,149	0,077	-	0,77
	Dopaje 3 ^a	0,503	1	0,77	-
K_M	Estado Estacionario ^a	-	0,991	0,578	0,997
	Dopaje 1 ^a	0,991	-	0,735	1
	Dopaje 2 ^a	0,578	0,735	-	0,684
	Dopaje 3 ^a	0,997	1	0,684	-
μ_{max}	Estado Estacionario ^a	-	0,981	0,398	0,942
	Dopaje 1 ^a	0,981	-	0,59	0,998
	Dopaje 2 ^a	0,398	0,59	-	0,693
	Dopaje 3 ^a	0,942	0,998	0,693	-
b_H (día^{-1})	Estado Estacionario ^a	-	0,98	0,999	0,405
	Dopaje 1 ^a	0,98	-	0,994	0,603
	Dopaje 2 ^a	0,999	0,994	-	0,467
	Dopaje 3 ^a	0,405	0,603	0,467	-
r_{su} ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Estado Estacionario ^a	-	0,98	1	0,898
	Dopaje 1 ^a	0,98	-	0,983	0,989
	Dopaje 2 ^a	1	0,983	-	0,905
	Dopaje 3 ^a	0,898	0,989	0,905	-
MLSS (mg L^{-1})	Estado Estacionario ^b	-	0,165	0,007*	0,012*
	Dopaje 1 ^{a,b}	0,165	-	0,178	0,293
	Dopaje 2 ^a	0,007*	0,178	-	0,981
	Dopaje 3 ^a	0,012*	0,293	0,981	-

$Y_{H, VVS}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. Superíndices a,b: subgrupos homogéneos.

El análisis de varianzas realizado con la prueba post hoc de Tukey muestra que no hay diferencias estadísticamente significativas entre ninguna de las constantes cinéticas cuando son comparadas entre fases dentro de su mismo ciclo. Sin embargo, sí que se obtuvieron diferencias entre la concentración de MLSS que se presentaban entre el estado estacionario y el resto de los dopajes, aunque esto no ha tenido repercusión en las constantes y todas se encuentra dentro del mismo subconjunto homogéneo.

En la Tabla 43 se muestran los valores de significancia obtenidos. Los superíndices a, b muestran el HSD de Tukey del test ANOVA realizado bajo un p-valor de 0,05 cuando se realiza el estudio de la comparación de las constantes cinéticas dentro del ciclo 4 de operación entre sus diferentes fases. Los valores con * presentan diferencias estadísticamente significativas.

En este ciclo todas las constantes cinéticas estudiadas pertenecen al mismo grupo homogéneo a excepción de la constante de semisaturación del sistema para el dopaje 3, que pertenece a otro subgrupo.

Esto confirma el mejor comportamiento del sistema bajo las condiciones de operación estudiadas frente al resto de ciclos, donde parece indicar que a mayor TRH, mayor SRT y mayor temperatura, el sistema es capaz de reaccionar mejor frente a los fármacos.

Tabla 43. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 4.

		Estado Estacionario	Dopaje 1	Dopaje 2	Dopaje 3
Y _{H,WS}	Estado Estacionario ^a	-	0,754	0,957	0,48
	Dopaje 1 ^a	0,754	-	0,480	0,957
	Dopaje 2 ^a	0,957	0,480	-	0,264
	Dopaje 3 ^a	0,480	0,957	0,264	-

Tabla 43. Valores de significancia y subconjunto homogéneo de HSD de Tukey de la prueba ANOVA para comparación de las constantes cinéticas entre las diferentes fases para el ciclo 4. (Continuación)

		Estado Estacionario	Dopaje 1	Dopaje 2	Dopaje 3
K_M	Estado Estacionario ^a	-	0,979	0,258	0,003*
	Dopaje 1 ^a	0,979	-	0,153	0,002*
	Dopaje 2 ^a	0,258	0,153	-	0,046*
	Dopaje 3 ^b	0,003*	0,002*	0,046*	-
μ_{max}	Estado Estacionario ^a	-	1	0,843	0,267
	Dopaje 1 ^a	1	-	0,825	0,254
	Dopaje 2 ^a	0,843	0,825	-	0,659
	Dopaje 3 ^a	0,267	0,254	0,659	-
b_H (día ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,760	0,125	0,405
	Dopaje 1 ^a	0,760	-	0,448	0,907
	Dopaje 2 ^a	0,125	0,448	-	0,806
	Dopaje 3 ^a	0,405	0,907	0,806	-
r_{su} (mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,993	0,994	0,724
	Dopaje 1 ^a	0,993	-	1	0,858
	Dopaje 2 ^a	0,994	1	-	0,849
	Dopaje 3 ^a	0,724	0,858	0,849	-
MLSS (mg L ⁻¹)	Estado Estacionario ^a	-	0,110	0,229	0,820
	Dopaje 1 ^a	0,110	-	0,948	0,351
	Dopaje 2 ^a	0,229	0,948	-	0,622
	Dopaje 3 ^a	0,820	0,351	0,622	-

$Y_{H,SSV}$: tasa de producción de la biomasa heterótrofa; K_M : coeficiente de semisaturación de la materia orgánica; μ_{max} : tasa de crecimiento máxima específica para la biomasa heterótrofa; r_{su} : tasa de degradación de sustrato de la biomasa; b_H : constante de decaimiento de la biomasa; MLSS: concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla. Superíndices a,b: subgrupos homogéneos.

4.3 PROCESO DE DIGESTIÓN. LÍNEA DE FANGOS.

El fango purgado de la planta piloto se trató de forma discontinua en la línea de fango en el laboratorio. Durante las distintas fases de dopaje de cada ciclo, el fango activo fue purgado y recogido para su posterior espesado y digestión. Una vez finalizado el proceso de digestión, el fango resultante era centrifugado para reducir la cantidad de agua presente.

4.3.1 Fase de espesado del fango activo

El fango activo se concentró en un espesador de membrana al 20,0% (v/v) en un tanque circular tal como se describe en la [Sección 3.8](#). En las Figuras 25, 26 y 27 un esquema del balance de materia para el espesador.

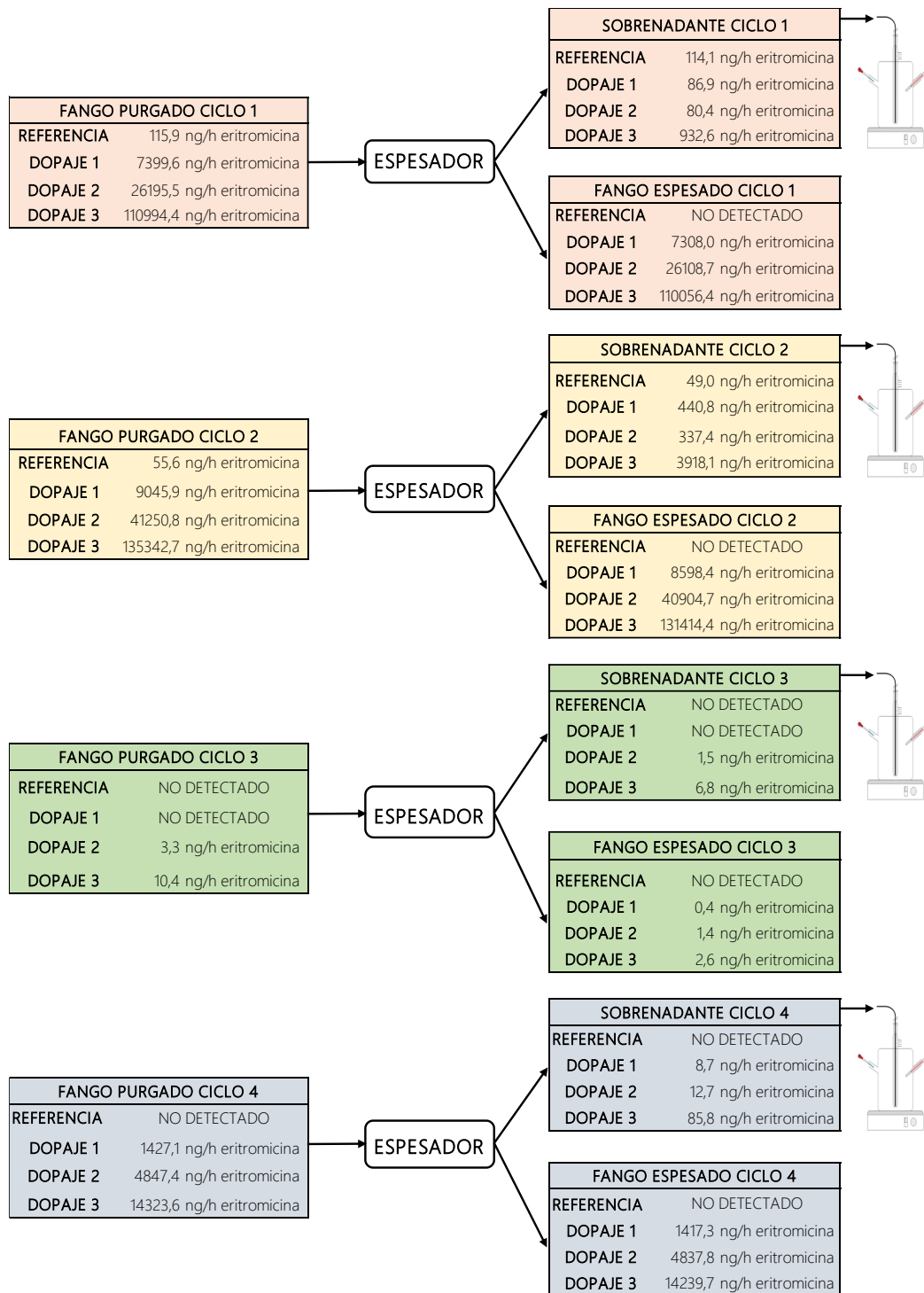


Figura 25. Balance de materia al espesador con el dopaje de eritromicina realizado en la línea de aguas.

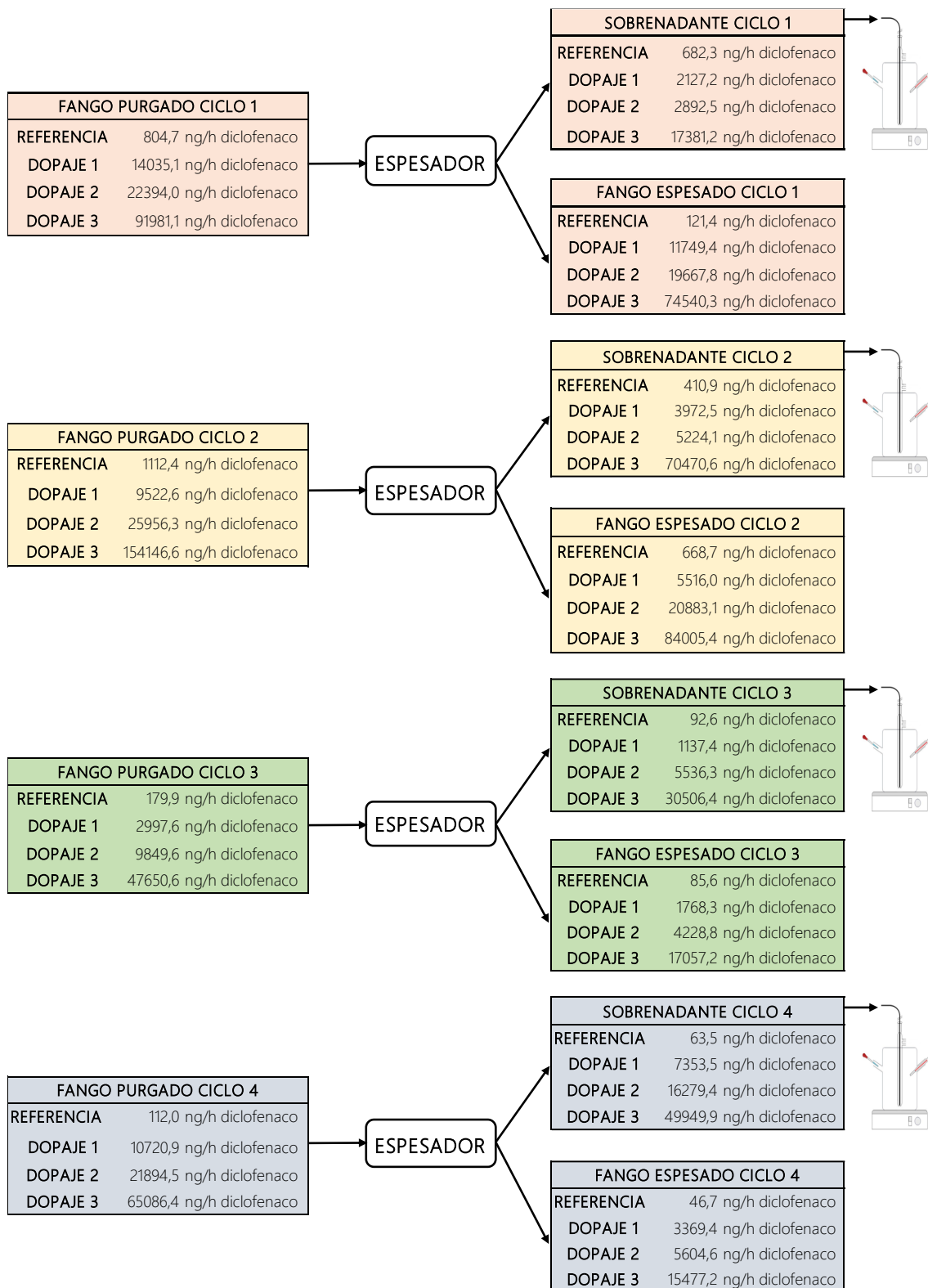


Figura 26. Balance de materia al espesador con el dopaje diclofenaco realizado en la línea de aguas.

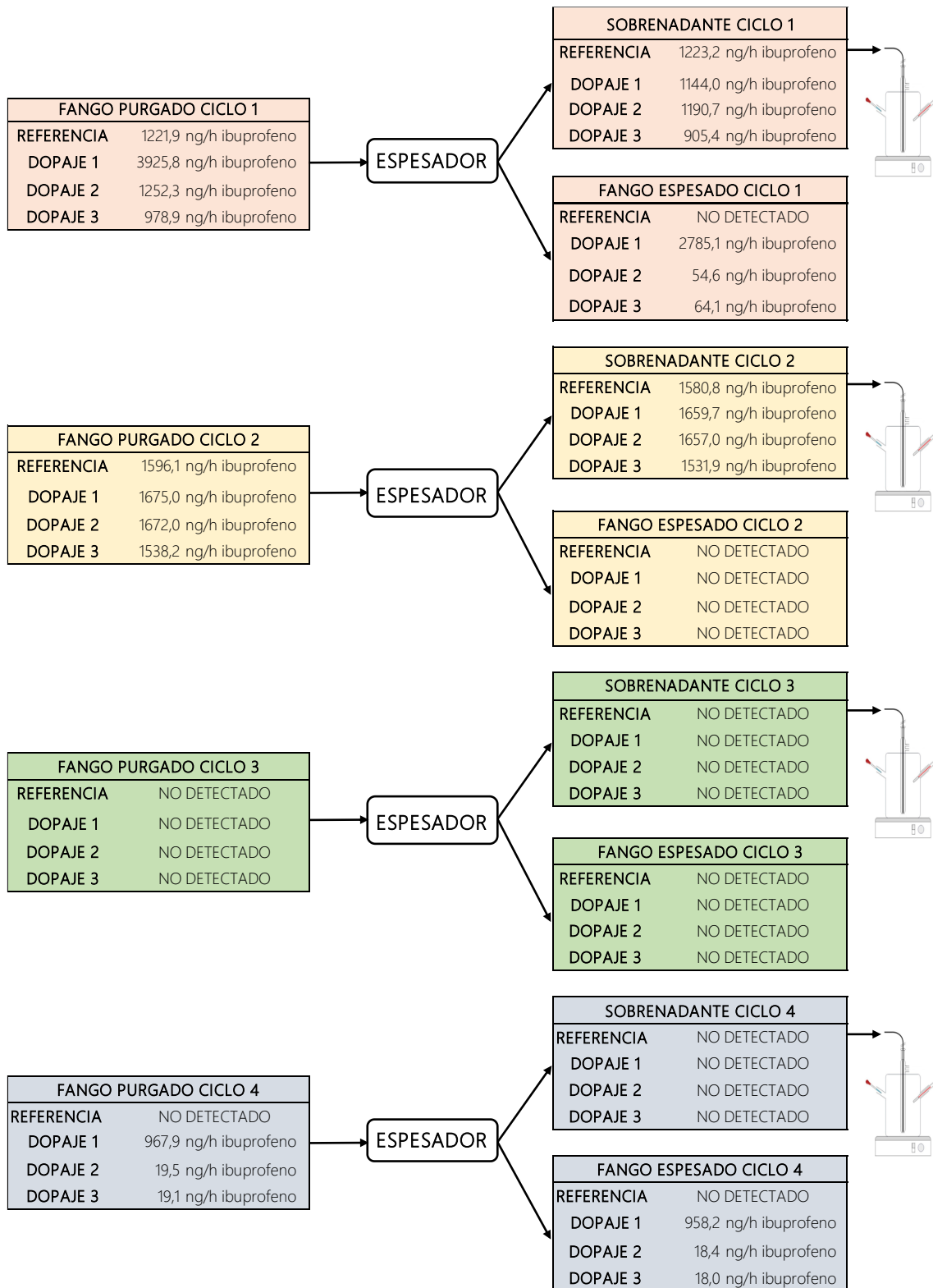


Figura 27. Balance de materia al espesador con el dopaje ibuprofeno realizado en la línea de aguas.

La fase de espesado del fango se realizó para concentrarlo previamente a la fase de digestión. Al tratarse de un proceso de separación física realizado con una membrana, se asumió que no se produjeron procesos de adsorción o desorción y las determinaciones se realizaron en los procesos biológicos. Esto se asumió también para el caso de la separación física que se da en la centrifugación de la fase final del tratamiento del fango tras la digestión para minimizar el volumen y análisis de muestras. El agua de sobrenadante resultante de la fase de espesado contiene cierta concentración de fármacos, aunque durante la separación la mayor parte de la concentración de los tres fármacos adicionados queda retenida en el fango espesado. Esta agua es posteriormente tratada con procesos de oxidación avanzada.

4.3.2 Parámetros fisicoquímicos de digestión

Para los diferentes digestores que ha operado de forma discontinua en la distantes fases de cada uno de los ciclos, se muestran los parámetros que fueron analizados en la Tabla 44.

Durante la fase de digestión se observa que en todos los ciclos ha sido eliminada una cantidad variable de DQO. Esta es siempre superior en la fase de referencia de los procesos (digestor 0) y decae conforme aumenta la concentración de dopaje que fue adicionada en planta. Esto parece indicar que los fármacos han afectado a los microorganismos ralentizando su actividad. Sin embargo, cuando las concentraciones son más elevadas, se observa un ligero aumento con respecto a concentraciones inferiores, esto parece indicar que cuando el sistema se encuentra más estresado por la presencia de los contaminantes, aumenta su actividad para contrarrestar su efecto tóxico.

Tabla 44. Parámetros analizados en la digestión anaeróbica (conductividad, pH, alcalinidad, ácidos grasos volátiles y eliminación de DQO).

Ciclo		Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Alcalinidad total ($\text{mg L}^{-1}\text{CaCO}_3$)	Ácidos grasos volátiles ($\text{mg L}^{-1}\text{CaCO}_3$)	Eliminación DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)
1	Digestor 0	1784,2±561,3	7,46±0,12	612,5±213,5	35,4±15,6	4667
	Digestor 1	2305,8±1067,3	7,46±0,20	843,8±263,1	44,6±9,7	2700
	Digestor 2	2383,1±882,0	7,52±0,15	965,0±259,3	54,3±10,2	2100
	Digestor 3	1862,4±551,5	7,32±0,19	593,8±238,6	53,6±21,8	2334
2	Digestor 0	2278,3±619,6	7,40±0,13	825,6±256,8	39,5±9,9	12600
	Digestor 1	1748,6±415,1	7,45±0,19	617,3±180,6	33,8±6,8	4933
	Digestor 2	1945,2±473,2	7,29±0,16	695,2±217,3	47,0±9,4	7803
	Digestor 3	1825,6±521,3	7,31±0,10	702,1±187,8	42,3±8,9	8133
3	Digestor 0	2406,2±361,9	6,98±0,16	900,0±228,9	127,2±37,2	8433
	Digestor 1	2194,7±566,1	6,74±0,25	791,8±342,6	126,6±41,5	8933
	Digestor 2	1810,2±602,7	6,80±0,23	556,9±171,2	59,1±21,1	4067
	Digestor 3	1924,4±686,8	6,88±0,31	740,8±271,6	69,4±25,6	5533
4	Digestor 0	974,6±132,8	7,30±0,25	490,6±272,7	104,5±95,5	4787
	Digestor 1	895,0±110,2	6,87±0,93	214,1±170,3	82,8±67,8	3174
	Digestor 2	1102,6±183,8	6,92±1,32	203,8±107,9	148,6±71,1	2567
	Digestor 3	981,2±155,6	6,46±1,16	108,3±78,1	174,2±56,3	2160

Digestor 0: estado estacionario; Digestor 1: concentración de dopaje de fármacos 1; Digestor 2: concentración de dopaje de fármacos 2; Digestor 3: concentración de dopaje de fármacos 3.

Las eliminaciones más elevadas se dan en el caso del ciclo 2 y 3. Esto parece estar relacionado con que en estos ciclos la concentración de microorganismos es más alta y esto favorece que la digestión del fango sea más satisfactoria. Este comportamiento se observa también en el parámetro de la conductividad. Los ácidos grasos volátiles se mantienen en concentraciones parecidas para los ciclos 1 y 2, y para los ciclos 3 y 4. En el caso del pH, este es de media más elevado en los ciclos 1 y 2 frente a los ciclos 3 y 4. Este comportamiento parece estar relacionado con el TRH de los ciclos estudiados.

En las Figuras 28, 29 y 30 se muestran los balances de materia en la digestión anaeróbica del fango activo para los distintos fármacos.

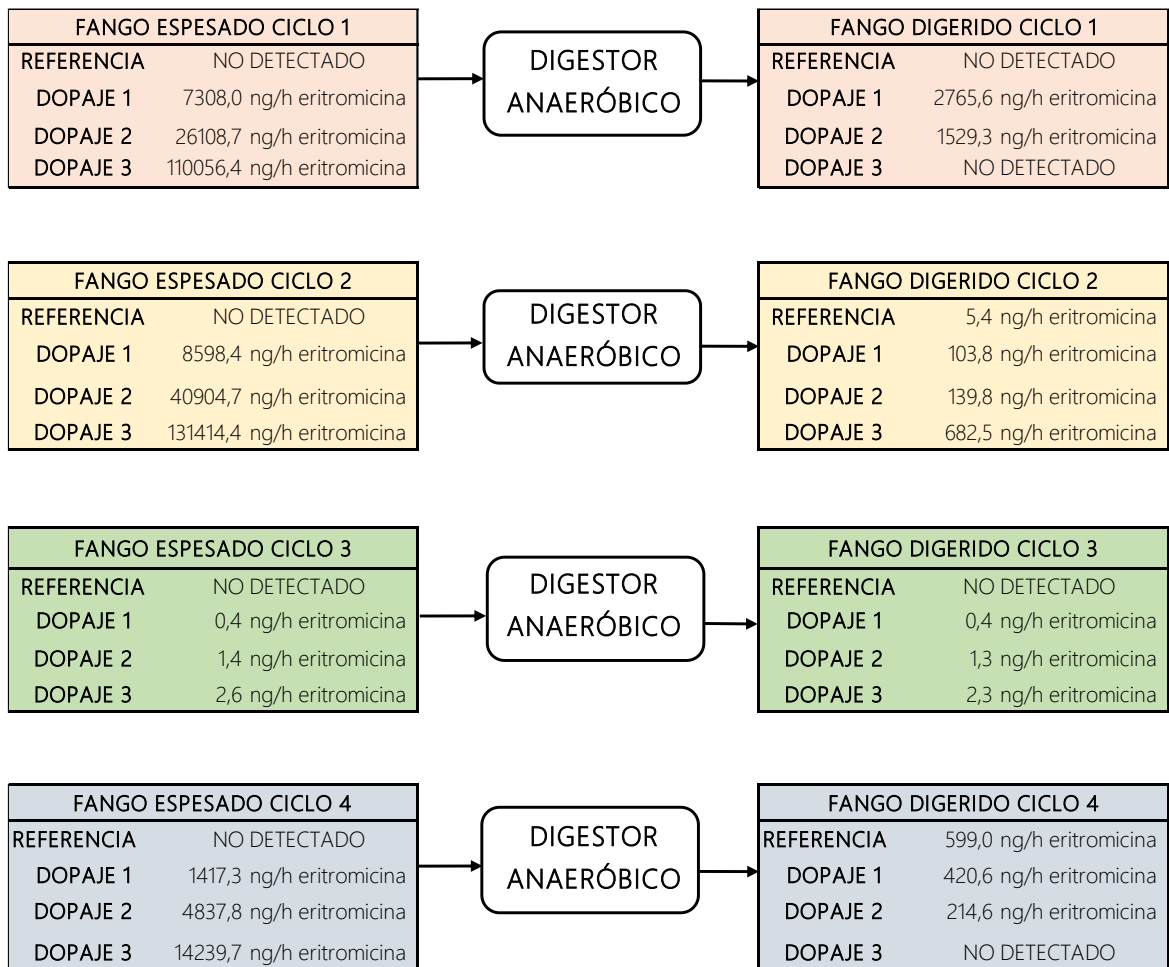


Figura 28. Balance de materia al digester anaeróbico para la eritromicina.

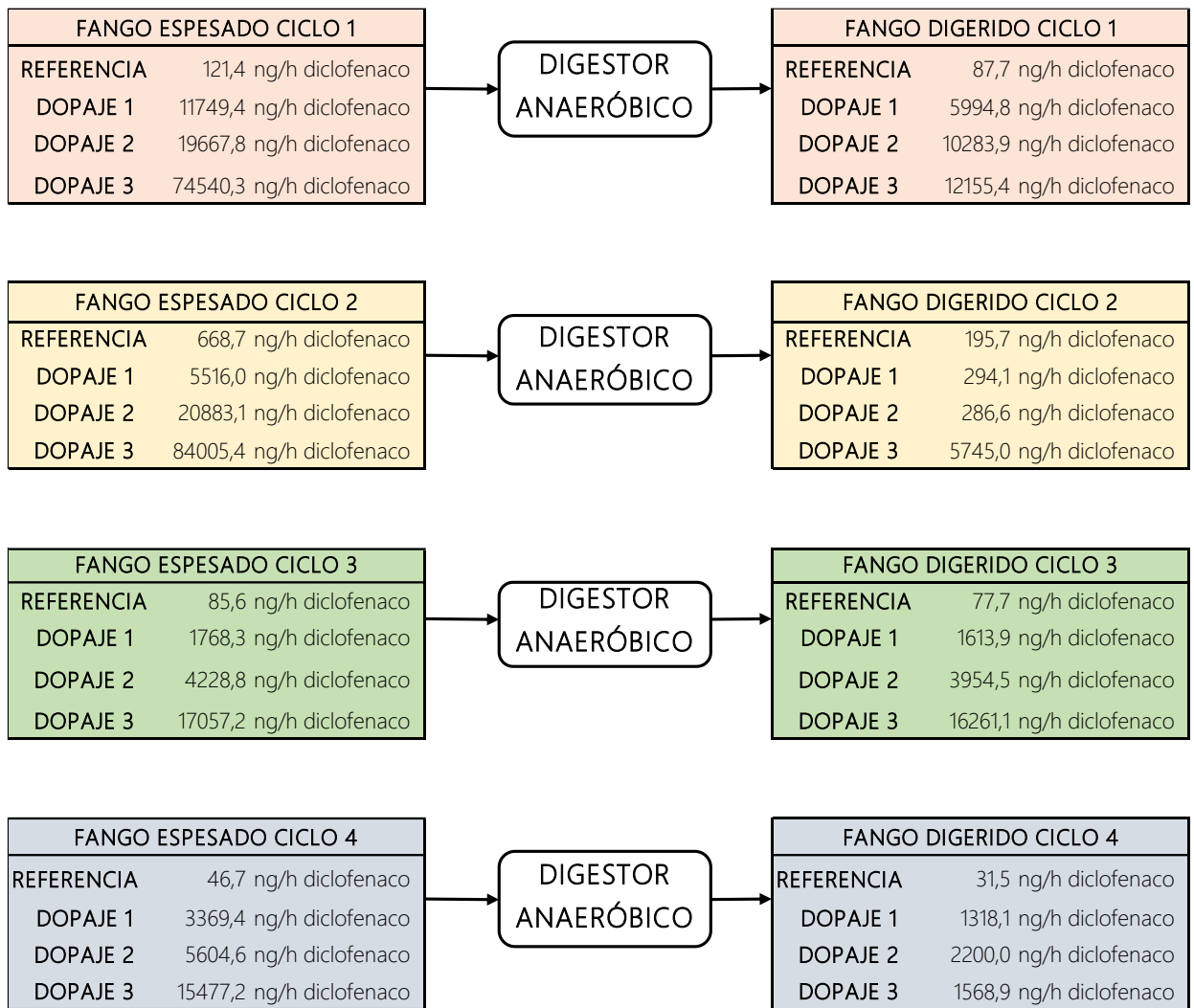


Figura 29. Balance de materia al digester anaeróbico para el diclofenaco.

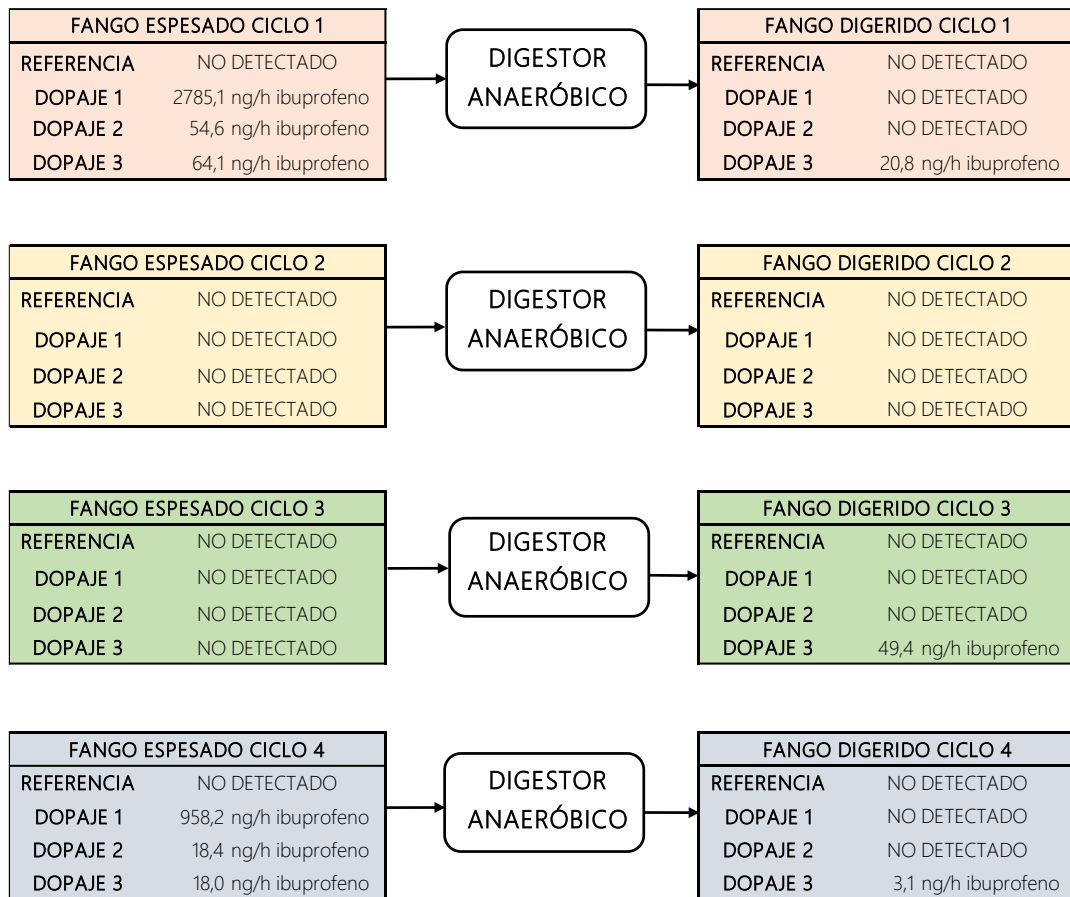


Figura 30. Balance de materia al digestor anaeróbico para el ibuprofeno.

En la digestión anaeróbica del fango, prácticamente la totalidad del ibuprofeno, en los ciclos donde fue detectado, es eliminado por completo. En el caso del diclofenaco, aunque también es eliminado, ocurre en menor medida y sus rendimientos son moderados. Este compuesto es difícilmente biodegradable y, aunque a lo largo del tratamiento de las aguas residuales ha sido eliminado gran parte de su concentración inicial, esta eliminación no termina de ser completa como en el caso del ibuprofeno, pese a tener la misma naturaleza antiinflamatoria. La eritromicina es consumida con buenos rendimientos en los ciclos 1, 2 y 4. Sin embargo, desataca el fenómeno de desorción producido en el ciclo 2 y 4, donde es detectada a la salida, pero no a la entrada del proceso de digestión. Este comportamiento de desorción es propio de este compuesto y ha sido mencionado por otros autores (Gutierrez et al., 2024). En el caso del ciclo 3, pese a

tener rendimientos de eliminación muy bajos, la concentración de fármaco que llega a esta fase es muy baja, de hecho, es el ciclo que presenta menor concentración de los 4 ciclos tras la digestión del fango.

En la Tabla 45 se muestra el porcentaje de fármacos eliminados en el proceso de digestión del fango activo para los diferentes ciclos de operación.

Tabla 45. Rendimiento de eliminación en el proceso de digestión de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina.

Ciclo		Eliminación ibuprofeno (%)	Eliminación diclofenaco (%)	Eliminación eritromicina (%)
1	Digestor 0	ND	27,8	ND
	Digestor 1	100	49,2	62
	Digestor 2	100	47,7	94
	Digestor 3	67,5	83,7	100
2	Digestor 0	ND	70,7	Desorción
	Digestor 1	ND	94,7	98,9
	Digestor 2	ND	98,6	99,7
	Digestor 3	ND	93,2	99,5
3	Digestor 0	ND	9,2	ND
	Digestor 1	ND	8,7	5
	Digestor 2	ND	6,5	7
	Digestor 3	Desorción	4,7	9
4	Digestor 0	ND	32,4	Desorción
	Digestor 1	100	60,9	70
	Digestor 2	100	60,7	96
	Digestor 3	82,5	89,9	100

ND: no detectado; Digestor 0: estado estacionario; Digestor 1: concentración de dopaje de fármacos 1; Digestor 2: concentración de dopaje de fármacos 2; Digestor 3: concentración de dopaje de fármacos 3.

Después de la digestión se detectó ibuprofeno en el ciclo 3 en la máxima concentración de dopaje administrado. Si nos remontamos al fango purgado de la planta, que es posteriormente espesado y se introduce en el digestor, durante todo este recorrido no fue detectado ibuprofeno. Sin embargo, tras la digestión se detectó, por lo que se deduce que se produjo un proceso de desorción del compuesto.

En el caso de la eritromicina ocurrió un comportamiento similar para el digestor de referencia donde no se había realizado ningún dopaje en el ciclo 2 y 4. En el caso del ciclo 2 la cantidad detectada es un valor muy bajo, de 90 ng L^{-1} . En este caso, la eritromicina sí fue detectada en el fango purgado de planta, pero tras el proceso de espesado la eritromicina permaneció en el agua de sobrenadante, no siendo detectada en el fango activo espesado. Sin embargo, en el caso del ciclo 4, la eritromicina no fue detectada en el fango purgado, ni en el fango espesado ni en el sobrenadante, por lo que la detección en el fango digerido, a pesar de ser muy baja, se atribuye a que se produjo un fenómeno de desadsorción durante la digestión. Relacionando los rendimientos obtenidos en la digestión con el tratamiento previo en la línea de aguas, en el ciclo 1 y 2 el rendimiento de eliminación de eritromicina en la línea de aguas es más bajo que en el ciclo 3 y 4. Esto provoca que llegue más cantidad de eritromicina al fango, lo que causa, en última instancia, que estos rendimientos sean también más bajos, ya que se tiene que biodegradar mayor cantidad de fármaco.

4.3.3 Fase de centrifugado del fango digerido

El fango digerido se centrifugó tal como se describe en la [Sección 3.8](#). En las Figuras 31, 32 y 33 se muestra un esquema del balance de materia a la centrifugación para los diferentes medicamentos

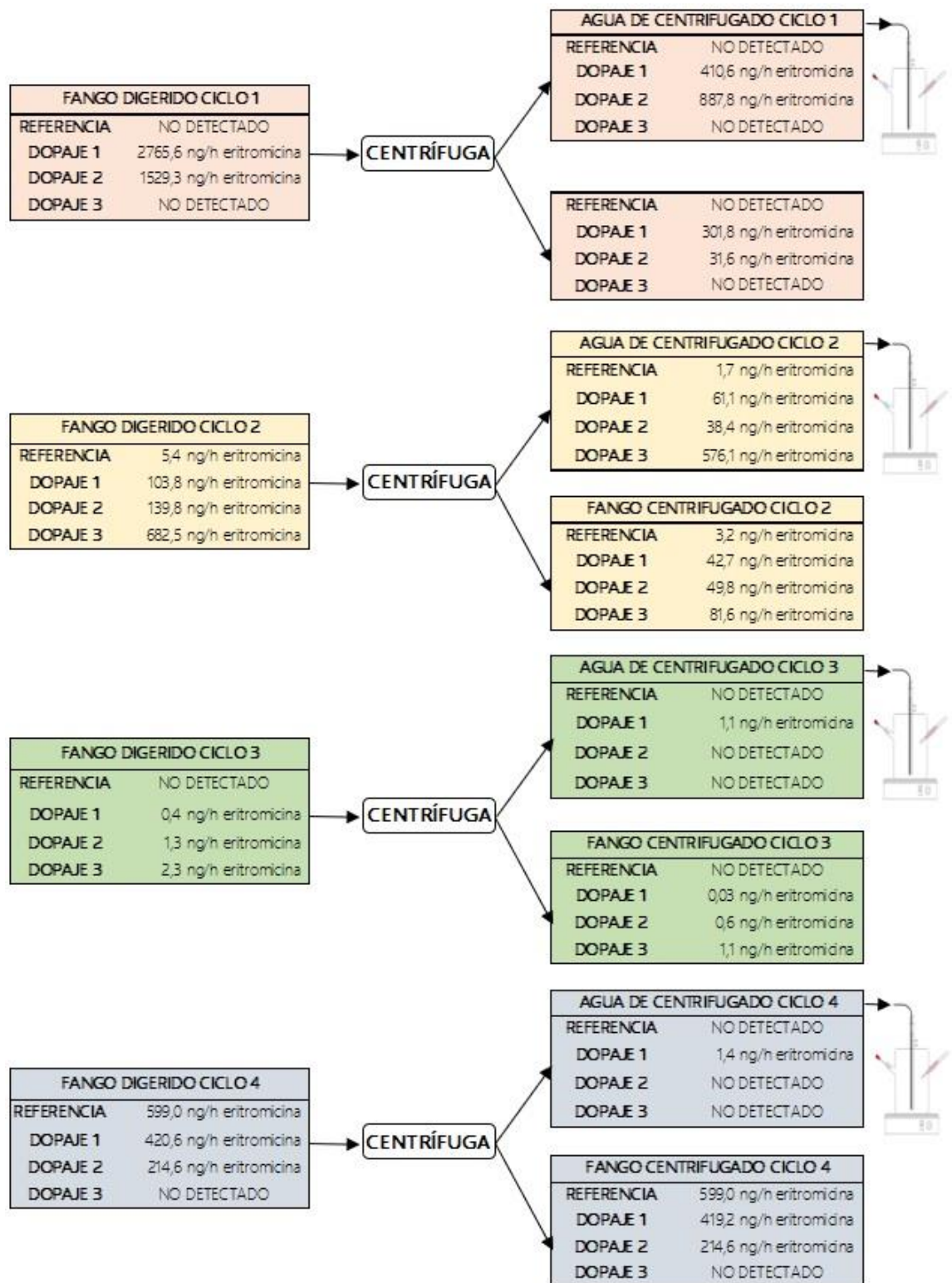


Figura 31. Balance de materia a la centrifugadora para la eritromicina.

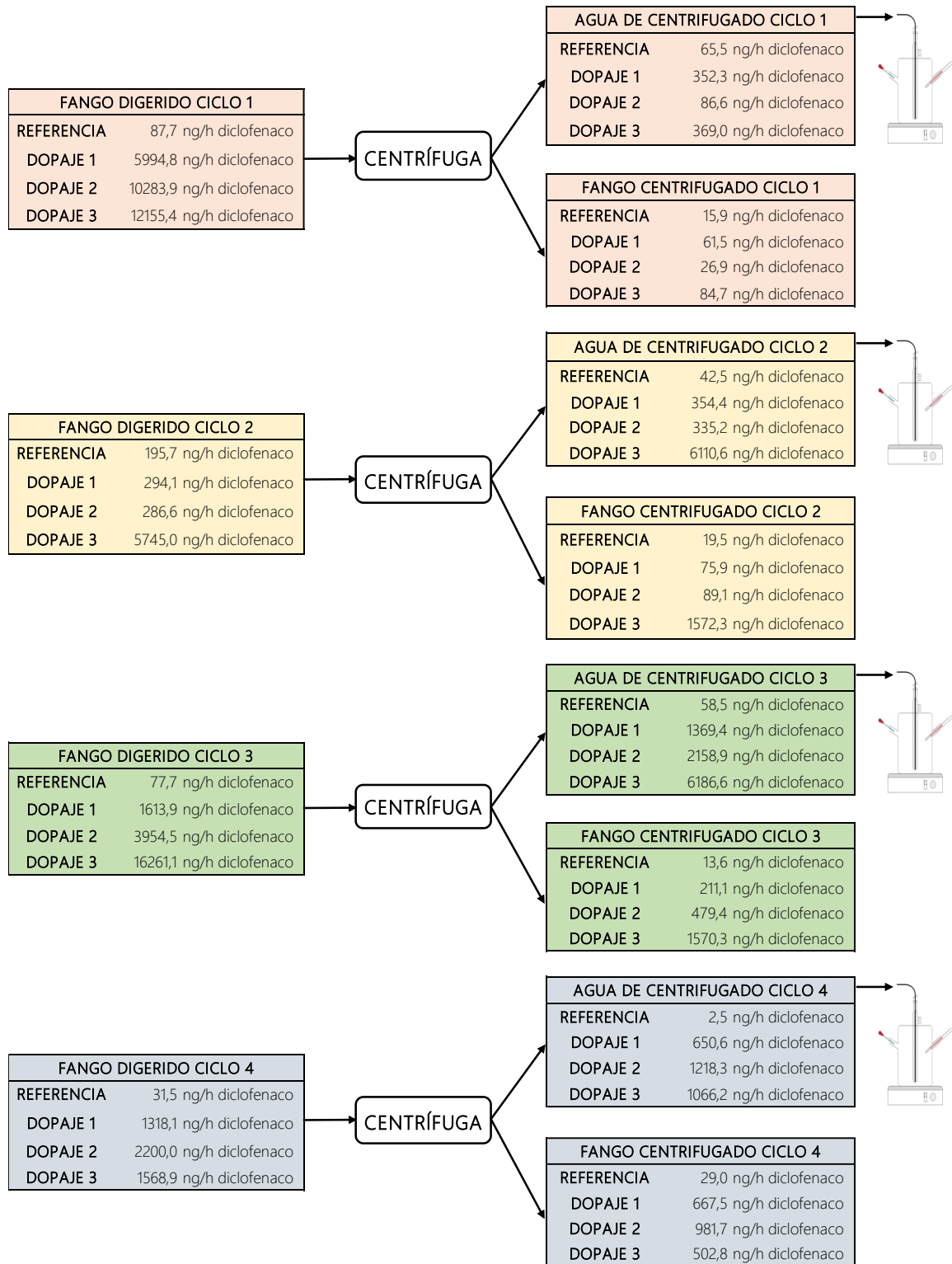


Figura 32. Balance de materia a la centrifugadora para el diclofenaco.

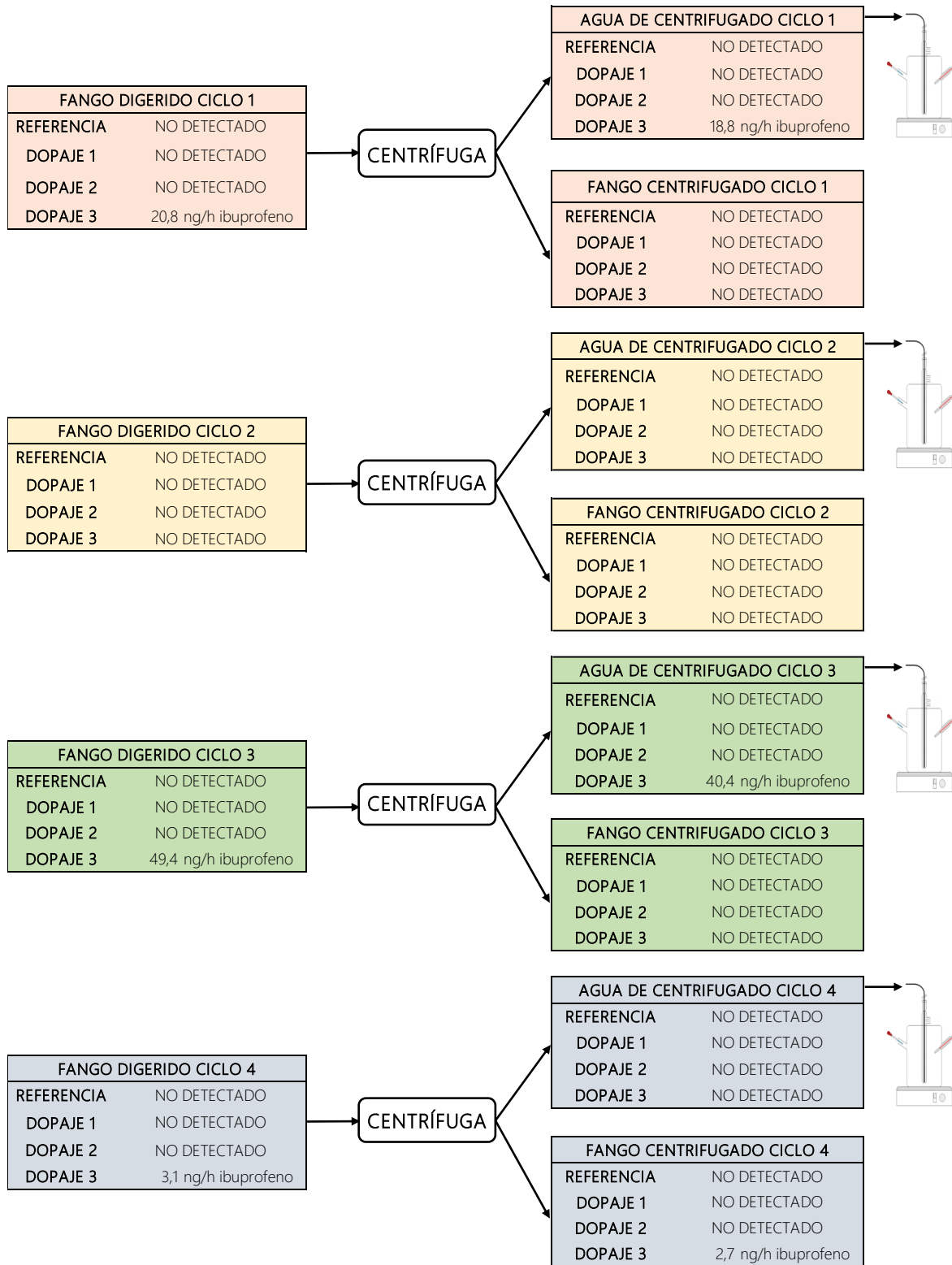


Figura 33. Balance de materia a la centrifugadora para el ibuprofeno.

La fase de centrifugación del fango digerido es el tratamiento final. Con ello se pretende eliminar la mayor cantidad de agua de este mediante un proceso de separación física. Como se observa en los balances representados en las figuras anteriores, prácticamente la totalidad del ibuprofeno ha sido eliminado durante los tratamientos previos, no detectándose ni en el fango centrifugado ni en el agua resultante de la centrifugación. En el caso de la eritromicina y el diclofenaco, la concentración resultante de ambos que fue detectada quedó retenida en su mayor parte en el fango centrifugado. El agua centrifugada, que contiene aún fármacos, fue tratada posteriormente mediante un proceso de oxidación avanzada.

4.3.4 Rendimiento de la línea de fangos

Tras haber sido analizados los equipos de forma individual se muestran en la Tabla 46 los rendimientos de eliminación de los CEC en la línea global de fangos.

Tabla 46. Rendimientos de eliminación tras los diferentes dopajes realizados en la línea de aguas para la línea de fangos.

Ciclo		Eliminación ibuprofeno (%)	Eliminación diclofenaco (%)	Eliminación eritromicina (%)
1	Estado estacionario	0	4,98	0
	Dopaje 1	70,88	81,69	89,19
	Dopaje 2	4,38	86,68	96,18
	Dopaje 3	4,67	80,60	99,16
2	Estado estacionario	0	56,21	Desorción
	Dopaje 1	0	53,60	93,98
	Dopaje 2	0	78,36	98,97
	Dopaje 3	0	49,41	96,62
3	Estado estacionario	ND	7,57	100
	Dopaje 1	ND	6,46	Desorción
	Dopaje 2	ND	16,29	27,90
	Dopaje 3	ND	19,55	16,03
4	Estado estacionario	ND	13,74	ND
	Dopaje 1	100	19,13	99,20
	Dopaje 2	100	15,56	99,74
	Dopaje 3	85,00	21,26	99,40

ND: fármaco no detectado

De todo el caudal tratado en el sistema, solo una parte muy pequeña, inferior al 1%, es tratada en la línea de fangos. Sin embargo, esta línea es muy importante

ya que una concentración considerable de los compuestos estudiados se adhiere al fango. Con ello, los rendimientos de eliminación de la eritromicina han sido muy elevados de forma general, destacando dos casos en los que se ha detectado desorción del fármaco. Sin embargo, esta cantidad ha sido muy pequeña y cercana al límite de detección. Para el caso del ibuprofeno, es destacable que no fue detectado en todos los casos, y en los que lo fue, en muy pequeñas cantidades. Es por ello por lo que los rendimientos de eliminación de este fármaco en la línea de fangos sean en su mayoría o no detectados o completos. Por último, en el caso del diclofenaco, los rendimientos han sido moderados. Esto puede ser debido a la naturaleza del compuesto, el cual es muy recalcitrante y puede encontrarse adherido a partículas de fango, absorbido en partículas suspendidas o encapsulado por moléculas de surfactante. Después, durante la digestión del fango, los microorganismos descomponen todas estas partículas y, por lo tanto, el diclofenaco se transforma de su forma conjugada al compuesto original, provocando así estos rendimientos más bajos.

4.3.5 Tratamiento de oxidación avanzada. Línea de fangos

El fango que fue tratado en la línea de fangos fue sometido a dos etapas de retirada de agua. La primera de ellas durante la fase de espesado previa a la digestión y la segunda se corresponde con la centrifugación del fango ya digerido. El sobrenadante del fango activo espesado y el agua de centrifugado fueron sometidos al tratamiento terciario de oxidación avanzada UV/H₂O₂ durante los cuatro ciclos de operación y en sus diferentes fases. Los ensayos se realizaron de igual modo que para la línea de aguas a concentraciones crecientes de oxidante de 25, 50 y 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. Tras 30 minutos de tratamiento, los porcentajes de eliminación obtenidos se muestran en las Tablas 47 y 48.

Tabla 47. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de sobrenadante del espesado mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada.

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Sobrenadante Ciclo 1 (Estado estacionario)	9430		880		5260	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	390	55,68	140	97,34
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	440	50,00	130	97,53
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	660	25,00	ND	100
Sobren. (dopaje 1) Ciclo 1	8820		670		16400	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	170	74,63	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobren. (dopaje 2) Ciclo 1	9810		620		22300	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	160	74,19	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 3) Ciclo 1	6980		7190		134000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	110	98,47	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobrenadante Ciclo 2 (Estado estacionario)	5810		180		1510	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	110	92,72
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 1) Ciclo 2	6100		1620		14600	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	110	93,21	190	98,70
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	150	98,97
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 2) Ciclo 2	6090		1240		19200	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 3) Ciclo 2	5630		14400		259000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100	17	98,82	3100	99,88
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100	ND	100	ND	100
Sobrenadante Ciclo 3 (Estado estacionario)	ND		ND		1230	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					220	82,11
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100

Tabla 47. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de sobrenadante del espesado mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada. (Continuación)

Sobren. (Dopaje 1) Ciclo 3	ND	ND		15100	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;				260	98,28
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;				ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;				ND	100
Sobren. (Dopaje 2) Ciclo 3	ND	20		73500	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;		ND	100	430	99,41
Sobren. (Dopaje 3) Ciclo 3	ND	90		405000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;		ND	100	330	99,92
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
Sobrenadante Ciclo 4 (Estado estacionario)	ND	ND		800	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;				ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;				ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;				ND	100
Sobren. (Dopaje 1) Ciclo 4	ND	110		92600	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;		110	0	500	99,46
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 2) Ciclo 4	ND	160		205000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;		140	12,50	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;		ND	100	ND	100
Sobren. (Dopaje 3) Ciclo 4	ND	1080		629000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;		660	38,89	1970	99,69
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;		620	42,59	220	99,97
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;		300	72,22	140	99,98

Sobren: sobrenadante; ND: no detectado.

Tabla 48. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de centrifugación mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada.

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Centrifugado Ciclo 1 (Estado estacionario)	ND		ND		2360	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					110	69,44
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					90	75,00
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100

Tabla 48. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de centrifugación mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada. (Continuación)

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Cent. (dopaje 1) Ciclo 1	ND		14800		12700	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			170	98,85	230	98,19
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (dopaje 2) Ciclo 1	ND		32000		3120	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			380	99,81	140	95,51
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			190	99,41	130	95,83
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (Dopaje 3) Ciclo 1	676		ND		13300	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100			100	99,25
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100
Centrifugado Ciclo 2 (Estado estacionario)	ND		30		730	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			ND	100	210	71,23
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (Dopaje 1) Ciclo 2	ND		1050		6090	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			630	40,00	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			610	41,90	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			370	67,76	ND	100
Cent. (Dopaje 2) Ciclo 2	ND		660		576	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			170	74,24	110	63,79
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (Dopaje 3) Ciclo 2	ND		9900		105000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			570	94,24	180	99,83
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			430	95,65	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			260	97,37	ND	100
Centrifugado Ciclo 3 (Estado estacionario)	ND		ND		3630	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					190	94,77
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					150	95,87
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100
Cent. (Dopaje 1) Ciclo 3	ND		70		85000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			70	0	190	99,78
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			50	28,57	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (Dopaje 2) Ciclo 3	ND		ND		134000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100

Tabla 48. Rendimiento de eliminación de los fármacos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina en el agua de centrifugación mediante concentraciones crecientes de oxidante en un proceso de oxidación avanzada. (Continuación)

Fase	Ibuprofeno (ng L ⁻¹)	Ibuprofeno (%)	Eritromicina (ng L ⁻¹)	Eritromicina (%)	Diclofenaco (ng L ⁻¹)	Diclofenaco (%)
Cent. (Dopaje 3) Ciclo 3	2510		ND		384000	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100			430	99,89
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100			380	99,90
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100
Centrifugado Ciclo 4 (Estado estacionario)	ND		ND		1710	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100
Cent. (Dopaje 1) Ciclo 4	ND		80		39300	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;			ND	100	ND	100
Cent. (Dopaje 2) Ciclo 4	ND		ND		57800	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;					ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;					ND	100
Cent. (Dopaje 3) Ciclo 4	159		ND		29600	
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 25 mg L ⁻¹ ;	ND	100			210	99,29
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 50 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100
AOP UV/H ₂ O ₂ ; 100 mg L ⁻¹ ;	ND	100			ND	100

Cent.: agua de centrifugado; ND: no detectado.

Los resultados obtenidos de rendimiento de eliminación de fármacos tras la aplicación de un tratamiento terciario por AOP al agua de sobrenadante del espesado y al agua de centrifugado, que son obtenidas de la línea de fango, han sido muy satisfactorios. El ibuprofeno detectado en algunos ciclos es eliminado completamente, lo que concuerda con resultados que aparecen en bibliografía (Afonso-Olivares et al., 2016), demostrándose así la enorme eficacia de este tratamiento para este fármaco.

De igual modo ocurre para la eritromicina, aunque cabe destacar que en el caso del agua de centrifugado en el ciclo 2 y 3 para el dopaje 1, los porcentajes de eliminación son más bajos. Estas eliminaciones inferiores a las obtenidas en los otros

ciclos pueden ser debidas a diferencias en la naturaleza del agua de entrada a la planta piloto en este ciclo, tal y como se observa en la Tabla 30. En el caso del diclofenaco, la desinfección del agua es muy elevada, siendo completa en muchos casos. Estos excelentes rendimientos de eliminación también son encontrados en bibliografía llegando a ser superiores al 80% (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012).

Se realizó un ensayo de color de las muestras de sobrenadante y de agua de centrifugado después de haber sido sometidas al tratamiento de AOP. En el caso del sobrenadante proveniente del espesado del fango en el estado estacionario de todos los ciclos, el color disminuyó un 45 % del color inicial en el caso más favorable. Para el caso del dopaje 1, en todos los ciclos se consiguen obtener eliminaciones completas para las medidas de absorbancia de 525 nm y 620 nm en las concentraciones de oxidante más elevadas en el caso del ciclo 1 y 4, en los que parece estar relacionado con que el sistema que tiene una menor concentración de MLSS. En el caso del ciclo 2 y 3, esta eliminación es más moderada, aunque en algunos casos se registran rendimientos elevados para un valor de absorbancia de 436 nm, para las absorbancias mayores, generalmente no observa una mejora de este parámetro. En el caso del sobrenadante del dopaje 2, se observan rendimientos de eliminación de color de hasta 100 % en los ciclos 1, 2 y 4, llegando hasta el 58 % en el caso del ciclo 3, pero aun así manteniéndose en valores de absorbancia muy bajos. En el caso del dopaje 3, no fue detectado color en el sobrenadante del ciclo 3 después del tratamiento de AOP. Para los ciclos 1, 2 y 4 se obtuvo una eliminación de color con rendimientos superiores al 48 % y llegando al 100 % en el caso del ciclo 1, para el ciclo 2 entre un 24 % y un 83 % y de hasta un 65 % en el caso del ciclo 4.

Para los ensayos de color realizados al agua proveniente del centrifugado después de la digestión del fango, solo fue posible alcanzar un 40% de eliminación de color en el mejor de los casos para el estado estacionario de los diferentes ciclos. Estos porcentajes fueron disminuyendo conforme aumentaba la concentración de

los dopajes en los diferentes ciclos, siendo en la mayoría de los casos inferior al 20%. En estos casos, los valores iniciales de color son muy elevados, por lo que no es posible alcanzar rendimientos de eliminación tan altos como en los casos anteriores, lo que parece indicar que los tratamientos de AOP estudiados pese a mejorar este parámetro, parecen ser limitados.

4.3.6 Rendimiento global de la planta

Para tener una visión general del proceso, se va a estudiar el rendimiento global de la planta, para lo que se tiene en cuenta el tratamiento integral del agua residual considerando la línea de agua y fango de forma conjunta ya que el tratamiento se realiza en conjunto. Hasta ahora se había tratado el sistema en sus dos partes diferenciadas de línea de agua y línea de fango. En la Tabla 49 los rendimientos globales del sistema de eliminación de los fármacos.

Tabla 49. Rendimiento global del sistema.

Ciclo		Eliminación ibuprofeno (%)	Eliminación diclofenaco (%)	Eliminación eritromicina (%)
1	Estado estacionario	73,62	21,06	99,99
	Dopaje 1	97,81	93,79	99,96
	Dopaje 2	99,12	89,19	99,96
	Dopaje 3	99,99	99,98	99,98
2	Estado estacionario	58,83	19,66	99,99
	Dopaje 1	92,62	98,00	99,52
	Dopaje 2	95,83	98,01	99,92
	Dopaje 3	99,97	97,90	99,80
3	Estado estacionario	100	24,81	ND
	Dopaje 1	100	95,92	100
	Dopaje 2	100	96,63	100
	Dopaje 3	100	96,10	100
4	Estado estacionario	100	16,95	ND
	Dopaje 1	100	98,74	99,94
	Dopaje 2	100	90,70	99,97
	Dopaje 3	100	92,41	99,98

ND: no detectado

El sistema presenta unos rendimientos de eliminación prácticamente completos para el caso del ibuprofeno y la eritromicina. El ibuprofeno es un compuesto muy soluble y biodegradable, y aunque si bien es detectado en varios puntos del sistema, este finalmente termina siendo casi eliminado por vía biológica. El mismo comportamiento se presenta con la eritromicina, con este compuesto, pese a presentar una mayor dificultad de tratamiento debido a su naturaleza antibiótica, se consigue un buen comportamiento y altos rendimientos de eliminación también por vía biológica. En cambio, para el caso del diclofenaco, pese a tener también altos rendimientos de eliminación, en el caso del estado estacionario estos son más moderados. Este compuesto contaminante es altamente recalcitrante (Gurung et al., 2019b) e incluso otros autores informan de que la tecnología de MBR no es eficaz para eliminar este compuesto (Clara et al., 2005; Gurung et al., 2017), por lo que los rendimientos alcanzados pueden considerarse satisfactorios.

Estos rendimientos se han calculado sin tener en cuenta el tratamiento terciario con procesos de oxidación avanzada aplicados, tras los que, como se ha expuesto en secciones anteriores, los rendimientos en la línea de aguas alcanzan casi el 100%, así como en el caso del sobrenadante del espesado y en el agua de centrifugado para la línea de fangos, destacando que estos rendimientos son más moderados para el diclofenaco en el agua de centrifugado.

4.4 NUTRIENTES TECNOLÓGICOS. INDICADORES DE ECONOMÍA CIRCULAR

A partir de los datos arrojados del estudio realizado, se evaluó bajo las condiciones de la planta piloto de aguas residuales urbanas reales si las aguas tratadas pueden ser utilizadas para la agricultura. Para ello se llevó a cabo una evaluación de la calidad del efluente mediante indicadores de economía circular, así como de otros recursos aprovechables, como el biogás producido y los lodos bioestabilizados.

4.4.1 Eliminación de la contaminación del agua

La planta piloto que constituye la línea de agua del estudio trabajó en continuo durante cuatro ciclos de operación siendo las variables del sistema el TRH y la concentración de MLSS. Dentro de cada ciclo, se tenían cuatro fases que se corresponden con un estado estacionario (referencia), dopaje 1, dopaje 2 y dopaje 3. La línea de fangos funcionó en modo discontinuo en el laboratorio con el lodo que era purgado de la planta piloto.

Para determinar si el agua tratada en este estudio es apta para uso agrícola y los diferentes usos incluidos en normativa, la legislación europea establece los parámetros que debe cumplir, así como la legislación específica de España, donde se encuentra situada la planta piloto. Durante el desarrollo de la investigación se analizaron muestras de influente, efluente, reactor biológico y lodo purgado. También se analizó el permeado procedente del proceso de espesamiento de los lodos purgados. Durante el proceso de digestión también se recogieron periódicamente muestras para su análisis, así como muestras de sobrenadante procedente de la centrifugación del lodo una vez ha sido digerido. Los datos para los parámetros de operación y eficiencia de eliminación de la planta piloto en la línea de aguas se recogen en la [Tabla 30](#) y los parámetros de digestión anaeróbica del fango tratado se recogen en la [Tabla 44](#). Los resultados del agua tratada después de ser tratada con AOP se encuentran recogidos en la [Tabla 43](#), del agua de sobrenadante del proceso de espesado en la [Tabla 47](#) y del agua de centrifugado en la [Tabla 48](#).

Desde el punto de vista de la reutilización del agua depurada, los valores de sólidos en suspensión totales cumplen incluso con la legislación más restrictiva en todos los ciclos con sus respectivas fases de dopaje. Esta limita la cantidad a 10 mg L⁻¹ para la mejor calidad de agua regenerada que se puede utilizar ya que los resultados obtenidos son inferiores a este parámetro (Directiva 91/271/CEE, Reglamento UE 2020/741 sobre requisitos mínimos para la utilización del agua. En

otra opción, también se establecen límites para sólidos en suspensión totales de $\leq 35 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ y una tasa de eliminación del 90,0 %, lo cual es ampliamente cumplido por el agua tratada en este estudio, tal como se recoge en la [Tabla 30](#).

Además, las concentraciones mínimas de descarga y las tasas de eliminación que deben cumplirse para la DBO_5 son de una eliminación de 70,0-90,0 % y $\leq 25 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, así como del 75,0% y $\leq 25 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para la DQO. Estos requisitos de rendimiento de la planta son cumplidos sobradamente por la planta piloto, incluso en los casos de dopajes más elevados, con tasas de eliminación superiores al 93% en el caso de la DBO_5 y superiores al 87,7% en el caso de la DQO. Otros estudios muestran tasas de eliminación similares, por lo que presentan el MBR como una tecnología prometedora para el tratamiento eficaz de agua residual (Calero-Díaz et al., 2017; Do and Chu, 2022; A Monteoliva-García et al., 2019a, 2019b).

Además, se analizaron muestras de influente y efluente de la planta piloto para comprobar la cantidad de nitrógeno y fósforo total y analizar si estos nutrientes son eliminados en los diferentes ciclos de operación. La planta no elimina estos nutrientes porque no existe zona anóxica y zona anaeróbica. Esto se debe a que la tecnología de la planta piloto de esta investigación está diseñada para que no haya eliminación de nitrógeno ni fósforo y que el agua tratada contenga estos nutrientes, haciendo así un aporte positivo al ambiente receptor en la agricultura.

Si bien el análisis de color no está incluido en la legislación como parámetro determinante en el uso del agua tratada para uso agrícola, si puede considerarse un parámetro de calidad y, por tanto, fue medido. Los resultados de este análisis se recogen en la [Sección 4.2.4](#) y [Sección 4.3.5](#) del documento.

Los resultados obtenidos para el indicador del potencial biológico de desfosfatación I_{BDP} definido en la [Sección 3.6.1](#) establece si es necesario utilizar únicamente proceso biológico de depuración o si es necesario aplicar un proceso fisicoquímico. En la Tabla 50 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 50. Indicador del potencial biológico de desfosfatación (I_{BDP}) para el influente.

Ciclo		Fósforo total (mg L^{-1})	DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	I_{BDP}
1	Estado Estacionario	13,2	461	34,8
	Dopaje 1	13,1	454	34,6
	Dopaje 2	12,4	571	46,2
	Dopaje 3	11,8	484	41,1
2	Estado Estacionario	15,3	424	27,8
	Dopaje 1	15,1	508	33,6
	Dopaje 2	15,1	548	36,2
	Dopaje 3	15,0	494	33,0
3	Estado Estacionario	4,1	521	125,6
	Dopaje 1	4,2	648	153,7
	Dopaje 2	5,9	444	75,3
	Dopaje 3	4,7	458	98,2
4	Estado Estacionario	16,1	498	30,8
	Dopaje 1	17,9	561	31,4
	Dopaje 2	18,3	588	32,2
	Dopaje 3	17,4	627	36,0

Cuando el resultado obtenido es superior a 50, el tratamiento por vía biológica es adecuado. De acuerdo con los valores obtenidos (Tabla 50), en el caso del ciclo 3 en todas sus fases, sería adecuado aplicar un tratamiento fisicoquímico además del tratamiento biológico de purificación.

4.4.2 Producción de biogás durante la digestión anaeróbica

Durante la digestión anaeróbica en la que las sustancias orgánicas se descompusieron, se generó biogás. En este contexto, los microorganismos participan en actividades metabólicas que implican carbono en un entorno caracterizado por la falta de oxígeno, concretamente un medio anaeróbico (Molina-Moreno et al., 2017; Salguero-Puerta et al., 2019). El cálculo del caudal volumétrico de biogás generado se obtuvo mediante un método indirecto. Este implicó la utilización de cálculos estequiométricos y la evaluación de la reducción de la DQO a lo largo del proceso de digestión. La Tabla 51 muestra el biogás máximo diario producido por litro de fango activo durante la fase de digestión en los diferentes

ciclos, así como la producción acumulada de biogás durante todo el periodo de digestión.

Tabla 51. Biogás producido durante el proceso de digestión.

Ciclo		Biogás producido (mg CH ₄)	Máximo diario CH ₄ (L biogas Kg ⁻¹ fango día ⁻¹)	Volumen total CH ₄ (L)
1	Digestor 0	1166,7	0,257	1,633
	Digestor 1	675,0	0,134	0,945
	Digestor 2	591,6	0,088	0,735
	Digestor 3	583,5	0,099	0,817
2	Digestor 0	3150,0	0,793	3,033
	Digestor 1	1233,3	0,257	1,727
	Digestor 2	1950,8	0,210	2,731
	Digestor 3	2033,3	0,443	2,847
3	Digestor 0	2108,3	0,198	2,952
	Digestor 1	2233,3	0,642	3,127
	Digestor 2	1016,8	0,222	1,423
	Digestor 3	1450,0	0,303	1,937
4	Digestor 0	1033,3	0,117	1,447
	Digestor 1	793,4	0,117	1,111
	Digestor 2	641,7	0,077	0,898
	Digestor 3	540,0	0,128	0,756

La producción máxima diaria de CH₄ se da en el ciclo 2 en el digestor 0 que se corresponde con el estado estacionario del ciclo, siendo del orden de un 677,8% superior a la producción máxima diaria registrada en el ciclo 3 para el digestor 0. Esto se debe a que en el ciclo 2 el SRT es mucho menor que en el ciclo 3, lo que significa que en el ciclo 2 los microorganismos tienen más materia biodegradable disponible y su tasa de consumo es mucho mayor que la del fango con mayor tiempo de retención celular, que estaría más estabilizado. Además, hay más sustrato para la digestión anaeróbica en el ciclo 2, lo que significa una mayor producción de metano.

Con respecto al digestor 0 para los ciclos 3 y 4, que tienen las tasas de producción diaria más bajas y trabajan al mismo TRH, la tasa máxima de producción

diaria se produce en el ciclo 3 (Tabla 51), así como una mayor producción total de metano, aunque el ciclo 3 tiene el SRT más alto. Esta mayor producción se ve favorecida por una mayor concentración de MLSS en comparación con el ciclo 4. Comparando los ciclos 3 y 4 con el ciclo 1 en el estado estacionario, la estructura de la biocomunidad aeróbica más adaptada no implica que el fango del que se origina tenga un mayor potencial de biogás en condiciones anaeróbicas. Esto puede deberse al mayor TRH del ciclo 3 en comparación con el ciclo 1, lo que indica que los microorganismos están más adaptados al medio, favoreciendo así la digestión y, en consecuencia, una mayor producción final total de metano.

Estos resultados son similares a otros estudios realizados a temperaturas más bajas, lo que indica que la tasa de producción de metano fue baja para lo que se esperaba durante la digestión (L. Zhang et al., 2018). En otro estudio realizado a mayor escala (piloto) y con un ciclo de 24 días a 35°C de temperatura de digestión, los resultados de eliminación también fueron inferiores a lo esperado (Maragkaki et al., 2017). Esta baja producción de metano puede deberse al aumento de escala del digester anaeróbico, que puede haber influido significativamente en el proceso de digestión biológica al inhibirla al mínimo.

Con respecto a la evolución de los digestores donde se tiene dopaje, se produce un descenso generalizado con respecto al digester 0 excepto en el ciclo 3, donde se produce un aumento del máximo diario producido de metano. Este descenso es más acusado en el digester 2, recuperándose en el digester 3 ligeramente. Esto parece estar relacionado con que el sistema, al tener una mayor concentración de fármacos, se encuentra más excitado, por lo que su actividad microbiana es mayor para intentar contrarrestar el efecto del tóxico, produciéndose así picos de actividad en los que se incrementa la producción de metano.

4.4.3 Prueba de turbidez y *E.Coli*

Los resultados de la prueba de turbidez del influente y del efluente y de las pruebas de *E.Coli* del efluente se muestran en la Tabla 52. Estos ensayos fueron realizados previo al tratamiento de AOP.

Tabla 52. Mediciones de turbidez y *E.Coli*

Ciclo		Turbidez (NTU) Influente	Turbidez (NTU) Efluente	Recuento microbiológico (UFC 100 mL ⁻¹)
1	Estado estacionario	193,36 ± 36,75	4,13 ± 0,33	6,91 ± 0,48
	Dopaje 1	197,87 ± 34,64	3,9 ± 0,33	6,50 ± 0,42
	Dopaje 2	196,63 ± 33,34	4,3 ± 0,66	6,62 ± 0,33
	Dopaje 3	191,11 ± 36,41	4,2 ± 0,33	6,10 ± 0,66
2	Estado estacionario	205,34 ± 41,42	6,26 ± 0,67	7,13 ± 0,57
	Dopaje 1	207,83 ± 39,76	5,9 ± 0,67	6,71 ± 0,34
	Dopaje 2	203,34 ± 41,45	6,06 ± 0,33	7,30 ± 0,66
	Dopaje 3	206,66 ± 38,75	6,31 ± 0,67	7,11 ± 0,33
3	Estado estacionario	226,87 ± 47,33	8,12 ± 0,51	7,06 ± 0,53
	Dopaje 1	223,67 ± 45,36	8,3 ± 0,33	6,50 ± 0,34
	Dopaje 2	222,42 ± 41,26	8,3 ± 0,61	7,12 ± 0,66
	Dopaje 3	228,87 ± 45,33	8,5 ± 0,66	7,10 ± 0,33
4	Estado estacionario	174,37 ± 31,33	10,62 ± 0,78	6,17 ± 0,39
	Dopaje 1	175,66 ± 33,33	10,4 ± 0,66	6,21 ± 0,34
	Dopaje 2	171,33 ± 31,33	10,1 ± 0,34	6,17 ± 0,66
	Dopaje 3	174,37 ± 32,66	10,7 ± 0,33	5,91 ± 0,68

En todos los ciclos los resultados para la detección de nematodos fueron negativos, no se detectaron nematodos intestinales según la Directiva 91/271/CEE, Reglamento (UE) 2020/741 sobre requisitos mínimos para la reutilización del agua.

Según el Real Decreto 1620/2007, el efluente cumple con los requisitos de calidad para la reutilización de agua para servicios (riego de zonas verdes, sistemas contraincendios, ...). Durante el desarrollo de los ciclos, tanto en el estado estacionario como en los dopajes el comportamiento dentro de cada uno de los ciclos se mantiene constante. En el caso de los ciclos 1, 2 y 3, el agua es apta para riego de cultivos (anexo IA, calidad 2.1, calidad 2.2 y calidad 2.3), permitiendo el contacto directo del agua regenerada con partes comestibles para consumo humano. En el caso del ciclo 4, el valor de turbidez está muy cerca del límite

establecido de 10 NTU, pero no cumple con el valor de calidad requerido. Sin embargo, es apto para uso agrícola (Anexo IA, calidad 2.2 y calidad 2.3), sin contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles del alimento irrigado, acuicultura, así como para riego de pastos para el consumo de leche o animales productores de carne. Por el contrario, en el caso de la legislación europea (Directiva 91/271/CEE, Reglamento (UE) 2020/741 sobre requisitos mínimos para la reutilización del agua), esta agua regenerada cumpliría con el valor de calidad A (Anexo I, Tabla 1 y Tabla 2), el más restrictivo que permite el riego directo del alimento, en el ciclo 1, resultando el resto de ciclos con una calidad B por tener valores de turbidez superiores a 5 NTU, lo que establece que se puede utilizar para riego sin que el alimento este en contacto directo con el agua. Las membranas utilizadas en el presente estudio tenían 5 años de antigüedad, lo que explica los valores de turbidez por encima de los niveles esperados para membranas de ultrafiltración ya que la integridad de las membranas podría verse afectada por el uso. Estas membranas se utilizaron en un estudio previo con resultados de turbidez más bajos (<1 NTU) (Monteoliva-García et al., 2020).

4.4.4 Indicadores de economía circular del agua

En la Tabla 53 se muestran los valores de tres de los indicadores de economía circular evaluados para el agua en los cuatro ciclos de operación.

El porcentaje de agua recuperada durante el proceso de tratamiento representado por el indicador $I_{R,A}$ es muy bueno. Prácticamente toda el agua que es tratada se recupera y, además, es apta su reutilización. Este porcentaje es muy superior al alcanzado en otros estudios en los que se recupera el 47,0% (Molina-Moreno et al., 2017) y alrededor del 85% obtenido para aguas industriales (Molina-Sánchez et al., 2018). En cuanto a los indicadores $I_{EIC(N)}$ y $I_{EIC(P)}$, el contenido inorgánico del efluente supone un valor añadido para la reutilización del agua en agricultura por su carga de nutrientes.

Tabla 53. Indicador de recuperación de agua en el proceso de tratamiento ($I_{R,A}$) y contenido inorgánico del efluente ($I_{EIC(N)}$ y $I_{EIC(P)}$).

Ciclo		$I_{R,A}$ (%)	$I_{EIC(N)}$ (mg día ⁻¹)	$I_{EIC(P)}$ (mg día ⁻¹)
1	Estado estacionario		4285,0	13640,5
	Dopaje 1	99,99	4454,0	14660,8
	Dopaje 2		4352,0	14232,4
	Dopaje 3		4386,0	13712,2
2	Estado estacionario		2485,7	11952,0
	Dopaje 1	99,98	2754,0	12465,4
	Dopaje 2		2597,6	12088,4
	Dopaje 3		2522,8	12165,2
3	Estado estacionario		12948,9	851,9
	Dopaje 1	99,99	13814,2	1042,1
	Dopaje 2		12535,8	955,4
	Dopaje 3		12945,5	906,1
4	Estado estacionario		16276,1	7694,7
	Dopaje 1	99,99	15830,4	7954,3
	Dopaje 2		16631,1	7505,5
	Dopaje 3		16337,0	7758,8

En las Figuras 34, 35, 36 y 37 muestran la evolución temporal del indicador de economía circular I_{RECOD} para los ciclos 1, 2, 3 y 4 respectivamente que hace referencia a la eficiencia de eliminación de materia orgánica en el sistema.

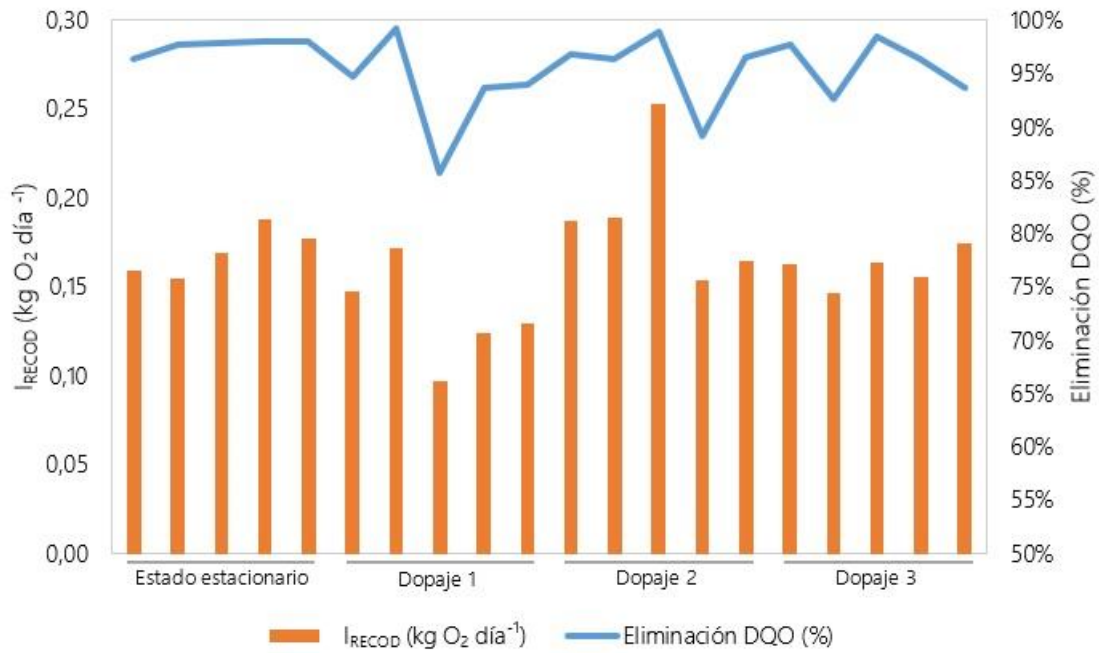


Figura 34. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 1.

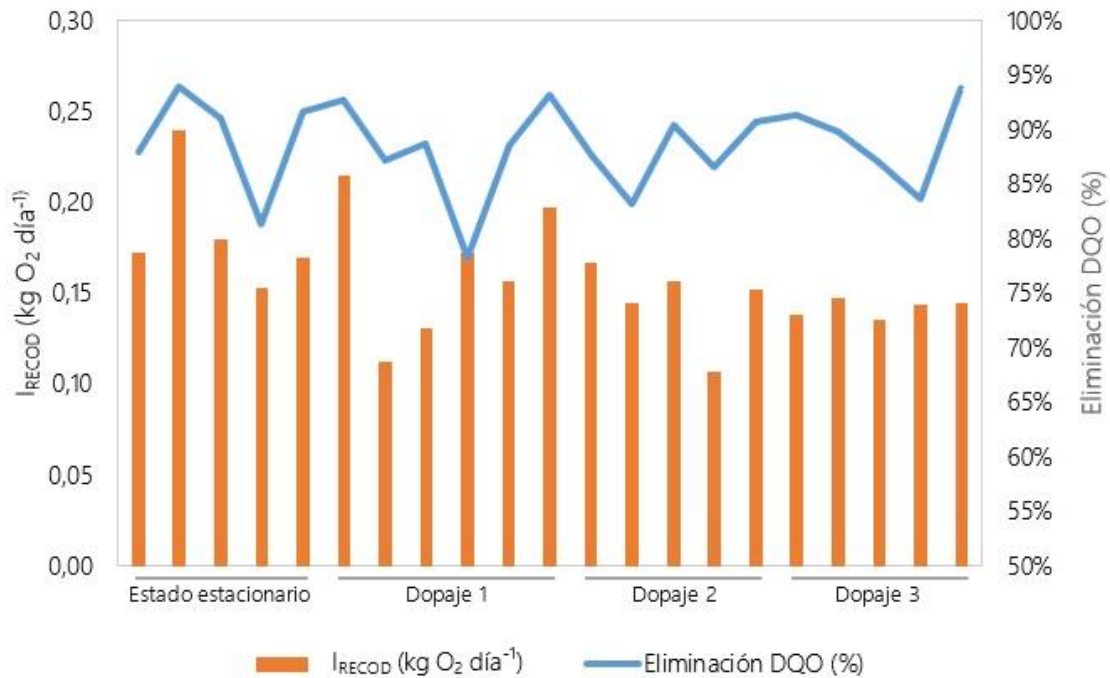


Figura 35. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 2.

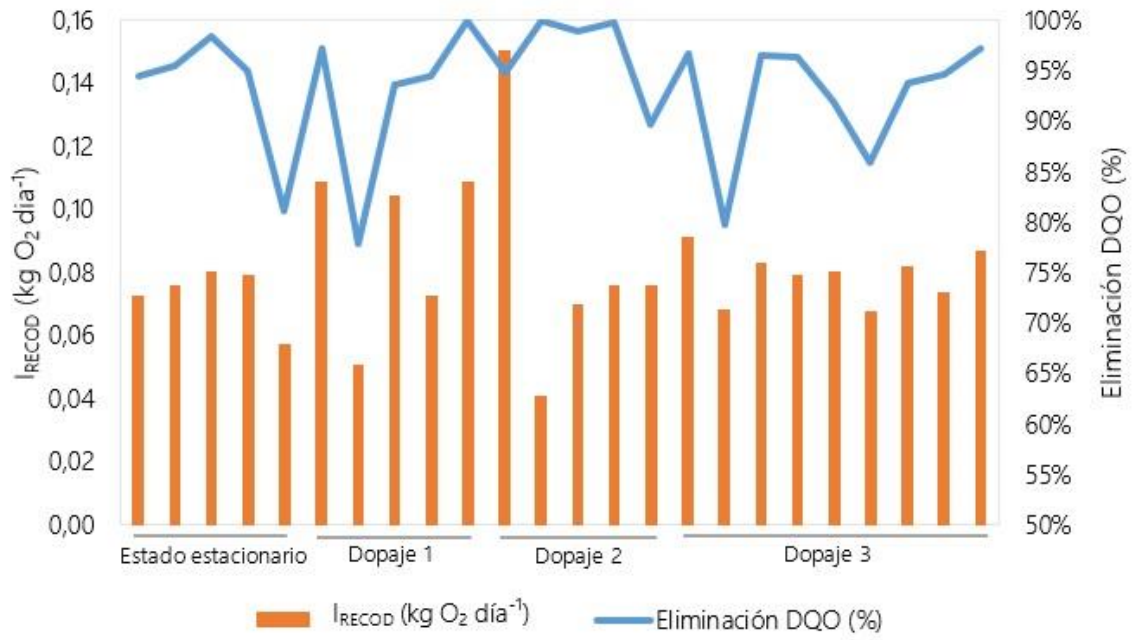


Figura 36. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 3.

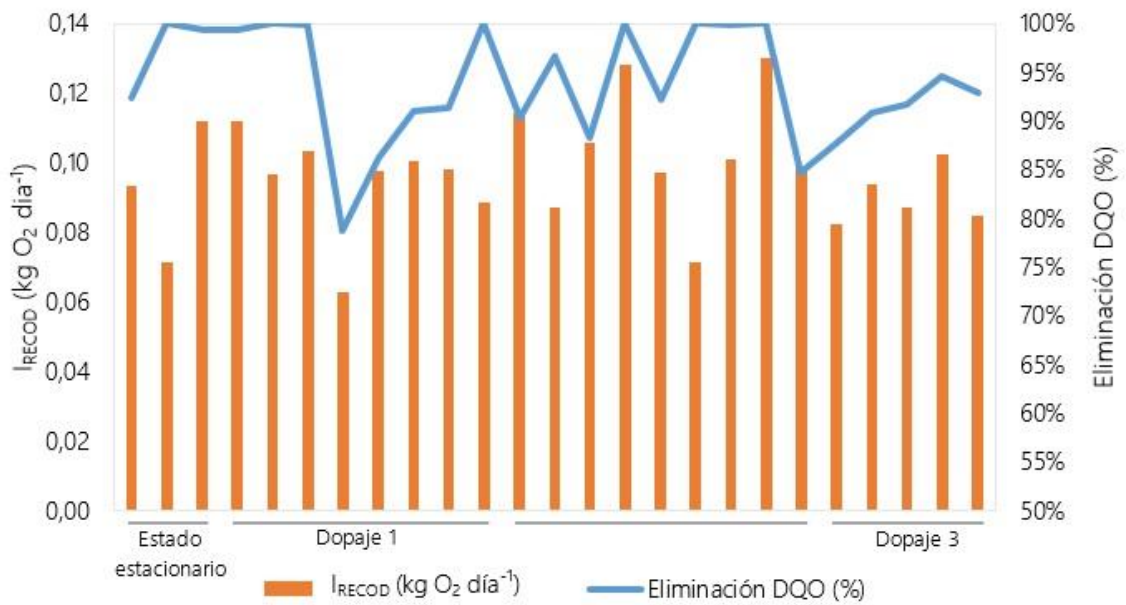


Figura 37. Indicador de eficiencia de eliminación de materia orgánica (I_{RECOD}) para el ciclo 4.

Este indicador de economía circular está vinculado a la legislación, ya que representa indirectamente el parámetro de evolución de la DQO. Como se puede observar en las Figuras 34, 35, 36 y 37, los porcentajes de disposición, aunque varían, siempre están dentro de los porcentajes aceptados por la legislación en todas las fases de los ciclos. La eliminación de materia orgánica en kg O₂ por día representada en las columnas muestra la evolución temporal durante la operación de las fases del ciclo. Para los ciclos 3 y 4 es inferior a los ciclos 1 y 2. Esta diferencia en relación con la eficiencia de eliminación de materia orgánica se debe principalmente al mayor TRH utilizado en los ciclos 3 y 4. Un mayor TRH da como resultado una menor tasa de alimentación volumétrica, por lo tanto, se elimina menos materia orgánica, es decir, el rendimiento es mayor pero la tasa de eliminación de kg DBO₅ por día es menor. Las eficiencias son similares en todos los ciclos y este indicador permite discernir el comportamiento del sistema en los diferentes ciclos de operación.

4.4.5 Indicadores de economía circular para fango

La cantidad de concentrado de fango recuperado se ha calculado en función del fango producido en la planta piloto. Para los cuatro ciclos de funcionamiento el valor del indicador para fango recuperado ($I_{SG,\%R}$) fue del 0,68 %. En la Tabla 54 se muestra la cantidad de fango producido y la cantidad recuperada al final del tratamiento.

Tabla 54. Parámetros acumulados de economía circular $m_{SG,R}$, $m_{SG,T}$ y el indicador $I_{SG,\%R}$.

Ciclo	$m_{SG,R}$ (kg día ⁻¹)	$m_{SG,T}$ (kg día ⁻¹)	$I_{SG,\%R}$ (%)
1	0,026	3,800	0,682
2	0,054	7,980	0,682
3	0,015	2,210	0,682
4	0,016	2,330	0,682

$m_{SG,R}$: caudal de fango recuperado durante el proceso de tratamiento de agua; $m_{SG,T}$: caudal de fango producido durante el proceso de tratamiento de agua; $I_{SG,\%R}$: indicador para fango recuperado.

El porcentaje de recuperación de fango, independientemente de la cantidad producida en los diferentes ciclos, fue similar. Esto se debe a que la línea de fango funciona de forma discontinua, por lo que la cantidad de fango recuperado por litro de fango producido es siempre similar.

En la Tabla 55 se muestra la cantidad de fango por día que se recupera en función del influente tratado en la planta.

Tabla 55. Indicador de rendimiento tecnológico de nutrientes para el fango recuperado.

Ciclo	$m_{SG,R}$ (kg día ⁻¹)	$Q_{efectivo}$ (L día ⁻¹)	$I_{SG,R}$ (kg L ⁻¹)
1	0,026	343,80	$7,55 \cdot 10^{-5}$
2	0,054	347,98	$1,56 \cdot 10^{-4}$
3	0,015	172,21	$8,75 \cdot 10^{-5}$
4	0,016	172,33	$9,22 \cdot 10^{-5}$

$m_{SG,R}$: caudal de fango recuperado durante el proceso de tratamiento de agua; $Q_{efectivo}$: caudal efectivo; $I_{SG,R}$: indicador de rendimiento tecnológico de nutrientes para el fango recuperado.

Debido a que se trata de una planta piloto, la cantidad de fango recuperado por día en función del caudal de agua tratada es pequeño. Sin embargo, a escala industrial, esto podría dar lugar a un flujo importante de lodos bioestabilizados, potencialmente reutilizables en la agricultura. Otros autores obtienen mejores resultados en este indicador, obteniendo resultados de fango bioestabilizados en porcentajes superiores al 4%, aunque recuperan un porcentaje menor de agua tratada (Molina-Moreno et al., 2017; Molina-Sánchez et al., 2018).

La concentración residual de los fármacos de contaminación emergente que han sido estudiados en el transcurso de la presente investigación y que han quedado retenidos en el fango bioestabilizado, no suponen en la actualidad una limitación para la reutilización de fangos bioestabilizados ya que no se encuentran

recogidos en la Directiva 86/278/CEE de reutilización de fangos de depuradora en agricultura ninguna concentración de estos compuestos.

4.4.6 Indicador de economía circular para biogás

En la Figura 38 se muestra la producción total de energía teórica a partir del biogás producido por kg de fango en el proceso de digestión anaeróbica llevado a cabo. Este valor se obtiene del máximo de metano producido en un día durante los 28 días de la digestión.

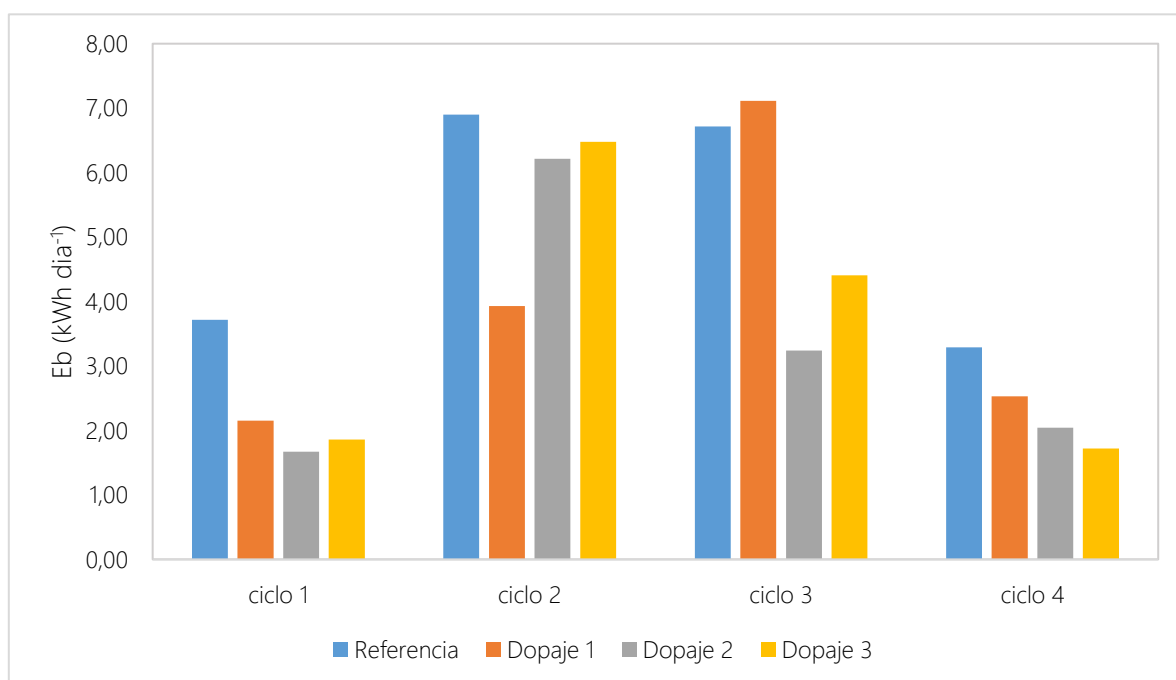


Figura 38. Energía teórica producida por un kg de fango generado durante la digestión.

Para el estado estacionario, durante el proceso de 28 días, el ciclo con mayor producción potencial de energía por litro de fango digerido es el correspondiente al ciclo 2. Esto se corresponde con la mayor producción de biogás que se tiene en este ciclo y se debe a que el ciclo 2 tiene la concentración más alta de MLSS y el TRH más bajo. Durante la digestión en el estado estacionario, el máximo diario por kilo de fango de producción de energía teórica en los diferentes ciclos fue de 0,58 kWh (ciclo 1), 1,80 kWh (ciclo 2), 0,45 kWh (ciclo 3) y 0,27 kWh (ciclo 4). Esta

producción de la planta piloto está relacionada con la producción de biogás de cada ciclo, por lo que el comportamiento es el mismo. Con esto, siempre la mayor producción de energía eléctrica se da cuando el sistema no se encuentra alterado por el dopaje de los fármacos. Posteriormente cuando se le añade dopaje, se produce un descenso de la producción de biogás y una tendencia a recuperarse tanto mayor es la concentración de fármacos añadida, ya que el sistema se encuentra más excitado y produce más cantidad de biogás y, por consiguiente, más electricidad.

CONCLUSIONES

La planta piloto empleada para la realización de este estudio fue alimentada con agua residual urbana real procedente de la población de Granada (España). Se modificaron diferentes condiciones de operación, como el tiempo de retención hidráulico, la concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla y las adiciones de compuestos contaminantes emergentes, tanto de forma individual como combinada. Se analizaron los efectos sinérgicos de los mismos, realizándolo en forma de choque farmacéutico o dopando en la propia planta piloto adaptando el sistema a una intrusión constante. También fue realizada la digestión del fango purgado en los procesos de bajos TRH (6 y 12 h). Además, se efectuaron tratamientos terciarios de procesos de oxidación avanzada en las salidas de agua del proceso, tanto en la línea de aguas como en los sobrenadantes de la línea de fangos. Por último, se aplicaron indicadores de economía de circular al análisis del sistema, estudiando la posible reutilización de agua tratada en la agricultura y el posible aprovechamiento de los recursos producidos durante la digestión del fango.

Conforme con los resultados obtenidos en la investigación, se presentan las siguientes conclusiones en este estudio, ordenadas según los objetivos principales planteados:

1. En base a los resultados de la cinética heterotrófica del biorreactor de membrana en presencia y ausencia de medicamentos bajo diferentes condiciones de operación (6, 12, 18, 24 h de TRH):
 - a. En presencia de bisfenol A, carbamazepina, ciprofloxacina y la mezcla de los tres compuestos, se analizó a dos tiempos de retención hidráulico de 12 y 18 horas, en condiciones de baja temperatura (5-8°C) y en bajas concentraciones de MLSS (1633-2866 mg L⁻¹) el efecto de los compuestos. Se concluyó que los dopajes generalmente afectaron negativamente en la degradación de la materia orgánica y

al crecimiento de la biomasa heterótrofa. Sin embargo, la carbamazepina y la mezcla de los 3 compuestos contaminantes mostraron cierta reactivación de la biomasa para el TRH de 12 horas. Además, la combinación de los tres compuestos no empeoró el comportamiento cinético de la biomasa en comparación con los efectos ocasionados de forma individual. Las bajas temperaturas principalmente inhibieron la tasa neta de crecimiento de la biomasa heterótrofa mostrando reducciones significativas en presencia de la mezcla de contaminantes para los TRH de 12 y 18 horas. Por lo tanto, el tiempo de retención hidráulico juega un papel importante en el rendimiento de la biomasa incluso a bajas temperaturas.

- b. En presencia de los compuestos farmacéuticos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina, aumentando el TRH a 24 horas, el comportamiento observado fue la disminución gradual de la concentración de MLSS y la reducción en la eliminación de DQO, lo cual indicó que el sistema no pudo absorber el efecto de los fármacos.
- c. En presencia de los compuestos farmacéuticos ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina, tanto de forma individual como combinada sobre la biomasa heterótrofa se observó que, bajo las condiciones operativas de TRH de 6 y 12 horas, la biomasa heterótrofa mostró mayor actividad microbiana. Cuando el SRT fue más alto, se redujo el impacto de estos en la biomasa. De los fármacos estudiados, la eritromicina tuvo el mayor efecto debido a su naturaleza antibiótica. Además, la temperatura más elevada para el TRH de 6 horas tuvo un efecto menor en la biomasa frente a los fármacos. Asimismo, la adición individual de los compuestos contaminantes generó una respuesta cinética mayor que de forma combinada. Con todo esto, se concluyó que el sistema absorbió favorablemente el

efecto de los compuestos farmacéuticos y mostró una mejor respuesta para el menor TRH estudiado.

2. Se estudió el funcionamiento de la planta piloto en términos de calidad de efluente de la línea de aguas en el transcurso de cuatro ciclos de operación, donde se varió el TRH (6 y 12 horas) y los MLSS, que oscilaron entre $2688 \pm 744 \text{ mg L}^{-1}$ y $7542 \pm 1730 \text{ mg L}^{-1}$. Introduciendo en continuo ibuprofeno, diclofenaco y eritromicina se observó que:
 - a. La adición de fármacos y las fluctuaciones que provocaron en la concentración de MLSS no provocó una caída de los rendimientos de eliminación de DBO_5 , los cuales se mantuvieron siempre en rangos de entre el 93,0 % y el 98,9 % en todos los ciclos. En rendimiento de eliminación de DQO se comportó de forma similar alcanzándose eliminaciones que oscilaron entre el 87,7 % y el 93,5 % en todos los ciclos. Además los fármacos afectaron a la biomasa heterótrofa provocando alteraciones en los microorganismos y su actividad, ocasionando una caída generalizada de esta pese a que eran capaces de reaccionar frente a los mismos.
 - b. Los resultados de eliminación de los fármacos adicionados al sistema fueron también muy altos en el caso del ibuprofeno, obteniéndose eliminaciones en las fases de dopaje superiores al 92,6 % en todos los ciclos. De igual modo ocurre para la eritromicina, con la que en las fases de dopaje de planta se alcanzaron, en todos los casos, porcentajes de eliminación superiores al 99,4 %, así como para el diclofenaco que se eliminó con porcentajes superiores al 89,1 %.
 - c. Al agua tratada se le aplicó un tratamiento terciario de oxidación avanzada $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, el cual consiguió una eliminación total del ibuprofeno presente en el efluente, y prácticamente total para la eritromicina y el diclofenaco, a excepción de algunos casos en los que los porcentajes de eliminación fueron más moderados, lo cual se

atribuyó a la propia naturaleza de los compuestos y las limitaciones del proceso.

3. La línea de fangos de la planta piloto en los cuatro ciclos de operación trabajó el fango purgado de la planta piloto que fue tratado en discontinuo. Durante cada ciclo y sus diferentes fases de adición de fármacos, el fango se trató pasando por un proceso de espesado, digestión (28 días) y centrifugado, concluyendo:

- a. Los rendimientos de eliminación del ibuprofeno, en los casos en los que fue detectado, van desde el 67,5% hasta el 100%. Para la eritromicina en los digestores del ciclo 1 con un TRH de 6 horas y $5940 \pm 515 \text{ mg L}^{-1}$, se alcanzaron rendimientos del 62,0 al 100 %, para el ciclo 2 con un TRH de 6 horas y $7542 \pm 1730 \text{ mg L}^{-1}$ los rendimientos fueron superiores al 98,9 %. En el ciclo 3 con un TRH de 12 horas y $5967 \pm 485 \text{ mg L}^{-1}$ los resultados fueron moderados y oscilaron entre el 5,0 - 9,0 %, Para el ciclo 4 con un TRH de 12 horas y $2688 \pm 744 \text{ mg L}^{-1}$ se alcanzaron porcentajes del 70,0 al 100%. En el caso del diclofenaco, los rendimientos de eliminación del ciclo 1 oscilaron entre el 27,8 - 83,7 %, entre el 70,7 - 98,6 % para el ciclo 2, unos resultados moderados para el ciclo 3 de entre el 4,7% - 9,2 % y en el ciclo 4 del 32,4 % al 89,9 %. En el caso de la eritromicina en el ciclo 1 se alcanzaron porcentajes de eliminación que oscilaron entre el 62 % y el 100 %, en el caso del ciclo 2 para el caso en el que la línea de aguas se alcanzaron rendimientos superiores al 98,9 %. En el caso del ciclo 3 los rendimientos fueron moderados oscilando entre el 5,0 – 9,0 % y para el ciclo 4 se obtuvieron resultados de eliminación de entre el 70 y el 100 %.
- b. El centrifugado del fango fue realizado con una centrífuga, por lo que, al tratarse de un proceso físico, al igual que el espesado, parte de los fármacos que aún estaban presentes en el sistema se quedaron

- retenidos en el fango centrifugado y otros pasaron al agua de centrifugado.
- c. El agua de sobrenadante resultante de la fase de espesado, así como al agua de centrifugado procedente de la fase de centrifugación del fango digerido, fueron sometidas a un tratamiento de oxidación avanzada UV/H₂O₂. El ibuprofeno fue eliminado completamente. En el caso de la eritromicina, la cantidad tratada se encontraba cercana al límite de detección y se obtuvieron eliminaciones más moderadas que oscilaban entre el 12,5 – 100 % en caso del sobrenadante de espesado y del 28,6 – 100 % en el caso del centrifugado. Para el diclofenaco, su eliminación del agua fue muy elevada, siendo completa en muchos casos.
 - d. El sistema, de forma global teniendo en cuenta ambas líneas de tratamiento, presentó unos rendimientos de eliminación prácticamente completos para el caso del ibuprofeno y la eritromicina. En cambio, para el caso del diclofenaco, pese a presentar eliminaciones muy elevadas en las fases de dopaje, presentó eliminaciones para el estado estacionario que oscilaron entre el 16,9% - 24,8 % para los cuatro ciclos de operación, alcanzándose en las fases de dopaje eliminaciones de entre el 89,2 % - 98,7 %. Estos rendimientos suelen ser generalmente mejores en los ciclos en los que el tiempo de retención es más alto, coincidiendo con los resultados obtenidos cuando se estudió la influencia de esta variable, comprobándose así que la variable operacional más importante en la configuración del sistema ha sido el TRH.
4. Se diseñaron y aplicaron diferentes indicadores de economía circular de calidad del agua, de producción de biogás y de economía circular para fango en las etapas del tratamiento de aguas residuales. Los resultados arrojados mostraron datos prometedores sobre la reutilización de las aguas residuales

tratadas obtenidas, la producción de energía y la reutilización de fango. El agua puede ser reutilizada en más del 99,9% de la cantidad tratada, lo que supone la integración prácticamente total de este residuo como recurso, cumpliendo así el objetivo de la economía circular. Además, el fango bioestabilizado tiene potencial para ser reutilizado y del biogás producido es posible obtener electricidad.

Sin embargo, pese a estos resultados prometedores, en el caso de las fases dentro de cada ciclo en las que se realizan dopajes de fármacos, cierta cantidad de estos se mantienen en el fango bioestabilizado, hecho que no es tenido en cuenta en la aplicación de los indicadores de economía circular, lo que puede limitar su uso en agricultura en el futuro.

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se han identificado aspectos que necesitarían un análisis más exhaustivo y que son considerados como futuras líneas de investigación:

- Estudio económico y de reducción de los costes del proceso combinado de MBR-AOP.
- Estudio de otros tratamientos de oxidación avanzada como tratamiento terciario en la eliminación de sustancias de contaminación emergente.
- Ampliación del estudio a otras sustancias de contaminación emergente.
- Estudio del escalado de la planta piloto con el acoplamiento en continuo del tratamiento terciario de oxidación avanzada.
- Diseño y aplicación de indicadores de economía circular para el fango bioestabilizado que contiene compuestos de contaminación emergente.

REFERENCIAS

Aboulhassan MA, Souabi S, Yaacoubi A, Baudu M. Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *International Journal of Environmental Science & Technology* 2006 3:4 2006;3:327–32. <https://doi.org/10.1007/BF03325941>.

Adeleye AS, Xue J, Zhao Y, Taylor AA, Zenobio JE, Sun Y, et al. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. *J Hazard Mater* 2022;424:127284. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127284>.

Adityosulindro S, Julcour C, Riboul D, Barthe L. Degradation of ibuprofen by photo-based advanced oxidation processes: exploring methods of activation and related reaction routes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2022;19:3247–60. <https://doi.org/10.1007/S13762-021-03372-5/TABLES/3>.

Afonso-Olivares C, Fernández-Rodríguez C, Ojeda-González RJ, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ, Rodríguez JMD. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. *J Photochem Photobiol A Chem* 2016;329:130–8. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.06.018>.

Aghili Dehnavi H, Amin MM, Fatehizadeh A, Movahedian Attar H, Ebrahimpour K, Bina B. Assessment of toxicity and kinetic effects of erythromycin on activated sludge consortium by fast respirometry method. *Ehemj* 2021;8:205–14. <https://doi.org/10.34172/EHEM.2021.24>.

Aguilar C, Aguilar C, Rodríguez J, Rodríguez J, Chairez I, Chairez I, et al. Naphthalene degradation by catalytic ozonation based on nickel oxide: study of the ethanol

- as cosolvent. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017;24:25550–60. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6134-2>.
- Aguinaco A, Beltrán FJ, García-Araya JF, Oropesa A. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal* 2012;189–190:275–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.072>.
- Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario n.d. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6166-1>.
- Alaton IA, Balcioglu IA, Bahnemann DW. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res* 2002;36:1143–54. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00335-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00335-9).
- Alharbi SK, Kang J, Nghiem LD, van de Merwe JP, Leusch FDL, Price WE. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* 2017;112:222–34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.015>.
- Amadelli R, Battisti A De, Girenko D V, Kovalyov S V, Velichenko AB. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochim Acta* 2000;46:341–7. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00590-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00590-9).
- Amin MM, Zilles JL, Greiner J, Charbonneau S, Raskin L, Morgenroth E. Influence of the Antibiotic Erythromycin on Anaerobic Treatment of a Pharmaceutical Wastewater. *Environ Sci Technol* 2006;40:3971–7. <https://doi.org/10.1021/es060428j>.

- Andaluri G, Suri RPS. Oxidative Sonication of Estrogen Hormones in Water and Municipal Wastewater. *Res J Environ Sci* 2017;11:71–81. <https://doi.org/10.3923/rjes.2017.71.81>.
- Andrea Londoño Y, Peñuela GA. Biological Removal of Different Concentrations of Ibuprofen and Methylparaben in a Sequencing Batch Reactor (SBR) n.d. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2654-5>.
- Andreozzi R, Campanella L, Frayse B, Garric J, Gonnella A, Giudice R Lo, et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Sci Technol* 2004;50:23–8. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0304>.
- Andreozzi R, Canterino M, Giudice R Lo, Marotta R, Pinto G, Pollio A. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res* 2006;40:630–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.023>.
- Antiñolo Bermúdez L, Martín-Luis A, Leyva Díaz JC, Muñío Martínez M del M, Poyatos Capilla JM. Kinetic Effects of Ciprofloxacin, Carbamazepine, and Bisphenol on Biomass in Membrane Bioreactor System at Low Temperatures to Treat Urban Wastewater. *Membranes (Basel)* 2023;13:419. <https://doi.org/10.3390/membranes13040419>.
- Antiñolo Bermúdez L, Pascual JM, Del Mar Muñío Martínez M, Manuel J, Capilla P. Effectiveness of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: State of the Art 2021. <https://doi.org/10.3390/w13152094>.
- Asai M, Hayashi T, Yamamoto M. Mental Model Analysis of Biogas Energy Perceptions and Policy Reveals Potential Constraints in a Japanese Farm Community n.d. <https://doi.org/10.3390/su11010225>.
- Association APH, Association AWW, Federation WE. Standar Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. 2022.

- Aubenneau M, Tahar A, Casellas C, Wisniewski C. Membrane bioreactor for pharmaceutically active compounds removal: Effects of carbamazepine on mixed microbial communities implied in the treatment. *Process Biochemistry* 2010;45:1826–31. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2010.04.011>.
- Aydin S, Aydin ME, Ulvi A. Monitoring the release of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in the receiving environment. *Environmental Science and Pollution Research* 2019;26:36887–902. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-06821-4>.
- Aydin S, Celik Karakaya M, Karakaya N, Aydin ME. Effective removal of selected pharmaceuticals from sewerage treatment plant effluent using natural clay (Nanmontmorillonite). *Appl Water Sci* 2023;13:1–14. <https://doi.org/10.1007/S13201-023-01930-5/TABLES/5>.
- Aznar-Sánchez JA, Belmonte-Ureña LJ, Velasco-Muñoz JF, Valera DL. Farmers' profiles and behaviours toward desalinated seawater for irrigation: Insights from South-east Spain. *J Clean Prod* 2021;296:126568. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126568>.
- Baghirzade BS, Yetis U, Dilek FB. Imidacloprid elimination by O₃ and O₃ /UV: kinetics study, matrix effect, and mechanism insight. *Environ Sci Pollut Res Int* 2020.
- Bartelt-Hunt SL, Snow DD, Damon T, Shockley J, Hoagland K. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution* 2009;157:786–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.025>.
- Berberidou C, Kitsiou V, Lambropoulou DA, Antoniadis A, Ntonou E, Zalidis GC, et al. Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands. *J*

- Environ Manage 2017;195:133–9.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.010>.
- Bermúdez A, Díaz L, Pascual M, Martínez M, Capilla P, Stephen Inbaraj B, et al. Study of the Potential for Agricultural Reuse of Urban Wastewater with Membrane Bioreactor Technology in the Circular Economy Framework. *Agronomy* 2022, Vol 12, Page 1877 2022;12:1877. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY12081877>.
- Bhagat C, Kumar M, Tyagi VK, Mohapatra PK. Proclivities for prevalence and treatment of antibiotics in the ambient water: a review. *Npj Clean Water* 2020 3:1 2020;3:1–18. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00087-x>.
- Bianco A, Polo–López MI, Fernández–Ibáñez P, Brigante M, Mailhot G. Disinfection of water inoculated with *Enterococcus faecalis* using solar/Fe(III)EDDS-H₂O₂ or S₂O₈²⁻ process. *Water Res* 2017;118:249–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.061>.
- Bletsou AA, Jeon J, Hollender J, Archontaki E, Thomaidis NS. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2015;66:32–44. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.009>.
- Boczkaj G, Fernandes A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal* 2017;320:608–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- Bonetta Silvia, Pignata C, Gasparro E, Richiardi L, Bonetta Sara, Carraro E. Impact of wastewater treatment plants on microbiological contamination for evaluating the risks of wastewater reuse n.d. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00597-0>.
- Brice RP, Anastasia S, Somar K, Corinne LGL, Karine W, Vincent G, et al. Continuous degradation of micropollutants in real world treated wastewaters by

- photooxidation in dynamic conditions. *Water Res* 2022;221:118777.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2022.118777>.
- Brillas E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere* 2020;250:126198.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>.
- Browne AJ, Chipeta MG, Haines-Woodhouse G, Kumaran EPA, Hamadani BHK, Zaraa S, et al. Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study. *Lancet Planet Health* 2021;5:e893–904.
[https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(21\)00280-1](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(21)00280-1).
- Bu Q, Wang B, Huang J, Deng S, Yu G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. *J Hazard Mater* 2013;262:189–211.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>.
- Calero-Díaz G, Monteoliva-García A, Leyva-Díaz JC, López-López C, Martín-Pascual J, Torres JC, et al. Impact of ciprofloxacin, carbamazepine and ibuprofen on a membrane bioreactor system: Kinetic study and biodegradation capacity. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2017;92:2944–51.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5316>.
- Cao M, Hu A, Gad M, Adyari B, Qin D, Zhang L, et al. Domestic wastewater causes nitrate pollution in an agricultural watershed, China. *Science of The Total Environment* 2022;823:153680.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153680>.
- Carballa M, Omil F, Lema JM, Llombart M, García-Jares C, Rodríguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res* 2004;38:2918–26.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>.

- Castaño-Trias M, Brienza M, Tomei MC, Buttiglieri G. Fate and Removal of Pharmaceuticals in CAS for Water and Sewage Sludge Reuse. *Handbook of Environmental Chemistry* 2021;108:23–51. https://doi.org/10.1007/698_2020_666/TABLES/4.
- Cela-Dablanca R, Barreiro A, López LR, Santás-Miguel V, Arias-Estévez M, Núñez-Delgado A, et al. Relevance of sorption in bio-reduction of amoxicillin taking place in forest and crop soils. *Environ Res* 2022;208:112753. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.112753>.
- Chen Y, Liu H, Xia M, Cai M, Nie Z, Gao J. Green multifunctional PVA composite hydrogel-membrane for the efficient purification of emulsified oil wastewater containing Pb²⁺ ions. *Science of The Total Environment* 2023;856:159271. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159271>.
- Chong S, Zhang G, Zhang N, Liu Y, Huang T, Chang H. Diclofenac degradation in water by FeCeOx catalyzed H₂O₂: Influencing factors, mechanism and pathways. *J Hazard Mater* 2017;334:150–9. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.04.008>.
- Clara M, Strenn B, Gans O, Martinez E, Kreuzinger N, Kroiss H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res* 2005;39:4797–807. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.09.015>.
- Coccia M, Bontempi E. New trajectories of technologies for the removal of pollutants and emerging contaminants in the environment. *Environ Res* 2023;229:115938. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115938>.
- Connor R. *The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world*. vol. 1. UNESCO publishing; 2015.
- Cordoba HO, Navarro CEC, Coronel JAO, Torres SMR. Realidades de la práctica de la automedicación en estudiantes de la Universidad del Magdalena. *Enfermería Global* 2021;20:531–56. <https://doi.org/10.6018/eglobal.430191>.

- da Costa Soares IC, da Silva ÁRL, de Moura Santos ECM, dos Santos EV, da Silva DR, Martínez-Huitle CA. Understanding the electrochemical oxidation of dyes on platinum and boron-doped diamond electrode surfaces: experimental and computational study. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2020;24:3245–56. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04813-w>.
- Do KU, Chu XQ. Performances of membrane bioreactor technology for treating domestic wastewater operated at different sludge retention time. *Development in Wastewater Treatment Research and Processes: Removal of Emerging Contaminants from Wastewater through Bio-Nanotechnology* 2022:107–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85583-9.00010-7>.
- Dogruel S, Atesci ZC, Aydin E, Pehlivanoglu-Mantas E. Ozonation in advanced treatment of secondary municipal wastewater effluents for the removal of micropollutants. *Environ Sci Pollut Res Int* 2020;27:45460–75. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10339-5>.
- Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Oliver-Rodríguez B, Navalón A, González-López J, Vílchez JL. Effect of the injection of pure oxygen into a membrane bioreactor on the elimination of bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2014;11:9–20. <https://doi.org/10.1007/S13762-012-0152-5/FIGURES/4>.
- Duan Z, Deng L, Shi Z, Zhang H, Zeng H, Crittenden J. In situ growth of Ag-SnO₂ quantum dots on silver phosphate for photocatalytic degradation of carbamazepine: Performance, mechanism and intermediates toxicity assessment. *J Colloid Interface Sci* 2019;534:270–8. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.09.039>.
- Duque-Acevedo M, Belmonte-Ureña LJ, Yakovleva N, Camacho-Ferre F. Analysis of the circular economic production models and their approach in agriculture and agricultural waste biomass management. *Int J Environ Res Public Health* 2020;17:1–34. <https://doi.org/10.3390/IJERPH17249549>.

- Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 2010;252:46–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>.
- Fenech C, Rock L, Nolan K, Tobin J, Morrissey A. The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review. *Water Res* 2012;46:2023–41. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.01.044>.
- Ferrando-Climent L, Gonzalez-Olmos R, Anfruns A, Aymerich I, Corominas L, Barceló D, et al. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. *Chemosphere* 2017;168:284–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.057>.
- Ferro G, Guarino F, Castiglione S, Rizzo L. Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H₂O₂ process. *Science of The Total Environment* 2016;560–561:29–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.047>.
- Fijalkowski K, Rorat A, Grobelak A, Kacprzak MJ. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. *J Environ Manage* 2017;203:1126–36. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.05.068>.
- Florenza X, Solano AMS, Centellas F, Martínez-Huitle CA, Brillas E, Garcia-Segura S. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. *Electrochim Acta* 2014;142:276–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.117>.
- Formisano F, Fiorentino A, Rizzo L, Carotenuto M, Pucci L, Giugni M, et al. Inactivation of *Escherichia coli* and Enterococci in urban wastewater by

- sunlight/PAA and sunlight/H₂O₂ processes. *Process Safety and Environmental Protection* 2016;104:178–84. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.09.003>.
- Furuya M, Adachi K, Kuwahara S, Ogawa K, Tsukamoto Y. Inhibition of male chick phenotypes and spermatogenesis by Bisphenol-A. *Life Sci* 2006;78:1767–76. <https://doi.org/10.1016/J.LFS.2005.08.016>.
- Gabrielli M, Delli Compagni R, Gusmaroli L, Malpei F, Polesel F, Buttiglieri G, et al. Modelling and prediction of the effect of operational parameters on the fate of contaminants of emerging concern in WWTPs. *Science of The Total Environment* 2023;856:159200. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159200>.
- Gao Y, Zhang J, Li C, Tian F, Gao N. Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 2020;243:125325. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125325>.
- Garcia JC, Oliveira JL, Silva AEC, Oliveira CC, Nozaki J, de Souza NE. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *J Hazard Mater* 2007;147:105–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.053>.
- García-Moreno PJ, Pérez-Gálvez R, Guadix A, Guadix EM. Influence of the parameters of the Rancimat test on the determination of the oxidative stability index of cod liver oil. *LWT - Food Science and Technology* 2013;51:303–8. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2012.11.002>.
- Garduño-Jiménez AL, Durán-Álvarez JC, Ortori CA, Abdelrazig S, Barrett DA, Gomes RL. Delivering on sustainable development goals in wastewater reuse for agriculture: Initial prioritization of emerging pollutants in the Tula Valley, Mexico. *Water Res* 2023;238:119903. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2023.119903>.
- Gherghel A, Teodosiu C, De Gisi S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *J Clean Prod* 2019;228:244–63. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.240>.

- Ghime D, Ghosh P. Removal of Organic Compounds Found in the Wastewater through Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review. *Russian Journal of Electrochemistry* 2019;55:591–620. <https://doi.org/10.1134/S1023193519050057>.
- Gholamiyan S, Hamzehloo M, Farrokhnia A. RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamic studies. *Sustain Chem Pharm* 2020;17. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2020.100309>.
- Gómez Nieto MÁ, Hontoria García E. *Técnicas analíticas en el control de la ingeniería ambiental*. Granada: 2003.
- Gonzalez-Gil L, Fernandez-Fontaina E, Singh RR, Lema JM, Carballa M, Aga DS. Feeding composition and sludge retention time both affect (co-)metabolic biotransformation of pharmaceutical compounds in activated sludge systems. *J Environ Chem Eng* 2021;9:105123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105123>.
- Gopalakrishnan G, Jeyakumar RB, Somanathan A. Challenges and Emerging Trends in Advanced Oxidation Technologies and Integration of Advanced Oxidation Processes with Biological Processes for Wastewater Treatment. *Sustainability* 2023, Vol 15, Page 4235 2023;15:4235. <https://doi.org/10.3390/SU15054235>.
- Gray NF. Activated sludge: Developments and sustainable solutions. *Activated Sludge: Developments And Sustainable Solutions* 2023;1–628. https://doi.org/10.1142/Q0408/SUPPL_FILE/Q0408_PREFACE.PDF.
- Gurung K, Ncibi MC, Sillanpää M. Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times. *Science of The Total Environment* 2019a;667:671–80. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.02.308>.

- Gurung K, Ncibi MC, Sillanpää M. Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions. *Science of The Total Environment* 2017;579:1289–97. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.11.122>.
- Gurung K, Ncibi MC, Thangaraj SK, Jänis J, Seyedsalehi M, Sillanpää M. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from real membrane bioreactor (MBR) effluents by photocatalytic degradation using composite Ag₂O/P-25 photocatalyst. *Sep Purif Technol* 2019b;215:317–28. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.12.069>.
- Gutierrez M, Mutavdžić Pavlović D, Stipaničev D, Repec S, Avolio F, Zanella M, et al. A thorough analysis of the occurrence, removal and environmental risks of organic micropollutants in a full-scale hybrid membrane bioreactor fed by hospital wastewater. *Science of The Total Environment* 2024;914:169848. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.169848>.
- He Z, Song S, Ying H, Xu L, Chen J. p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism. *Ultrason Sonochem* 2007;14:568–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.002>.
- Hong P, Li Y, He J, Saeed A, Zhang K, Wang C, et al. Rapid degradation of aqueous doxycycline by surface CoFe₂O₄/H₂O₂ system: behaviors, mechanisms, pathways and DFT calculation. *Appl Surf Sci* 2020;526:146557. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146557>.
- Huber MM, Canonica S, Park G-Y, von Gunten U. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ Sci Technol* 2003;37:1016–24. <https://doi.org/10.1021/es025896h>.
- Hülßen T, Barry EM, Lu Y, Puyol D, Batstone DJ. Low temperature treatment of domestic wastewater by purple phototrophic bacteria: Performance, activity, and

- community. *Water Res* 2016;100:537–45.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2016.05.054>.
- Ibáñez M, Gracia-Lor E, Bijlsma L, Morales E, Pastor L, Hernández F. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *J Hazard Mater* 2013;260:389–98.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.023>.
- Jia Y, Khanal SK, Yin L, Sun L, Lu H. Influence of ibuprofen and its biotransformation products on different biological sludge systems and ecosystem. *Environ Int* 2021;146:106265. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.106265>.
- Judd SJ. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. *Chemical Engineering Journal* 2016;305:37–45.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.141>.
- Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang J-W, Hong YM, Kim HW. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Science of The Total Environment* 2012;420:160–7.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.011>.
- Kacprzak M, Neczaj E, Fijałkowski K, Grobelak A, Grosser A, Worwag M, et al. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ Res* 2017;156:39–46. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2017.03.010>.
- Karaolia P, Michael-Kordatou I, Hapeshi E, Drosou C, Bertakis Y, Christofilos D, et al. Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. *Appl Catal B* 2018;224:810–24.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.020>.
- Kardung M, Cingiz K, Costenoble O, Delahaye R, Heijman W, Lovri M, et al. Development of the Circular Bioeconomy: Drivers and Indicators 2021. <https://doi.org/10.3390/su13010413>.

- Kasonga TK, Coetzee MAA, Kamika I, Ngole-Jeme VM, Benteke Momba MN. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *J Environ Manage* 2021;277:111485. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111485>.
- Kim T-H, Kim SD, Kim HY, Lim SJ, Lee M, Yu S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *J Hazard Mater* 2012;227–228:237–42. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.038>.
- Kimura K, Hara H, Watanabe Y. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environ Sci Technol* 2007;41:3708–14. https://doi.org/10.1021/ES061684Z/SUPPL_FILE/ES061684ZSI20061231_015350.PDF.
- Kookana RS, Drechsel P, Jamwal P, Vanderzalm J. Urbanisation and emerging economies: Issues and potential solutions for water and food security. *Science of The Total Environment* 2020;732:139057. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139057>.
- Kourdali S, Badis A, Boucherit A. Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase. *Ecotoxicol Environ Saf* 2014;110:110–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.023>.
- Kovalakova P, Cizmas L, McDonald TJ, Marsalek B, Feng M, Sharma VK. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere* 2020;251:126351. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126351>.
- Kraigher B, Kosjek T, Heath E, Kompare B, Mandic-Mulec I. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial

- communities in wastewater treatment bioreactors. *Water Res* 2008;42:4578–88. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.08.006>.
- Krishnan RY, Manikandan S, Subbaiya R, Biruntha M, Govarathanan M, Karmegam N. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Environ Technol Innov* 2021;23:101757. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101757>.
- Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J Environ Manage* 2009;90:2354–66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
- Kundan S, Rupam B, Dash RR. Biological Treatment of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater: A Review. *J Hazard Toxic Radioact Waste* 2022;26:4022002. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000685](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000685).
- Lee S-H, Kim K-H, Lee M, Lee B-D. Detection status and removal characteristics of pharmaceuticals in wastewater treatment effluent. *Journal of Water Process Engineering* 2019;31:100828. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100828>.
- Lehmann C, Cruz-Jesus F, Oliveira T, Damásio B. Leveraging the circular economy: Investment and innovation as drivers. *J Clean Prod* 2022;360:132146. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132146>.
- Lei Y, Li F, Mortimer M, Li Z, Peng BX, Li M, et al. Antibiotics disrupt lipid metabolism in zebrafish (*Danio rerio*) larvae and 3T3-L1 preadipocytes. *Science of The Total Environment* 2023;858:159755. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159755>.
- Lekkerkerker-Teunissen K, Benotti MJ, Snyder SA, van Dijk HC. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium

- pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Sep Purif Technol* 2012;96:33–43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.018>.
- Leyva-Díaz JC, Calderón K, Rodríguez FA, González-López J, Hontoria E, Poyatos JM. Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal. *Biochem Eng J* 2013;77:28–40. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2013.04.023>.
- Leyva-Díaz JC, Calero-Díaz G, López-López C, Martín-Pascual J, Torres JC, Poyatos JM. Kinetic study of the effect of bisphenol A on the rates of organic matter removal, decay and biomass generation in a membrane bioreactor. *Biochem Eng J* 2017;128:45–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.09.007>.
- Leyva-Díaz JC, Martín-Pascual J, Poyatos JM. Moving bed biofilm reactor to treat wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology (Tehran)* 2016;14:881–910. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1169-y>.
- Li B, Brett MT. The relationship between operational and bioavailable phosphorus fractions in effluents from advanced nutrient removal systems. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2015;12:3317–28. <https://doi.org/10.1007/S13762-015-0760-Y>.
- Li B, Brett MT. The impact of alum based advanced nutrient removal processes on phosphorus bioavailability. *Water Res* 2012;46:837–44. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.11.055>.
- Li W, Shi Y, Gao L, Liu J, Cai Y. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere* 2012;89:1307–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.079>.
- Li X, Wang Y, Qian C, Zheng Z, Shi Y, Cui J, et al. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in urban surface water of Shijiazhuang, China: Occurrence, distribution, sources and

- ecological risks. *Journal of Environmental Sciences* 2023;125:185–93. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.01.031>.
- Li Y, Lian J, Wu B, Zou H, Tan SK. Phytoremediation of pharmaceutical-contaminated wastewater: Insights into rhizobacterial dynamics related to pollutant degradation mechanisms during plant life cycle. *Chemosphere* 2020;253:126681. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126681>.
- Li Z, Maier MP, Radke M. Screening for pharmaceutical transformation products formed in river sediment by combining ultrahigh performance liquid chromatography/high resolution mass spectrometry with a rapid data-processing method. *Anal Chim Acta* 2014;810:61–70. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.12.012>.
- Lou W, Kane A, Wolbert D, Rtimi S, Assadi AA. Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2017;122:213–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.010>.
- Lu Q, De Toledo RA, Shim H. Effect of COD/TP ratio on biological nutrient removal in A2O and SBR processes coupled with microfiltration and effluent reuse potential. <Http://DxDoiOrg/101080/0959333020151119200> 2016;37:1461–6. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1119200>.
- Lu Q, Wang S, Ping Q, Li Y. A novel approach to enhance methane production during anaerobic digestion of waste activated sludge by combined addition of trypsin, nano-zero-valent iron and activated carbon. *Chemosphere* 2023;341:140007. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140007>.
- Ma D, Yi H, Lai C, Liu X, Huo X, An Z, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere* 2021a;275:130104. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130104>.

- Ma D, Yi H, Lai C, Liu X, Huo X, An Z, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere* 2021b;275:130104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- Maeng SK, Choi BG, Lee KT, Song KG. Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Res* 2013;47:3151–62. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.03.014>.
- Majewsky M, Gallé T, Yargeau V, Fischer K. Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.032>.
- Malakootian M, Nasiri A, Amiri Gharaghani M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1573168> 2019;207:56–72. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1573168>.
- Maniakova G, Salmerón I, Polo-López MI, Oller I, Rizzo L, Malato S. Simultaneous removal of contaminants of emerging concern and pathogens from urban wastewater by homogeneous solar driven advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment* 2021;766:144320. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144320>.
- Maragkaki AE, Fountoulakis M, Gypakis A, Kyriakou A, Lasaridi K, Manios T. Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Management* 2017;59:362–70. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.10.043>.
- Martínez Patiño J, Hernández Figueroa MA, Picón Núñez M, Ireta Moreno F, Merced Lozano García J. Assessing the power quality of internal combustion engines

- operating with different fuels 2017;99:899–905. <https://doi.org/10.1007/s00202-016-0451-9>.
- Matamoros V, Arias CA, Nguyen LX, Salvadó V, Brix H. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere* 2012;88:1083–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.048>.
- Meena RAA, Yukesh Kannah R, Sindhu J, Ragavi J, Kumar G, Gunasekaran M, et al. Trends and resource recovery in biological wastewater treatment system. *Bioresour Technol Rep* 2019;7:100235. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2019.100235>.
- Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G. *Wastewater energy: treatment and reuse*. McGraw-Hill 2004:1819.
- Michael SG, Michael-Kordatou I, Nahim-Granados S, Polo-López MI, Rocha J, Martínez-Piernas AB, et al. Investigating the impact of UV-C/H₂O₂ and sunlight/H₂O₂ on the removal of antibiotics, antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2020;388:124383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124383>.
- Mofijur M, Hasan MM, Ahmed SF, Djavanroodi F, Fattah IMR, Silitonga AS, et al. Advances in identifying and managing emerging contaminants in aquatic ecosystems: Analytical approaches, toxicity assessment, transformation pathways, environmental fate, and remediation strategies. *Environmental Pollution* 2024;341:122889. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2023.122889>.
- Moldovan Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere* 2006;64:1808–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.003>.
- Molina-Moreno V, Leyva-Díaz JC, Llorens-Montes FJ, Cortés-García FJ. Design of Indicators of Circular Economy as Instruments for the Evaluation of Sustainability

- and Efficiency in Wastewater from Pig Farming Industry. *Water* 2017, Vol 9, Page 653 2017;9:653. <https://doi.org/10.3390/W9090653>.
- Molina-Sánchez E, Leyva-Díaz JC, Cortés-García FJ, Molina-Moreno V. Proposal of Sustainability Indicators for the Waste Management from the Paper Industry within the Circular Economy Model. *Water* 2018, Vol 10, Page 1014 2018;10:1014. <https://doi.org/10.3390/W10081014>.
- Momani F Al. Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Sep Purif Technol* 2007;57:85–93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.008>.
- Monteoliva-García Antonio, Leyva-Díaz JC, López-López C, Poyatos JM, del Mar Muñío M, Martín-Pascual J. Heterotrophic Kinetic Study and Nitrogen Removal of a Membrane Bioreactor System Treating Real Urban Wastewater under a Pharmaceutical Compounds Shock: Effect of the Operative Variables. *Water (Basel)* 2019;11:1785. <https://doi.org/10.3390/w11091785>.
- Monteoliva-García A, Martín-Pascual J, Muñío M, Poyatos J. Removal of carbamazepine, ciprofloxacin and ibuprofen in real urban wastewater by using light-driven advanced oxidation processes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2019a;16:6005–18. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02365-9>.
- Monteoliva-García A, Martín-Pascual J, Muñío MM, Poyatos JM. Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor – Advanced oxidation process combined treatment. *Science of the Total Environment* 2020;708:135104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135104>.
- Monteoliva-García A, Martín-Pascual JJ, Muñío MM, Poyatos JM. Removal of a Pharmaceutical Mix from Urban Wastewater Coupling Membrane Bioreactor with

- Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Engineering* 2019b;145. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001571](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001571).
- Moya-Llamas MJ, Pacazocchi MG, Trapote A. Respiriometric tests in a combined UASB-MBR system treating wastewater containing emerging contaminants at different OLRs and temperatures: Biokinetic analysis. *J Environ Manage* 2023;345:118643. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2023.118643>.
- Naidu R, Jit J, Kennedy B, Arias V. Emerging contaminant uncertainties and policy: The chicken or the egg conundrum. *Chemosphere* 2016;154:385–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.110>.
- Nguyen MD, Thomas M, Surapaneni A, Moon EM, Milne NA. Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy. *Environ Technol Innov* 2022;28:102651. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102651>.
- NORMAN. NORMAN, Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances 2023.
- Omoike A, Wacker T, Navidonski M. Biodegradation of bisphenol A by *Heliscus lugdunensis*, a naturally occurring hyphomycete in freshwater environments. *Chemosphere* 2013;91:1643–7. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.12.045>.
- Ouarda Y, Tiwari B, Azaïs A, Vaudreuil MA, Ndiaye SD, Drogui P, et al. Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. *Chemosphere* 2018;193:160–9. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.11.010>.
- Palma P, Fialho S, Lima A, Novais MH, Costa MJ, Montemurro N, et al. Pharmaceuticals in a Mediterranean Basin: The influence of temporal and hydrological patterns in environmental risk assessment. *Science of The Total*

- Environment 2020;709:136205.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136205>.
- Pei S, Teng J, Ren N, You S. Low-Temperature Removal of Refractory Organic Pollutants by Electrochemical Oxidation: Role of Interfacial Joule Heating Effect. *Environ Sci Technol* 2020;54:4573–82.
https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B05929/ASSET/IMAGES/LARGE/ES9B05929_0006.JPEG.
- Peralta-Hernández JM, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez LA. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments* 2008;76:656–62.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.001>.
- Ping Q, Lu X, Li Y, Mannina G. Effect of complexing agents on phosphorus release from chemical-enhanced phosphorus removal sludge during anaerobic fermentation. *Bioresour Technol* 2020;301:122745.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122745>.
- Ping Q, Zhang Z, Ma L, Yan T, Wang L, Li Y. The prevalence and removal of antibiotic resistance genes in full-scale wastewater treatment plants: Bacterial host, influencing factors and correlation with nitrogen metabolic pathway. *Science of The Total Environment* 2022;827:154154.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.154154>.
- Poyatos J, Poyatos J, Muñio M, Muñio M, Almecija M, Almecija M, et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollut* 2010;205:187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>.
- Preisner M, Neverova-Dziopak E, Kowalewski Z. Analysis of eutrophication potential of municipal wastewater. *Water Science and Technology* 2020;81:1994–2003.
<https://doi.org/10.2166/WST.2020.254>.

- Quintana JB, Weiss S, Reemtsma T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Res* 2005;39:2654–64. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.04.068>.
- Qyyum A, D'adamo I, Sassanelli C. Biomethane Community: A Research Agenda towards Sustainability 2022. <https://doi.org/10.3390/su14084735>.
- Rajesh Banu J, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Bhosale RR, Kumar G. Industrial wastewater to biohydrogen: Possibilities towards successful biorefinery route. *Bioresour Technol* 2020;298:122378. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122378>.
- Raschitor A, Llanos J, Rodrigo MA, Cañizares P. Combined electrochemical processes for the efficient degradation of non-polar organochlorine pesticides. *J Environ Manage* 2019;248:109289. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109289>.
- Rios-Miguel AB, Jetten MSM, Welte CU. Effect of concentration and hydraulic reaction time on the removal of pharmaceutical compounds in a membrane bioreactor inoculated with activated sludge. *Microb Biotechnol* 2021;14:1707–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1751-7915.13837>.
- Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 2013;93:1268–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.
- Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, Mezcua M, Hernando MD, Letón P, et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Res* 2008;42:3719–28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.008>.

- Rosenfeldt EJ, Chen PJ, Kullman S, Linden KG. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of The Total Environment* 2007;377:105–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.096>.
- Rozas O, Vidal C, Baeza C, Jardim WF, Rossner A, Mansilla HD. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment. *Water Res* 2016;98:109–18. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.069>.
- Salguero-Puerta L, Leyva-Díaz JC, Cortés-García FJ, Molina-Moreno V. Sustainability Indicators Concerning Waste Management for Implementation of the Circular Economy Model on the University of Lome (Togo) Campus. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019, Vol 16, Page 2234 2019;16:2234. <https://doi.org/10.3390/IJERPH16122234>.
- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63:269–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>.
- Shemer H, Narkis N. Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation. *Water Res* 2005;39:2704–10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.043>.
- Sikosana MKLN, Randall DG, von Blottnitz H. A technological and economic exploration of phosphate recovery from centralised sewage treatment in a transitioning economy context. *Water SA* 2017;43:343–53. <https://doi.org/10.4314/WSA.V43I2.17>.
- da Silva BF, Jelic A, López-Serna R, Mozeto AA, Petrovic M, Barceló D. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere* 2011;85:1331–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.051>.

- Sol D, Menéndez-Manjón A, Arias-García P, Laca Amanda, Laca Adriana, Rancaño A, et al. Occurrence of Selected Emerging Contaminants in Southern Europe WWTPs: Comparison of Simulations and Real Data. *Processes* 2022;10:2491. <https://doi.org/10.3390/PR10122491/S1>.
- Solera del Río R, Álvarez Gallego CJ, Aymerich Soler E, Bedmar Gómez EJ, Carballa Arcos M, Castrillón Pelaez L, et al. De residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. Aspectos biológicos de la digestión anaeróbica. vol. II. Red Española de Compostaje; 2014.
- Stasinakis AS, Petalas A V., Mamais D, Thomaidis NS. Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresour Technol* 2008;99:3458–67. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.08.002>.
- Taheran M, Brar SK, Verma M, Surampalli RY, Zhang TC, Valero JR. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of The Total Environment* 2016;547:60–77. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.12.139>.
- Takayanagi S, Tokunaga T, Liu X, Okada H, Matsushima A, Shimohigashi Y. Endocrine disruptor bisphenol A strongly binds to human estrogen-related receptor γ (ERR γ) with high constitutive activity. *Toxicol Lett* 2006;167:95–105. <https://doi.org/10.1016/J.TOXLET.2006.08.012>.
- Talwar S, Sangal VK, Verma A. Feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater. *J Photochem Photobiol A Chem* 2018;353:263–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.013>.
- Tambosi JL, de Sena RF, Favier M, Gebhardt W, José HJ, Schröder HF, et al. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying

- submerged membranes. *Desalination* 2010;261:148–56.
<https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.05.014>.
- Tanaka K, Abe K, Hisanaga T. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. *J Photochem Photobiol A Chem* 1996;101:85–7.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04393-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04393-6).
- Tayo LL, Caparanga AR, Doma BT, Liao C-H. A Review on the Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) using Advanced Oxidation Processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 2018;21:196–214.
<https://doi.org/10.26802/jaots.2017.0079>.
- Teodosiu C, Gilca A-F, Barjoveanu G, Fiore S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J Clean Prod* 2018;197:1210–21.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
- Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch H-J, Haist-Gulde B, et al. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ Sci Technol* 2002;36:3855–63. <https://doi.org/10.1021/es015757k>.
- Toński M, Dołżonek J, Stepnowski P, Białk-Bielińska A. Hydrolytic stability of selected pharmaceuticals and their transformation products. *Chemosphere* 2019;236:124236. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.06.206>.
- Torre JAC, LEHMANN AH, GONZÁLEZ C, CARMONA EM, MUÑOZ AH. Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Cátedra de Ingeniería Sanidad y Ambiente de La ETS Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid 2006.
- Tran NH, Reinhard M, Gin KYH. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res* 2018;133:182–207.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.12.029>.

- Vardanyan RS, Hruby VJ. Antibiotics. *Synthesis of Essential Drugs* 2006:425–98. <https://doi.org/10.1016/B978-044452166-8/50032-7>.
- Verlicchi P, Grillini V, Lacasa E, Archer E, Krzeminski P, Gomes AI, et al. Selection of indicator contaminants of emerging concern when reusing reclaimed water for irrigation — A proposed methodology. *Science of The Total Environment* 2023;873:162359. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.162359>.
- Vieira Y, Pereira HA, Leichtweis J, Mistura CM, Foletto EL, Oliveira LFS, et al. Effective treatment of hospital wastewater with high-concentration diclofenac and ibuprofen using a promising technology based on degradation reaction catalyzed by Fe₀ under microwave irradiation. *Science of The Total Environment* 2021;783:146991. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146991>.
- Vilimanovic D, Andaluri G, Hannah R, Suri R, MacGillivray AR. Occurrence and aquatic toxicity of contaminants of emerging concern (CECs) in tributaries of an urbanized section of the Delaware River Watershed. *AIMS Environ Sci* 2020;7:302–19. <https://doi.org/10.3934/environsci.2020019>.
- Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW, Costanzo SD. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment* 2009;407:2711–23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>.
- Witte B De, Dewulf J, Demeestere K, Langenhove H Van. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater* 2009;161:701–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.021>.
- Wu S, Zhao X, Li Y, Zhao C, Du Q, Sun J, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal* 2013;230:389–95. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.06.072>.
- Wunder DB, Tan DT, LaPara TM, Hozalski RM. The effects of antibiotic cocktails at environmentally relevant concentrations on the community composition and

- acetate biodegradation kinetics of bacterial biofilms. *Chemosphere* 2013;90:2261–6. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.10.031>.
- Xu H, Deng Y, Li M, Zhang K, Zou J, Yang Y, et al. Removal of tetracycline in nitrification membrane bioreactors with different ammonia loading rates: Performance, metabolic pathway, and key contributors. *Environmental Pollution* 2023;332:121922. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2023.121922>.
- Xu W, Zhang G, Zou S, Li X, Liu Y. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution* 2007;145:672–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.038>.
- Xue T, Yu KC, Guan J, Huang X, Wen XH, Miao XN, et al. Determination of kinetic parameters of activated sludge in an MBR wastewater treatment plant. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 2011;32:1027–33.
- Yan P, Qin RC, Guo JS, Yu Q, Li Z, Chen YP, et al. Net-zero-energy model for sustainable wastewater treatment. *Environ Sci Technol* 2017;51:1017–23. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B04735/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2016-04735F_0006.JPEG.
- Yang W, Cicek N, Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J Memb Sci* 2006;270:201–11. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2005.07.010>.
- Yang Y, Lu X, Jiang J, Ma J, Liu G, Cao Y, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. *Water Res* 2017;118:196–207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.054>.
- Yu C, Lan S, Cheng S, Zeng L, Zhu M. Ba substituted SrTiO₃ induced lattice deformation for enhanced piezocatalytic removal of carbamazepine from water.

- J Hazard Mater 2022;424:127440.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127440>.
- Yuan F, Hu C, Hu X, Wei D, Chen Y, Qu J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater* 2011;185:1256–63.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.040>.
- Yuan X, Li S, Hu J, Yu M, Li Y, Wang Z. Experiments and numerical simulation on the degradation processes of carbamazepine and triclosan in surface water: A case study for the Shahe Stream, South China. *Science of The Total Environment* 2019;655:1125–38. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.290>.
- Zaragüeta M, Acebes P. Controlling Eutrophication in A Mediterranean Shallow Reservoir by Phosphorus Loading Reduction: The Need for an Integrated Management Approach. *Environ Manage* 2017;59:635–51.
<https://doi.org/10.1007/S00267-016-0815-Y>.
- Zhang J, Liu L, Si Y, Zhang S, Yu J, Ding B. Charged membranes based on spider silk-inspired nanofibers for comprehensive and continuous purification of wastewater. *Nanotechnology* 2021a;32:495704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac2243>.
- Zhang J, Song J, Liu L, Zhang P, Si Y, Zhang S, et al. Electroconductive nanofibrous membranes with nanosheet-based microsphere-threaded heterostructures enabling oily wastewater remediation + 2021b.
<https://doi.org/10.1039/d1ta03195c>.
- Zhang L, De Vrieze J, Hendrickx TLG, Wei W, Temmink H, Rijnaarts H, et al. Anaerobic treatment of raw domestic wastewater in a UASB-digester at 10 °C and microbial community dynamics. *Chemical Engineering Journal* 2018;334:2088–97.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.11.073>.

- Zhang Y, Geißen SU, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 2008;73:1151–61. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.07.086>.
- Zhang Y, Song C, Ji L, Liu Y, Xiao J, Cao X, et al. Cause and effect of N/P ratio decline with eutrophication aggravation in shallow lakes. *Science of The Total Environment* 2018;627:1294–302. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.01.327>.
- Zhou S, Di Paolo C, Wu X, Shao Y, Seiler TB, Hollert H. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environ Int* 2019;128:1–10. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.04.034>.