



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

---

Tratamiento de aguas residuales mediante  
electrocoagulación acoplada a un MBR para  
minimizar el ensuciamiento de la membrana y  
obtener efluentes de alta calidad

---

**Lyvia Mendes Predolin**

**Tesis presentada para aspirar al Grado de  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE**

**Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales**

**Doctorado en Agua y Desarrollo Sostenible**

**Dirigida por:**

**Dr. Daniel Prats Rico**

**Dr. Arturo Trapote Jaume**

**2019**



Los Doctores, D. Daniel Prats y D. Arturo Trapote directores de esta tesis,

Informan:

Que la presente investigación titulada “Tratamiento de aguas residuales mediante electrocoagulación acoplada a un MBR para minimizar el ensuciamiento de la membrana y obtener efluentes de alta calidad”, se ha realizado en el Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante, bajo su dirección, por la MSc. Lyvia Mendes Predolin y que reúne las condiciones de calidad y rigor científico para que pueda ser presentada y defendida ante la comisión nombrada al tal efecto.

Y para que así conste en el inicio de los trámites de su presentación, emitimos el informe favorable.

Alicante, a 07 de enero de 2019.

Fdo: Daniel Prats Rico

Fdo: Arturo Trapote Jaume



*A la memoria de tres magníficas mujeres que formaron parte de mi vida:*

*Clementina Rocha Mendes*

*Hilda da Silva Predolin*

*Enriqueta Pastor Anton*



*“El agua es la fuerza motriz de toda la naturaleza”*

Leonardo da Vinci



## AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas e instituciones que de una forma directa o indirecta han contribuido a la realización de esta tesis, y a todas ellas quiero expresarles mi agradecimiento.

Quería empezar agradeciendo el Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales (IUACA) de la Universidad de Alicante por el apoyo recibido y por permitirme desarrollar esta tesis en el marco de los Proyectos CTM2016-76910-R: “Eliminación de contaminantes emergentes mediante procesos anaerobios y en serie y tratamientos complementarios: Sistema combinado UASB + SMEBR + O<sub>3</sub>/AC” del Ministerio de Economía y Competitividad de España; y REDCONTROL115Y: “Estudio de optimización energética de la tecnología de membranas (MBR) para la depuración y reutilización de aguas residuales urbanas” de Red Control, S.L.

Agradezco a mis directores de tesis Dr. Daniel Prats Rico y Dr. Arturo Trapote Jaume por su dedicación y competencia en el desarrollo de esta tesis.

Este trabajo no hubiese sido posible sin la colaboración de ESAMUR y EPSAR, ambas entidades de saneamiento nos han permitido utilizar sus espacios para la instalación de la planta piloto. Mi más sincero agradecimiento a todo el personal de las empresas explotadoras Red Control S.L y AMAEM S.A. de las EDARs de Santomera-Murcia y Monte Orgegia-Alicante, respectivamente, especialmente a Jorge Morales, Víctor López, J. Ricardo Segura, José Antonio Peñalver, Carlos Benito, Carmen Moreno y Vasile Dzitac por todo el apoyo y disposición a ayudarme durante la fase experimental.

A todos mis compañeros del IUACA: a Edgardo por estar siempre conmigo y porque nunca midió esfuerzos para ayudarme. A María José por haber ideado este proyecto y por su profesionalidad para ayudarme técnicamente. A María de los Ángeles por su disposición a enseñarme analíticas. A Karen, Cristina, Edmond y Chloe por ayudarme durante los experimentos. A Claudio y Patricia por ayudarme en todo aquello que he necesitado. Gracias por compartir conmigo los buenos y no tan buenos momentos con alegría e ilusión durante todos estos años.

A todos los profesionales del área de aguas que cruzaron mi camino a lo largo de los últimos catorce años, por compartir conmigo sus conocimientos y hacerme crecer profesionalmente. Muchas gracias.

A mis amigos, a los de siempre, y a los que he ido encontrando en el camino. Porque todos ellos me han hecho olvidar por un momento todas mis preocupaciones para disfrutar de su compañía y su cariño. A todos ellos, muchísimas gracias.

A toda mi familia: a mis padres Vera y Cezar, mis hermanos Tico y Thaís, todos mis tíos, primos, sobrinos, cuñados, que, durante todo este período, lejos de mi Brasil, me apoyaron y alentaron. A mis hermanitos españoles Susy, Clara y José por acogerme y hacer que mis días de este proceso fuesen más felices. A mi familia española Loli, Juan y Alicia por hacerme sentir parte de la familia y siempre darme ánimos. A mis abuelas Tininha, Hilda y Enriqueta que, aunque no estén, las he sentido siempre cerca. Muchas gracias, os quiero muchísimo.

A Juan, mi amigo y mi amor, por estar ahí siempre, por animarme en los malos momentos, y por compartir y hacer aún mejores los buenos. Porque tu más que nadie has vivido el progreso de esta tesis. Muchísimas gracias.

A Juliana, por abrigar mi ser, por hacerme creer en mi potencial y por cada una de sus palabras que me guiaron a lo largo del camino. Muchas gracias.

Y gracias a Dios por haber puesto en mi camino todas estas personas, por siempre darme fuerzas y por no dejarme decaer cuando pensé que no podría seguir. Gracias a la vida por este nuevo triunfo.

## RESUMEN

La demanda mundial de agua ha ido aumentando y seguirá creciendo de manera significativa en los próximos años en función del aumento de la población, del desarrollo económico y los cambios en los patrones de consumo, entre otros factores. Los niveles extremadamente bajos de tratamiento de las aguas residuales en los países con ingresos medios-altos y medios-bajos, y la reducción del agua disponible muestran la imperiosa necesidad de realizar mejoras tecnológicas para contar con opciones seguras para la reutilización del agua.

La composición de las aguas residuales municipales puede variar notoriamente, debido a la gran diversidad de contaminantes liberados por las distintas fuentes domésticas, industriales, comerciales e institucionales. Los hábitos de consumo de la sociedad actual generan una serie de contaminantes en el agua residual que anteriormente no eran conocidos y/o no detectados. Estos microcontaminantes (MCs) se introducen a diario en el medio ambiente en muy bajas concentraciones, principalmente a través de los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) actuales. El constante aumento en el uso de MCs requiere tecnologías de tratamiento más eficientes para lograr su reducción o eliminación en las aguas residuales.

En las grandes y medianas aglomeraciones urbanas el procedimiento más habitual para el tratamiento de los vertidos líquidos es el de lodos activados, en sus distintas modalidades, que desde sus primeras aplicaciones a principios del siglo XX se ha convertido en el tratamiento mundialmente más extendido. No obstante, con el objetivo de mejorar la calidad del efluente obtenido en este tratamiento convencional y promover su reutilización, en los últimos años se intensificaron las investigaciones de otras posibles tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales.

La tecnología MBR (Membrane Biological Reactor o Membrane Bioreactor) es conocida por producir efluentes de elevada calidad y eliminar eficazmente una amplia gama de MCs, incluidos algunos compuestos que son resistentes al proceso de lodos activados y otros procesos convencionales. Los MBR incluyen dos procesos principales: la unidad biológica, responsable de la degradación de la materia orgánica presente en el agua residual (biodegradación), y la unidad de filtración, encargada de llevar a cabo la separación sólido-líquido del licor mezcla.

En el campo de tratamiento de aguas residuales, los MBR son muy valorados por sus ventajas, aunque también presentan algunos inconvenientes. A pesar de los numerosos avances tecnológicos logrados a lo largo de los años, el ensuciamiento de la membrana sigue siendo uno de los mayores desafíos en la aplicación de esta tecnología. Esta desventaja se debe a múltiples causas, principalmente derivadas de las características de las membranas, de la biomasa y del afluente, así como de las condiciones de operación.

Estudios recientes reportan que para incrementar la eliminación de los contaminantes más recalcitrantes se puede combinar este proceso con otras tecnologías. Así, algunos trabajos realizados en casi su totalidad con aguas sintéticas, demuestran que la integración de procesos electroquímicos (electrocoagulación, EC) con la tecnología MBR ofrece prometedoras ventajas. La electrocoagulación es una tecnología bastante conocida y utilizada desde hace muchos años principalmente en el tratamiento de aguas residuales industriales. El proceso se lleva a cabo mediante la generación in situ de coagulantes debido a la aplicación de una corriente eléctrica que provoca la oxidación electrolítica de un material anódico apropiado, comúnmente de aluminio o de hierro.

En este sentido surge un sistema innovador, el Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR) que combina las ventajas de las tecnologías MBR (tratamiento biológico y filtración de membrana) y electrocoagulación. La aplicación de la EC puede ser capaz de reducir la adhesión de sustancias en la superficie de la membrana y mejorar la eficiencia de eliminación de diversos contaminantes. Esta investigación aborda la puesta en marcha y operación de un EMBR piloto para el tratamiento de aguas residuales reales, con el objetivo general de verificar si se reduce el ensuciamiento de la membrana, en relación con un MBR sin electrocoagulación, y si se mejora de la calidad del efluente.

La planta piloto EMBR se ubicó en dos depuradoras distintas, realizándose por tanto la investigación en dos etapas, primero en la EDAR de Santomera (Murcia, España) y posteriormente en la EDAR de Monte Orgegia (Alicante, España). Se verificó de esta manera el comportamiento del EMBR con distintas características del afluente y factores estacionales. En la EDAR de Santomera, la planta piloto se alimentó con un agua residual municipal que incorpora un significativo componente industrial, mientras que en la EDAR de Monte Orgegia el agua residual urbana no tiene aporte industrial. La temperatura varió entre 12 y 30°C, el pH entre 6,7 y 8,0 y la conductividad entre 1.500 y 4.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

En las dos etapas de la investigación se evaluó el impacto de la densidad de corriente (DC) aplicada sobre la calidad del efluente, las propiedades del lodo y el ensuciamiento de la membrana, y los resultados fueron comparados con el sistema MBR convencional. Para analizar la calidad del efluente se verificó el grado de reducción de materia orgánica (DQO), nutrientes (nitrógeno total, amonio, fósforo total) y de un total de 22 microcontaminantes (9 fármacos, 4 parabenos, 3 hormonas, 2 surfactantes, 1 plastificante, 1 producto de higiene personal y 2 pesticidas). Respecto a las propiedades del lodo, se analizaron los parámetros biocinéticos, los bioindicadores, los sólidos suspendidos (MLSS), la viscosidad, el índice volumétrico (IVF), la morfología flocular y las sustancias poliméricas extracelulares (EPS). Para la medición del ensuciamiento de la membrana se verificó la evolución de la presión transmembrana (PTM). Los resultados obtenidos en cada fase fueron contrastados mediante análisis estadístico.

En relación a la mejora de calidad del efluente, los resultados demostraron que el sistema EMBR incrementó su calidad, principalmente respecto a la eliminación de fósforo, y los contaminantes carbamazepina, claritromicina y diclofenaco.

En relación a la eficiencia en la reducción del ensuciamiento de la membrana, el sistema EMBR presentó un impacto positivo en las propiedades del lodo y consecuentemente en el ensuciamiento de la membrana. El índice volumétrico de fango (IVF), la viscosidad y las fracciones de proteínas y carbohidratos de las EPS solubles presentaron reducciones significativas respecto al MBR. Por su parte, se logró disminuir la PTM hasta un 73%, con una DC de 5 A/m<sup>2</sup> lo que nos indica que con un bajo consumo energético (0,16 kWh/m<sup>3</sup>) es posible lograr una buena sinergia entre las tecnologías MBR y la electrocoagulación.



## **ABSTRACT**

The world water demand has been increasing in recent years and it will continue to happen in a significant way depending on the increase in population, economic development and changes in consumption patterns, among other factors. The extremely low levels of treatment of wastewater in countries with medium-high and medium-low incomes, and the reduction of available water, show the urgent need to make technological improvements to have safe options for water reuse.

The composition of municipal wastewater can vary widely, due to the great diversity of pollutants released by different domestic, industrial, commercial and institutional sources. The consumption habits of today's society generate a series of pollutants in wastewater that were previously unknown and / or not detected. These microcontaminants (MCs) are introduced daily into the environment in very low concentrations, mainly through the effluents of the current sewage treatment plants (WWTPs). The constant increase in the use of MCs requires more efficient treatment technologies to achieve their reduction or elimination in wastewater.

In large and medium urban agglomerations, the most common procedure for the treatment of liquid discharges is that of activated sludge, in its different modalities, which since its first applications at the beginning of the 20th century has become the most widespread treatment worldwide. However, in order to improve the quality of the effluent obtained in this conventional treatment and promote its reuse, investigations of other possible technologies for the treatment of wastewater have intensified in recent years.

It is known that MBR (Membrane Biological Reactor) technology produce high quality effluents and efficiently remove a wide range of MCs, including some compounds that are resistant to the activated sludge process and other conventional processes. The MBRs include two main processes: the biological unit, responsible for the degradation of the organic matter present in the wastewater (biodegradation), and the filtration unit, responsible for carrying out the solid-liquid separation of the mixed liquor.

In the field of wastewater treatment, MBRs are highly valued for their advantages, although they also present some drawbacks. Despite the numerous technological advances achieved over the years, membrane fouling remains one of the greatest challenges in the application

of this technology. This disadvantage is due to the result of multiple causes, mainly derived from the characteristics of the membranes, the biomass and the influent, as well as the operating conditions.

Recent studies report that to increase the elimination of the most recalcitrant pollutants this process can be combined with other technologies. Thus, some works performed almost entirely with synthetic waters, show that the integration of electrochemical processes (electrocoagulation, EC) with MBR technology offers promising advantages. Electrocoagulation is a well-known technology that has been used for many years, mainly in the treatment of industrial wastewater. The process is carried out by the *in situ* generation of coagulants due to the application of an electric current that causes the electrolytic oxidation of an appropriate anodic material, commonly of aluminum or iron.

In this sense, an innovative system emerges, the Membrane Electro-Bioreactor (EMBR) that combines the advantages of MBR technologies (biological treatment and membrane filtration) and electrocoagulation. The application of the EC may be able to reduce the adhesion of substances on the surface of the membrane and improve the efficiency of elimination of various contaminants. This research deals with the start-up and operation of a pilot EMBR for the treatment of real wastewater, with the general objective of verifying if the fouling of the membrane is reduced, in relation to a MBR without electrocoagulation, and if it improves the effluent quality.

The EMBR pilot plant was located in two different treatment plants, thus carrying out the research in two stages, first in the WWTP of Santomera (Murcia, Spain) and later in the WWTP of Monte Orgegia (Alicante, Spain). The behavior of the EMBR with different characteristics of the influent and seasonal factors was verified in this way. In the Santomera WWTP, the pilot plant was fed with a municipal wastewater that incorporates a significant industrial component, while in the Monte Orgegia WWTP the urban wastewater has not this industrial component. The temperature varied between 12 and 30 °C, the pH between 6.7 and 8.0 and the conductivity between 1,500 and 4,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

In the two stages of the investigation, the impact of the current density (DC) applied on the quality of the effluent, the properties of the sludge and the fouling of the membrane was evaluated, and the results were compared with the conventional MBR system. To analyze the quality of the effluent, the degree of reduction of organic matter (COD), nutrients (total

nitrogen, ammonium, total phosphorus) and a total of 22 micropollutants (9 drugs, 4 parabens, 3 hormones, 2 surfactants, 1 plasticizer, 1 personal hygiene product and 2 pesticides). Regarding to the properties of the sludge, biokinetic parameters, bioindicators, suspended solids (MLSS), viscosity, volumetric index (IVF), floccular morphology and extracellular polymeric substances (EPS) were analyzed. For the measurement of membrane fouling, the evolution of transmembrane pressure (TMP) was verified. The results obtained in each phase were contrasted by statistical analysis.

In relation to the improvement of effluent quality, the results showed that the EMBR system increased its quality, mainly with respect to the elimination of phosphorus, carbamazepine, clarithromycin and diclofenac contaminants.

In relation to the efficiency in the reduction of membrane fouling, the EMBR system had a positive impact on the properties of the sludge and consequently on the fouling of the membrane. The volumetric index of sludge (IVF), the viscosity and the protein and carbohydrate fractions of the SMP showed significant reductions with respect to the MBR. On the other hand, it was possible to reduce the TMP up to 73%, with a DC of 5 A/m<sup>2</sup> which indicates that with a low energy consumption (0.16 kWh/m<sup>3</sup>) it is possible to achieve a good synergy between the MBR technologies and electrocoagulation.



# ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS .....	IX
RESUMEN .....	XI
ABSTRACT .....	XV
ÍNDICE GENERAL .....	XIX
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XXIII
ÍNDICE DE TABLAS .....	XXIX
<b>1 INTRODUCCIÓN. NECESIDADES CRECIENTES DE AGUA .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Aguas residuales urbanas .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 Origen .....	4
1.1.2 Composición.....	5
1.1.2.1 Contaminantes emergentes (CEs).....	7
<b>1.2 Tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales empleadas en esta investigación.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Biorreactores de membranas (MBR- <i>membrane bioreactor</i> ).....	14
1.2.1.1 Configuración de los MBR.....	15
1.2.1.2 Características y configuración de las membranas.....	17
1.2.1.3 Parámetros de diseño y operación .....	19
1.2.1.4 Ventajas e inconvenientes de los MBR .....	24
1.2.1.5 Ensuciamiento de las membranas.....	26
1.2.2 Electrocoagulación (EC).....	34
1.2.2.1 Fundamentos de la electrocoagulación.....	35
1.2.2.2 Principales variables del proceso.....	40
1.2.2.3 Configuración de la EC .....	44
1.2.2.4 Ventajas e inconvenientes de la EC.....	48
<b>1.3 Problemática actual sobre la presencia de microcontaminantes y su posible tratamiento .....</b>	<b>49</b>
1.3.1 Estrategias para controlar el ensuciamiento de la membrana en MBR .....	50
1.3.2 Estrategias para aumentar la eliminación de los microcontaminantes más refractarios al sistema MBR .....	52
1.3.3 Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR).....	55
<b>2 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>63</b>
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>67</b>
<b>3.1 Planificación experimental .....</b>	<b>67</b>
<b>3.2 Descripción del agua a tratar .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3 Descripción de la planta piloto .....</b>	<b>73</b>
3.3.1 Reactor.....	76

3.3.2	Módulo de membrana.....	76
3.3.3	Sistema de electrocoagulación .....	78
3.3.4	Bombas.....	79
3.3.5	Instrumentos de medida .....	80
<b>3.4</b>	<b>Métodos analíticos .....</b>	<b>81</b>
3.4.1	pH.....	81
3.4.2	Conductividad .....	81
3.4.3	Sólidos en suspensión totales en el licor mezcla (MLSS).....	82
3.4.4	Sólidos en Suspensión Volátiles en el licor mezcla (MLVSS) .....	82
3.4.5	Viscosidad .....	83
3.4.6	Sedimentabilidad (V30) e Índice Volumétrico del Fango (IVF) .....	84
3.4.7	Filtrabilidad .....	84
3.4.8	Demanda química de oxígeno, fósforo total, nitrógeno total, amonio, nitrato, nitrito	85
3.4.9	Actividad respirométrica .....	87
3.4.9.1	Determinación de la tasa de consumo específico de oxígeno .....	88
3.4.9.2	Determinación del coeficiente de crecimiento heterótrofo .....	90
3.4.10	Determinación de sustancias poliméricas extracelulares (EPS).....	92
3.4.10.1	Extracción de EPS solubles y EPS enlazadas .....	93
3.4.10.2	Determinación de la concentración de carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos presentes en cada una de las fases separadas.....	94
3.4.11	Microcontaminantes .....	96
<b>3.5</b>	<b>Puesta en marcha de la planta piloto EMBR.....</b>	<b>103</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>107</b>
<b>4.1</b>	<b>Principales características operacionales.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2</b>	<b>Efecto de la densidad de corriente en la calidad del efluente.....</b>	<b>111</b>
4.2.1	Eliminación de materia orgánica.....	111
4.2.2	Reducción de fósforo total .....	114
4.2.3	Reducción de nitrógeno total.....	116
4.2.4	Eliminación/degradación de microcontaminantes .....	120
4.2.4.1	Etapa 1: Experimentación en la EDAR de Santomera.....	120
4.2.4.2	Etapa 2: Experimentación en la EDAR de Monte Orgegia.....	125
4.2.4.3	Comentarios generales sobre la eliminación/degradación de los MCs en las dos etapas de operación.....	134
4.2.5	Análisis estadístico del efecto de la electrocoagulación en la calidad del efluente.....	136
<b>4.3</b>	<b>Efecto de la densidad de corriente en las propiedades del lodo .....</b>	<b>139</b>
4.3.1	Parámetros biocinéticos y bioindicadores .....	139
4.3.1.1	Parámetros biocinéticos del licor mezcla .....	139

---

4.3.1.2	Bioindicadores .....	141
4.3.2	Evolución de la concentración de MLSS, IVF y cambios en la morfología flocular.....	144
4.3.3	Comportamiento de la viscosidad.....	149
4.3.4	Comportamiento de la concentración de EPS .....	151
4.3.5	Evolución de la concentración de aluminio.....	154
4.3.6	Análisis estadístico del efecto de la electrocoagulación en las propiedades del lodo.....	154
<b>4.4</b>	<b>Efecto de la densidad de corriente en el ensuciamiento de la membrana .....</b>	<b>156</b>
<b>4.5</b>	<b>Análisis estadístico del efecto de las propiedades del lodo y la DC sobre el ensuciamiento de la membrana.....</b>	<b>160</b>
<b>4.6</b>	<b>Consumo energético .....</b>	<b>163</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>169</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>169</b>
<b>5.2</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>172</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>173</b>
	<b>LISTA DE ACRÓNIMOS .....</b>	<b>195</b>
	<b>CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA .....</b>	<b>199</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución en el número de habitantes en el mundo y de la disponibilidad media de agua.....	4
Figura 1.2 Origen y flujos de las aguas residuales en entornos urbanos.....	5
Figura 1.3 Posibles vías de transporte de la cafeína en el medio ambiente.....	7
Figura 1.4 Evolución de las publicaciones sobre la presencia de microcontaminantes, MCs, en aguas residuales. Fuente: Scopus, subject article title, abstract, keywords; palabras clave: (“emerging contaminants” OR “emergent pollutants” OR “micropollutants” OR “organic microcontaminants” OR “Emerging substances”) and “wastewater”. .....	8
Figura 1.5 Biorreactores con membranas externas.....	15
Figura 1.6 Biorreactores con membranas sumergidas.....	16
Figura 1.7 Evolución de las publicaciones sobre el ensuciamiento de membranas en la operación del MBR. Fuente: Scopus, subject article title, abstract, keywords; palabras clave: ("membrane fouling" OR "fouling" AND "MBR" OR "membrane bioreactors"). .....	26
Figura 1.8 Ensuciamiento de la membrana por: (a) obstrucción de los poros (b) formación de una capa de lodo superficial.....	26
Figura 1.9 Interrelaciones entre los parámetros del MBR y el ensuciamiento de la membrana .....	28
Figura 1.10 Representación simplificada de los dos tipos de EPS.....	30
Figura 1.11 Cambios en las distribuciones espaciales y temporales de compuestos de biopolímeros y células vivas/muertas en la capa de la membrana con la evolución de la PTM .....	32
Figura 1.12 Tipos de limpiezas de las membranas.....	34
Figura 1.13 Esquema de las fuerzas de interacción que actúan sobre una partícula en suspensión.....	35
Figura 1.14 Mecanismos de desestabilización de partículas por acción del coagulante generado.....	37
Figura 1.15 Diagrama de solubilidad del hidróxido de aluminio .....	39
Figura 1.16 Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación .....	39
Figura 1.17 Reactores tipo discontinuo: (a) Reactor con electrodos monopolares conectados en paralelo, (b) Reactor con electrodos monopolares conectados en serie, (c) Reactor con electrodos bipolares conectados en serie .....	45

Figura 1.18 (a) Reactor tipo filtro prensa, (b) Detalle de la celda.....	46
Figura 1.19 Reactores cilíndricos (a) Con electrodos interno y concéntricos, (b) Con cátodo rotativo .....	47
Figura 1.20 Reactores continuos con electrodos tipo tornillo.....	47
Figura 1.21 Reactor de lecho fluidizado .....	48
Figura 3.1 Esquema de las diferentes fases de operación de la planta piloto .....	71
Figura 3.2 Esquema del tratamiento de la línea de agua de la EDAR Santomera .....	72
Figura 3.3 Esquema del tratamiento de la línea de agua de la EDAR Monte Orgegia ...	72
Figura 3.4 Esquema de la planta piloto EMBR.....	74
Figura 3.5 Planta piloto EMBR.....	75
Figura 3.6 Módulo de membrana utilizada .....	77
Figura 3.7 Sistema de electrocoagulación.....	78
Figura 3.8 Bombas instaladas.....	80
Figura 3.9 Instrumentos de medida .....	81
Figura 3.10 Equipos empleados para el análisis de pH y conductividad .....	81
Figura 3.11 Equipos empleados para el análisis de MLSS y MLVSS: (de izquierda a derecha) balanza, dispositivo de filtración, estufa y mufla.....	83
Figura 3.12 Equipo utilizado para la determinación de la viscosidad.....	84
Figura 3.13 Equipos utilizados para el análisis con los kits. De izquierda a derecha: digestor y espectrofotómetro Nanocolor.....	87
Figura 3.14 Ensayo OUR .....	89
Figura 3.15 Respirómetro y ordenador utilizados en el ensayo respirométrico.....	92
Figura 3.16 Esquema resumido del proceso de determinación de EPS solubles y enlazadas .....	92
Figura 3.17 Equipos utilizados para la determinación de las EPS. De izquierda a derecha: centrífuga y espectrofotómetro.....	96
Figura 3.18 Detección del ibuprofeno.....	101
Figura 3.19 Evolución de la PTM en la puesta en marcha de la planta piloto.....	104
Figura 4.1 Evolución del pH y conductividad en el afluente, licor mezcla y efluente de la planta piloto ubicada en la EDAR de Santomera .....	108
Figura 4.2 Comportamiento del pH, conductividad y ORP en el afluente, licor mezcla y efluente en la EDAR de Orgegia.....	109

Figura 4.3 Eliminación de materia orgánica durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Santomera .....	111
Figura 4.4 Eliminación de materia orgánica durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia .....	112
Figura 4.5 Eliminación de fósforo total durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Santomera .....	114
Figura 4.6 Eliminación de fósforo total durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia.....	115
Figura 4.7 Comportamiento del nitrógeno total durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera.....	117
Figura 4.8 Comportamiento del nitrógeno total durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	118
Figura 4.9 Comportamiento del amonio durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	119
Figura 4.10 Microcontaminantes detectados en algunos muestreos en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera .....	121
Figura 4.11 Microcontaminantes detectados en todos los muestreos en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera .....	122
Figura 4.12 Eliminación de los MCs seleccionados en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera .....	123
Figura 4.13 Concentración del metilparabeno y etilparabeno en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.....	126
Figura 4.14 Concentración del propilparabeno y butilparabeno en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	126
Figura 4.15 Concentración de las hormonas en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	128
Figura 4.16 Concentración del ibuprofeno y de la cafeína en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.....	128
Figura 4.17 Concentración del diclofenaco y de la carbamazepina en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	129
Figura 4.18 Concentración de los surfactantes en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	130

Figura 4.19 Concentración del producto de higiene personal y del plastificante en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia .....	130
Figura 4.20 Eliminación de los MCs seleccionados en la EDAR de Monte Orgegia...	132
Figura 4.21 Microfauna presente durante la operación sin electrocoagulación: A- <i>Navicula sp</i> , B- <i>Chlamydomonas sp</i> , C- <i>Entosiphon sp</i> , DE-Protozoos ciliados sésiles y F- <i>Arcella sp</i> . Campo claro 40x.. .....	142
Figura 4.22 Microfauna presente durante la operación con electrocoagulación: A-Traqueidas vegetales, B- <i>Scenedesmus sp</i> , C- <i>Navicula sp</i> , D- <i>Peranema sp</i> , E- <i>Vorticella sp</i> , F- <i>Aspidisca sp</i> , G- <i>Zoothamnium sp</i> y H- <i>Rotaria sp</i> . Campo claro 40x.....	143
Figura 4.23 Comportamiento del IVF y MLSS durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera .....	144
Figura 4.24 Comportamiento del IVF y MLSS durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.....	145
Figura 4.25 Estructura flocular: A-lodo de la EDAR de Monte Orgegia (inóculo de la planta EMBR), B-licor mezcla MBR y CD-licor mezcla a DC de 15 A/m <sup>2</sup> . Campo claro 10x.....	147
Figura 4.26 Bacterias filamentosas observadas en el microscopio óptico: A- <i>Nostocoida limícola I</i> y Tipo 1702, B- <i>Nostocoida limícola I</i> y Tipos 1863 y 1702, C- <i>Nostocoida limícola I</i> y Tipo 0675, D- <i>Nostocoida limícola I</i> , E- Tipo 1702, F- Tipo 1863. Campo claro 100x.....	148
Figura 4.27 Comportamiento de la viscosidad frente a los MLSS durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.....	150
Figura 4.28 Concentración de proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos relativa a las EPS enlazadas durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia .....	151
Figura 4.29 Concentración de proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos relativa a las EPS solubles durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia .....	152
Figura 4.30 Evolución de la PTM durante la operación en la EDAR de Santomera ....	156
Figura 4.31 Evolución de la PTM durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia .....	157
Figura 4.32 Valores medios de la PTM y valores medios de proteínas y carbohidratos de las EPS solubles y de la concentración de aluminio en las 4 fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia.....	159

Figura 4.33 Evolución del consumo energético durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia ..... 164



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Fuentes de microcontaminantes en el medioambiente .....	9
Tabla 1.2 Número de países en cada grupo de las Naciones Unidas en los que se detectó de manera positiva sustancias farmacéuticas en aguas superficiales, subterráneas y/o grifos o agua potable.....	10
Tabla 1.3 Concentraciones de algunos microcontaminantes en afluentes de EDARs convencionales con procesos de lodos activados y sus respectivas eliminaciones .....	11
Tabla 1.4 Eliminaciones de algunos MCs en el sistema MBR.....	52
Tabla 1.5 Parámetros operacionales del sistema EMBR.....	56
Tabla 3.1 Parámetros y ensayos realizados .....	68
Tabla 3.2 Contaminantes emergentes seleccionados.....	69
Tabla 3.3 Datos de las EDARs .....	71
Tabla 3.4 Características del afluente EMBR .....	73
Tabla 3.5 Desglose de los elementos de la planta piloto .....	76
Tabla 3.6 Características técnicas del módulo de membrana AMM06011 .....	77
Tabla 3.7 Caracterización de DQO, PT, NT, $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , y $\text{NO}_2^-$ .....	86
Tabla 3.8 Preparación de las soluciones madres .....	98
Tabla 3.9 Masas características y tiempos de retención de cada compuesto .....	100
Tabla 3.10 Porcentajes de recuperación y límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de los compuestos.....	102
Tabla 3.11 Caracterización del lodo biológico.....	103
Tabla 4.1 Principales parámetros operacionales.....	108
Tabla 4.2 Concentración de los microcontaminantes en el efluente de la planta piloto durante la primera etapa de experimentación en la EDAR de Santomera.....	123
Tabla 4.3 Concentración de los microcontaminantes en el efluente de la planta piloto durante la segunda etapa de operación .....	132
Tabla 4.4 Análisis estadístico de los parámetros DQO, NT, PT y amonio frente a las DC aplicadas .....	137
Tabla 4.5 Análisis estadístico de los microcontaminantes frente a las DC aplicadas ..	138
Tabla 4.6 Parámetros biocinéticos obtenidos durante la etapa 2.....	140
Tabla 4.7 Análisis estadístico de las propiedades del lodo frente a las DC aplicadas .	155

Tabla 4.8 Correlaciones entre las propiedades del lodo, la densidad de corriente y la presión transmembrana ..... 161

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN









# 1 Introducción. Necesidades crecientes de agua

A mediados de 2017 la población mundial alcanzó casi 7,6 mil millones y se espera que llegue a 8,6 mil millones en 2030, 9,8 mil millones en 2050 y 11,2 mil millones en 2100 (United Nations 2017). Con las cifras de población estimadas para 2050, harían falta casi 3 planetas Tierra para proporcionar los recursos naturales necesarios para mantener los modos de vida actuales (Melgarejo 2018).

En función del aumento de la población, del desarrollo económico y los cambios en los patrones de consumo, entre otros factores, la demanda mundial de agua ha ido aumentando a un ritmo del 1% anual aproximadamente y seguirá creciendo de manera significativa en las dos próximas décadas. La demanda industrial y doméstica de agua aumentará mucho más rápidamente que la demanda agrícola, aunque el sector agrícola seguirá siendo el principal consumidor de agua en el mundo. La gran mayoría de la creciente demanda de agua se producirá en países con economías emergentes o en desarrollo (WWAP 2018).

La demanda mundial de agua contemporánea se ha estimado en alrededor de 4.600 km<sup>3</sup>/año y se prevé que aumente entre un 20% y un 30%, es decir, que alcance entre 5.500 y 6.000 km<sup>3</sup>/año para el 2050 (Burek et al. 2016).

A medida que crece la demanda global de agua, el volumen de aguas residuales generadas aumenta y también su nivel de contaminación. En promedio, los países con altos ingresos económicos tratan hasta un 70% de las aguas residuales municipales e industriales que generan. Esta capacidad disminuye a un 38% en los países con ingresos medios-altos y a un 28% en los países con ingresos medios-bajos. En los países con ingresos bajos solo el 8% de las aguas residuales industriales y municipales se someten a algún tipo de tratamiento (Sato et al. 2013). Estas estimaciones sustentan la aproximación que se cita comúnmente que, en el mundo, más del 80% de las aguas residuales industriales y municipales son vertidas al medio ambiente sin ningún tratamiento previo, lo que resulta en un deterioro creciente de la calidad general del agua con impactos perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas (WWAP 2017).

Los niveles extremadamente bajos de tratamiento de las aguas residuales y la reducción del agua disponible muestran la imperiosa necesidad de realizar mejoras tecnológicas y de contar con opciones seguras para la reutilización del agua (Figura 1.1).

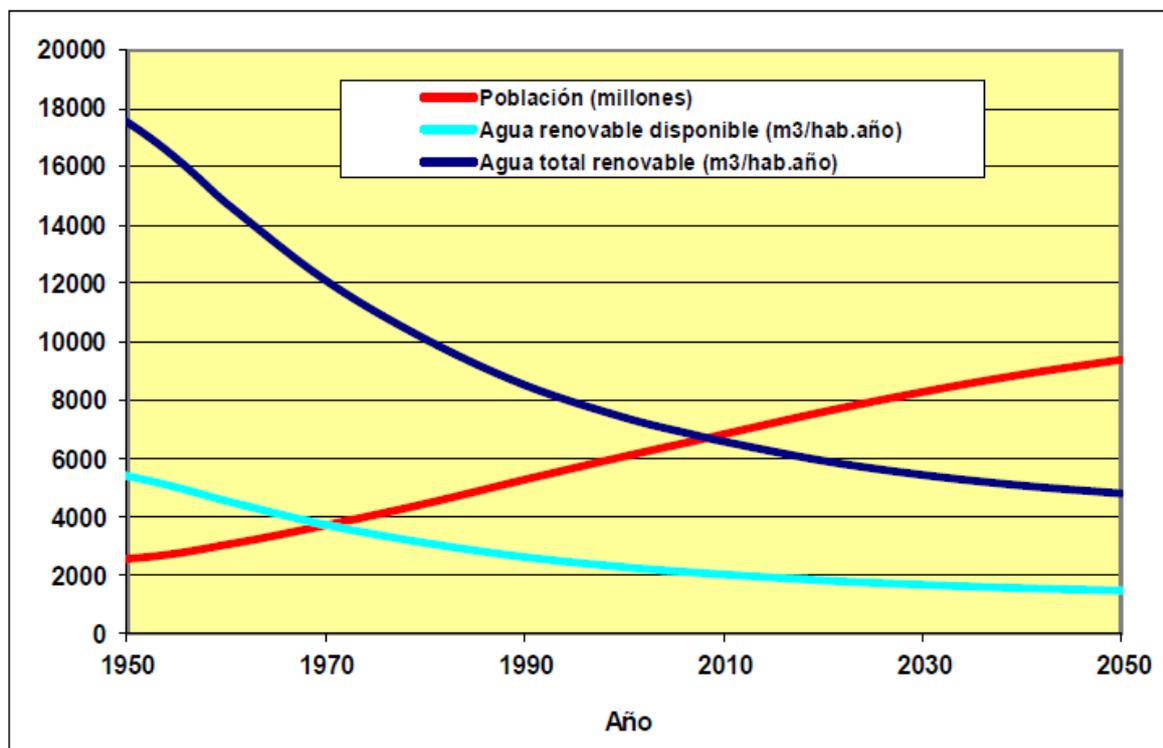


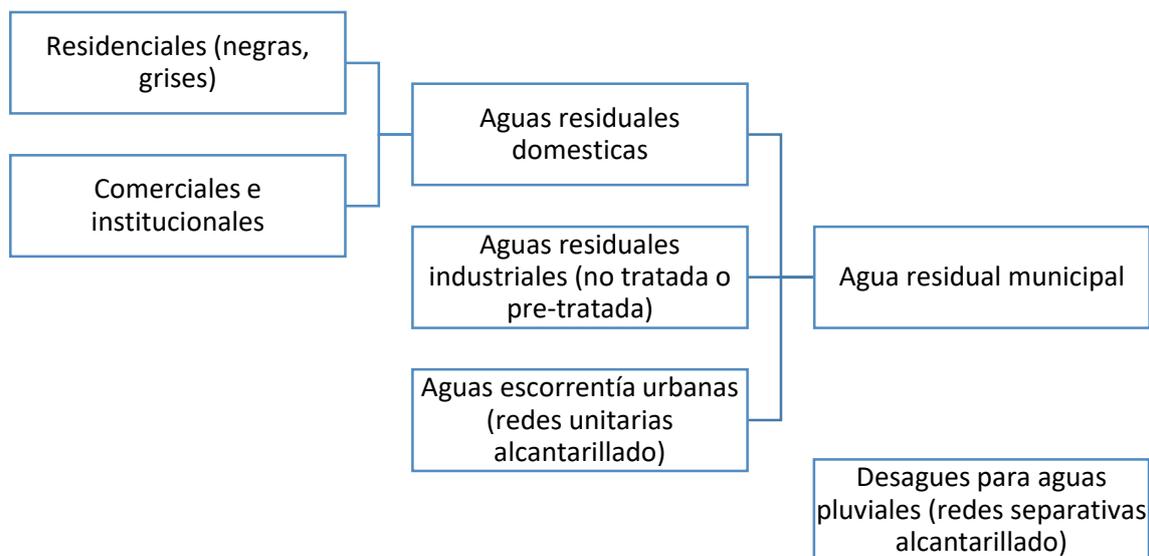
Figura 1.1 Evolución en el número de habitantes en el mundo y de la disponibilidad media de agua (Prats 2015)

En este sentido, la Comisión Europea, dentro de su Plan de Acción para una economía circular, ha incluido el papel de la “reutilización de las aguas residuales tratadas en condiciones seguras y rentables” como una medida para aumentar los recursos hídricos y reducir la presión sobre estos recursos actualmente sobreexplotados.

## 1.1 Aguas residuales urbanas

### 1.1.1 Origen

La generación de aguas residuales, urbanas e industriales, es una consecuencia inevitable de las actividades humanas. Las fuentes fundamentales de aguas residuales municipales son: aguas domésticas, aguas residuales industriales y escorrentías, como se muestra en la Figura 1.2.



**Figura 1.2 Origen y flujos de las aguas residuales en entornos urbanos (Helmer et al. 1997)**

Dentro de las aguas residuales domésticas, las aguas grises, tales como la lavandería, el lavado de platos y la ducha, representan el 50-80% de las aguas residuales residenciales. Las aguas negras son provenientes del inodoro y contienen todos los patógenos de las heces y todos los nutrientes de la orina. Las aguas residuales industriales son resultantes de actividades industriales que descargan sus vertidos a la red de alcantarillado municipal y presentan una composición muy variable dependiendo del tipo de industria. Las aguas de escorrentía pluvial se incorporan a la mayoría de los sistemas de alcantarillados unitarios, donde las aguas de lluvia son recogidas por el mismo sistema de alcantarillado que se emplea para la recogida y conducción de las aguas residuales domésticas e industriales. Las aguas de lluvia se ven afectadas por la contaminación atmosférica y por los arrastres de la suciedad depositada en vías, tejados, etc. Se caracterizan por grandes aportaciones intermitentes de caudal y por una importante contaminación en los primeros 15-30 minutos del inicio de las lluvias (por el Agua 2008).

### 1.1.2 Composición

Los contaminantes en las aguas residuales son una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Normalmente no es ni práctico ni posible obtener un análisis completo de la mayoría de las aguas residuales (Ramalho 1990).

La Ley de Aguas de 1985 define la contaminación del agua como “La acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o introducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”.

Los principales contaminantes que aparecen en las aguas residuales municipales según Metcalf & Eddy (1991) son:

- **Objetos gruesos:** trozos de madera, trapos, plásticos, etc., que son arrojados a la red de alcantarillado.
- **Arenas:** bajo esta denominación se engloban las arenas propiamente dichas, gravas y partículas más o menos grandes de origen mineral u orgánico.
- **Grasas y aceites:** sustancias que al no mezclarse con el agua permanecen en su superficie dando lugar a natas. Su procedencia puede ser tanto doméstica como industrial.
- **Sólidos en suspensión:** partículas de pequeño tamaño y de naturaleza y procedencia muy variadas.
- **Sustancias con requerimientos de oxígeno:** compuestos orgánicos e inorgánicos que se oxidan fácilmente, lo que provoca un consumo del oxígeno presente en el medio acuático al que se vierten. Puede distorsionar el equilibrio en aguas superficiales; cuando el oxígeno se agota, aparecen condiciones anaeróbicas, malos olores, mueren los peces, y se produce un desequilibrio ecológico.
- **Nutrientes (nitrógeno y fósforo):** su presencia en las aguas es debida principalmente a detergentes y fertilizantes. Igualmente, las excretas humanas aportan nitrógeno orgánico. Excesivas cantidades de nitrógeno y fósforo en aguas superficiales provocan el crecimiento desmesurado de algas (eutrofización). La muerte de estas algas además contribuye al aumento de materia orgánica.
- **Agentes patógenos:** organismos (bacterias, protozoos, helmintos y virus), presentes en mayor o menor cantidad en las aguas residuales y que pueden producir o transmitir enfermedades.
- **Microcontaminantes:** aparecen asociados a productos de cuidado personal, productos de limpieza doméstica, productos farmacéuticos, pesticidas, etc. Los compuestos orgánicos no biodegradables pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutágenos a muy bajas concentraciones (para plantas, animales o personas). Algunos pueden

bioacumularse en las cadenas tróficas (cromo VI, cadmio, plomo, pesticidas, herbicidas, o bifenilos policlorados-PCB).

Un sin número de actividades contribuyen al aporte de estas sustancias al medio ambiente, siendo los vertidos directos de las aguas residuales y efluentes proveniente de las estaciones de tratamiento las principales vías de contaminación. En la Figura 1.3 se utilizó como ejemplo la cafeína para mostrar las vías de transporte de estas sustancias al medio ambiente.

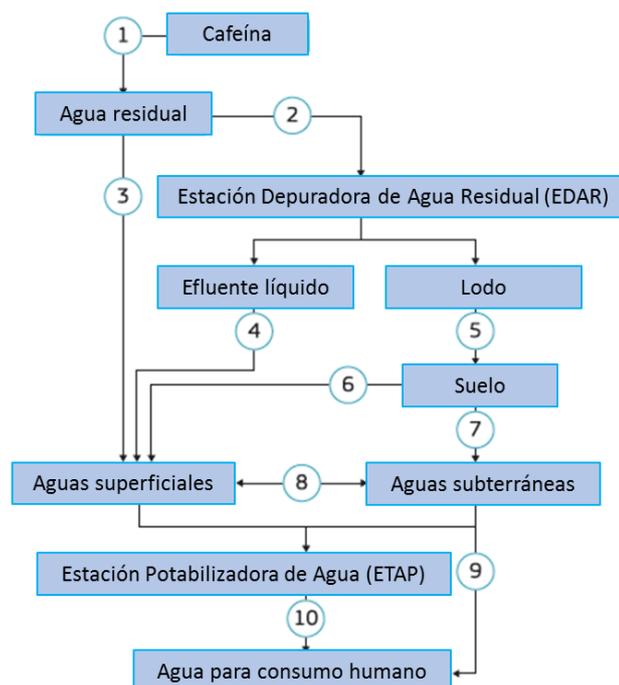


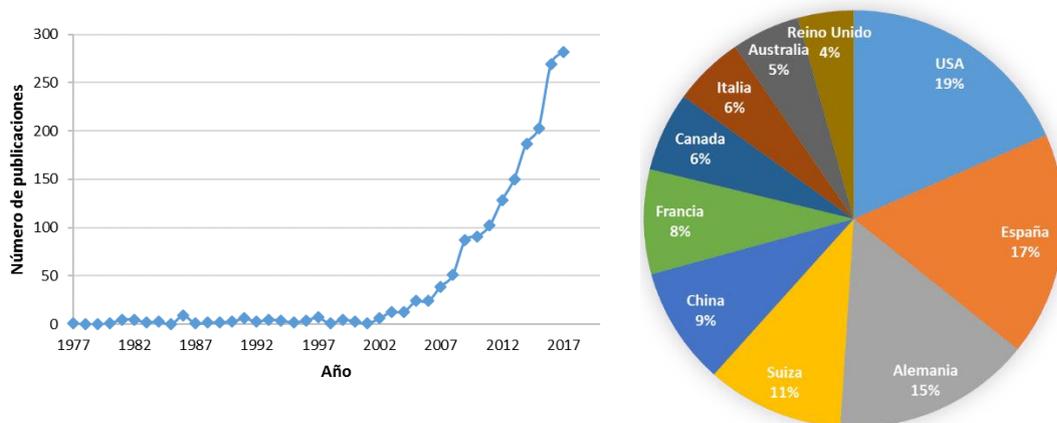
Figura 1.3 Posibles vías de transporte de la cafeína en el medio ambiente (Canela et al. 2014)

### 1.1.2.1 Contaminantes emergentes (CEs)

El punto 26 de la Directiva 2013/39/UE define los contaminantes emergentes como “Contaminantes que en la actualidad no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático en la Unión, pero que suponen un importante riesgo, lo cual exige su regulación, dependiendo de sus posibles efectos ecotoxicológicos y toxicológicos, y de sus niveles en el medio acuático”.

Los hábitos de consumo de la sociedad actual generan una serie de contaminantes en el agua residual que anteriormente no eran conocidos y/o no detectados. Actualmente, con la evolución de las técnicas analíticas se permite encontrar concentraciones muy bajas ( $\mu\text{g/L}$  o menores) de estos contaminantes, también conocidos como microcontaminantes (MCs),

reflejando el constante aumento del número de publicaciones en este tema (Figura 1.4). Cabe destacar que España ocupa el segundo lugar en el número de publicaciones sobre esta temática.



**Figura 1.4 Evolución de las publicaciones sobre la presencia de microcontaminantes, MCs, en aguas residuales. Fuente: Scopus, subject article title, abstract, keywords; palabras clave: (“emerging contaminants” OR “emergent pollutants” OR “micropollutants” OR “organic microcontaminants” OR “Emerging substances”) and “wastewater”. Fecha: 08.10.18**

La lista de MCs incluye una amplia variedad de compuestos provenientes de diferentes fuentes como se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Fuentes de microcontaminantes en el medioambiente (adaptado de Cuevas 2015 y Paniagua 2015)**

<b>Categoría</b>	<b>Sub-categoría</b>	<b>Ejemplos</b>	<b>Fuentes</b>
Productos farmacéuticos	Anti-convulsiantes, antibióticos, $\beta$ -bloqueantes, estimulantes, reguladores lipídicos, etc.	Acetaminofeno Cafeína Carbamazepina Diclofenaco Ibuprofeno Ofloxacina Trimetopim	Agua residual doméstica (excreciones), efluentes de hospitales, escorrentías de desechos animales y acuicultura
Hormonas	Estrógenos	Estrona Estradiol Etinilestradiol	Agua residual doméstica (excreciones), escorrentías de desechos animales y acuicultura.
Productos de higiene personal	Fragancias, desinfectantes, filtros solares, repelente de insectos, etc.	Parabenos Triclosan	Agua residual doméstica (de bañarse, afeitarse, etc), agua residual doméstica (excreciones), escorrentías de desechos animales y acuicultura.
Productos químicos	Retardantes de llama, sustancias plastificadoras.	Bisfenol A	Agua residual doméstica (por el lavado de materiales)
Plaguicidas	Insecticidas, herbicidas y fungicidas	Atrazina Simazina Linuron Tiabendazol	Agua residual doméstica (por limpieza inadecuada, escorrentías de jardines, césped y carreteras, así como de la actividad agrícola)
Agentes tensioactivos (Surfactantes)	Agentes tensioactivos no iónicos	Alquilfenoles	Agua residual doméstica (de bañarse, lavandería, productos de limpieza, etc) y agua residual industrial (de las descargas de las limpiezas)

Diversos grupos de sustancias también pueden ser consideradas contaminantes emergentes, como drogas ilícitas, algunos subproductos de procesos de desinfección del agua, compuestos perfluorados, siloxanos, benzotriazoles, ácidos nafténicos, percloratos, dioxinas, sucralose, además de nanomateriales, algunos microorganismos y toxinas de algas (Richardson & Ternes 2011). Norman (2016) publicó una lista de las sustancias emergentes y los contaminantes emergentes, basándose en citas de la literatura científica, y teniendo en cuenta la definición de "sustancias emergentes" y "contaminantes emergentes", encontraron un total de 1036 sustancias.

En el estudio realizado por aus der Beek et al. (2016) sobre la presencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente se reportó un total de 559 compuestos diferentes en

matrices de agua de todo el mundo, destacando una mayor detección de 16 sustancias que se describen en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2 Número de países en cada grupo de las Naciones Unidas en los que se detectó de manera positiva sustancias farmacéuticas en aguas superficiales, subterráneas y/o grifos o agua potable (aus der Beek et al. 2016).**

Fármacos	África	Asia - Pacífico	Europa del Este	América latina y Caribe	Europa occidental y otros	Global
Diclofenaco	3	8	13	3	23	50
Carbamazepina	3	6	13	2	24	48
Ibuprofeno	3	8	10	2	24	47
Sulfametoxazol	5	9	10	2	21	47
Naproxeno	2	8	10	2	23	45
Estrona	1	10	6	2	16	35
Estradiol	2	9	4	2	17	34
Etinilestradiol	1	8	3	2	17	31
Trimetoprim	2	9	3	2	13	29
Paracetamol	1	6	4	3	15	29
Ácido clofibrico	1	3	5	2	12	23
Ciprofloxacina	1	5	1	2	11	20
Ofloxacina	1	4	1	1	9	16
Estriol	1	1	2	1	10	15
Norfloxacina	1	4	1	2	7	15
Ácido Acetilsalicílico	1	4	1	2	7	15

Diclofenaco (analgésico) carbamazepina (antiepiléptico), sulfametoxazol (antibiótico), ibuprofeno y naproxeno (ambos analgésicos) son los productos farmacéuticos detectados con mayor frecuencia en muestras ambientales a nivel mundial. Otros grupos terapéuticos que se han detectado en el medio ambiente incluyen los estrógenos, como la estrona y el etinilestradiol, así como el metabolito del ácido clofibrico, un fármaco hipolipemiente (aus der Beek et al. 2016).

Según aus der Beek et al. (2016), la lista de sustancias farmacéuticas encontradas en los 5 grupos regionales está limitada por el bajo número de mediciones en África y América Latina y el Caribe. Si el número de mediciones en estas 2 regiones aumentan, se espera que el número de productos farmacéuticos detectados globalmente también aumenten. Además, reportó que hay 71 países en todo el mundo en el que se notificó al menos 1 sustancia

farmacéutica en la literatura a concentraciones superiores al límite de detección del método analítico empleado.

Estos microcontaminantes se introducen a diario en el medio ambiente en muy bajas concentraciones, principalmente a través de los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) actuales, que no están diseñadas para eliminarlos y consecuentemente muchos de estos MCs son capaces de pasar a través de los procesos de tratamiento de aguas residuales en virtud de su persistencia y/o por su introducción continua (Luo et al. 2014b, Bolong et al. 2009). Ejemplos de algunos de estos MCs se muestran en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3 Concentraciones de algunos microcontaminantes en afluentes de EDARs convencionales con procesos de lodos activados y sus respectivas eliminaciones**

Microcontaminantes	Concentración afluente ( $\mu\text{g/L}$ )	Eliminación media (%)	Referencia
Diclofenaco	3 <sup>(1)</sup> ; 0,74 <sup>(2)</sup>	0 <sup>(1)</sup> ; 1 <sup>(2)</sup>	
Ibuprofeno	41,0 <sup>(1)</sup> ; 13,51 <sup>(2)</sup>	28 <sup>(1)</sup> ; 100 <sup>(2)</sup>	
Cafeína	131,7 <sup>(1)</sup> ; 39,44 <sup>(2)</sup>	98 <sup>(1)</sup> ; 100 <sup>(2)</sup>	Canal et al. 2018
Acetaminofeno	6,1 <sup>(1)</sup>	100	
Carbamazepina	5,9 <sup>(1)</sup>	10	
Claritromicina	0,344	56,4	
Eritromicina	0,580	48,8	
Ofloxacina	0,48	64,5	
Trimetoprim	0,43	1,4	
Carbamazepina	0,73	0	Deblonde et al. 2011
Diclofenaco	1,04	34,6	
Ibuprofeno	13,48	74,2	
Cafeína	56,63	96,9	
Triclosan	0,85	76,8	
Bisfenol A	2,07	71	
Eritromicina	0,82	35,4	
Ofloxacina	10,5	75,8	
Trimetoprim	0,204	40,4	
Carbamazepina	0,156	0	Radjenovic et al. 2009
Diclofenaco	1,32	21,8	
Ibuprofeno	21,7	99,1	
Acetaminofeno	9,9	99,9	

(1) Muestras tomadas en 2010

(2) Muestras tomadas en 2011

El destino de un determinado producto farmacéutico en la EDAR es complejo y dependerá de varios parámetros como, por ejemplo, la edad del lodo, el tiempo de retención hidráulico, la temperatura, el pH, la concentración de la biomasa, la polaridad de los compuestos, biodegradabilidad, propiedades de intercambio catiónico. Durante el tratamiento de aguas residuales los compuestos farmacéuticos se pueden eliminar de la fase acuosa ya sea a través de procesos abióticos (por ejemplo, sorción, isomerización/epimerización, degradación hidrolítica) o por transformación/degradación biótica (Radjenovic et al. 2009).

Como se puede observar, los contaminantes de interés emergente están en continua evolución y aumento, y con frecuencia se detectan en concentraciones superiores a las esperadas (Sauvé & Desrosiers 2014), lo que requiere tecnologías de tratamiento más eficientes para lograr su reducción o eliminación en las aguas residuales.

Así pues, queda claro que la presencia de los contaminantes emergentes en las aguas residuales, aún en pequeñas concentraciones, preocupa cada vez más y pueden tener efectos adversos a largo plazo (WWAP 2017).

### **1.1.2.1.1 Legislación sobre los contaminantes emergentes**

La gran mayoría de los CE no se encuentra regulado y sólo algunos de ellos se incluyeron en la lista de sustancias prioritarias de la Unión Europea.

La política europea en materia medioambiental data del año 1972, donde reconocieron la necesidad de establecer una política comunitaria sobre el medio ambiente, siendo a partir del año 1975 la aprobación de diversas directivas relativas principalmente con la calidad y con la contaminación de las aguas.

El año de 2000 marca un hito importante en cuanto a legislación sobre aguas con la aprobación de la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 denominada Directiva Marco del Agua (DMA). La DMA reemplazó las Directivas 75/440/CEE, 79/869/CEE (transcurridos siete años) y las Directivas 76/464/CEE y 80/68/CEE (transcurridos trece años). La DMA estableció un nuevo régimen para la prevención y control de la contaminación química de las aguas superficiales, fijando el año 2015 como horizonte para alcanzar el buen estado ecológico de las aguas. Fijó la metodología científica a seguir para seleccionar las sustancias prioritarias en función de su

riesgo significativo para el medio acuático y adoptó la primera lista de 33 sustancias prioritarias, algunas también catalogadas como peligrosas (anexo X) debiendo ser revisada cada 4 años.

En 16 de diciembre de 2008 se aprobó la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas. Se estableció normas de calidad ambiental (NCA), de conformidad con lo dispuesto en el artículo 16 de la Directiva 2000/60/CE, para las 33 sustancias prioritarias y para otros 8 contaminantes que ya estaban regulados en la Unión. Se realizó una revisión del listado de sustancias prioritarias y sustancias peligrosas prioritarias del anexo X de la Directiva 2000/60/CE, proponiendo 11 nuevas sustancias (en su anexo III).

En agosto de 2013 se publicó la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, con la actualización del listado de sustancias prioritarias y sustancias peligrosas prioritarias del anexo X de la Directiva 2000/60/CE, tras la revisión propuesta en la Directiva 2008/105/CE, totalizando 45 sustancias prioritarias (21 peligrosas). También se revisaron las NCA de las sustancias ya existentes y se estableció normas para las identificadas recientemente. Se propuso un mecanismo para facilitar la información específica de seguimiento de gran calidad, centrado en contaminantes emergentes, además de una lista de observación de sustancias (artículo 8 ter. 1).

La legislación española transpone todos los aspectos de la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo, mediante el Real Decreto 817/2015 de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y de las normas de calidad ambiental.

## **1.2 Tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales empleadas en esta investigación**

En el tratamiento de las aguas residuales éstas se someten a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen por objeto reducir la concentración de los contaminantes y permitir el vertido de los efluentes depurados, minimizando los riesgos tanto para el medio ambiente, como para las poblaciones.

En las grandes y medianas aglomeraciones urbanas el procedimiento más habitual para el tratamiento de los vertidos líquidos se conoce como lodos activos, en sus distintas modalidades, que desde sus primeras aplicaciones a principios del siglo XX se ha convertido en el tratamiento mundialmente más extendido. No obstante, con el objetivo de mejorar la calidad del efluente obtenido en este tratamiento convencional y promover su reutilización, en los últimos años se intensificaron las investigaciones de otras posibles tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales.

En los próximos apartados se describen los aspectos básicos de las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales empleadas en esta investigación.

### **1.2.1 Biorreactores de membranas (MBR- *membrane bioreactor*)**

Inicialmente la tecnología de membrana tenía limitado su uso y solamente se empleaba como tratamiento de afino o terciario en el proceso convencional. Los factores principales que limitaron el desarrollo de la tecnología de membrana fueron el elevado coste de inversión y de operación y un inadecuado conocimiento de las ventajas potenciales de las membranas en el tratamiento de las aguas residuales. Sin embargo, con la aparición de módulos de membrana menos costosos y más efectivos junto con el endurecimiento de los requisitos de vertido, la tecnología de membrana volvió a cobrar interés (Fundación Centro Canario 2003).

El desarrollo de una nueva generación de membranas de ultrafiltración (UF) y de microfiltración (MF), más productivas y menos costosas, ha hecho que surgiera un nuevo concepto de tratamiento biológico: el biorreactor de membrana (MBR) (Trapote 2013).

Un biorreactor de membranas (MBR) es una modificación del proceso de fangos activos para el tratamiento de las aguas residuales, donde la separación del fango del agua tratada se realiza por filtración a través de un sistema de membranas, en sustitución de la decantación secundaria, obteniéndose un efluente de mayor calidad, prácticamente libre de sólidos en suspensión y microorganismos (Iglesias et al. 2014).

Los MBR están compuestos por dos partes principales, siendo la unidad biológica responsable de la degradación de la materia orgánica presente en el agua residual (biodegradación) y la unidad de filtración, encargada de llevar a cabo la separación sólido-

líquido del licor mezcla. La filtración puede ser realizada por membranas de UF (tamaño de poro entre 0,005 y 0,1  $\mu\text{m}$ ) o de MF (tamaño de poro entre 0,1 y 4  $\mu\text{m}$ ).

### 1.2.1.1 Configuración de los MBR

La configuración de los MBR se define según se ubique el módulo de membranas dentro del reactor: biorreactores con membrana sumergida y biorreactores con membrana externa.

- Biorreactores con membrana externa

Las membranas no están sumergidas y la filtración se realiza en módulos externos, independientes del reactor biológico (Figura 1.5). En estos sistemas existen dos tipos de recirculación: una destinada a controlar las concentraciones adecuadas en el reactor biológico (recirculación externa) y otra para conseguir altas velocidades, creando un flujo tangencial en el interior de las membranas. En el caso de membrana externa el flujo es transversal y es necesario mantener un elevado flujo turbulento sobre la superficie de la membrana, por lo que el caudal de recirculación es muy alto, lo que contribuye al elevado consumo energético.

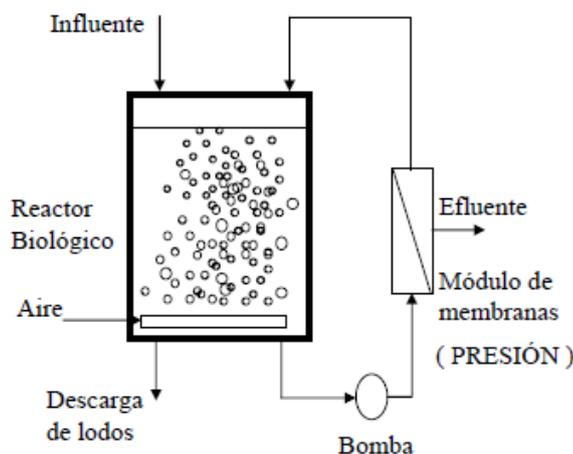
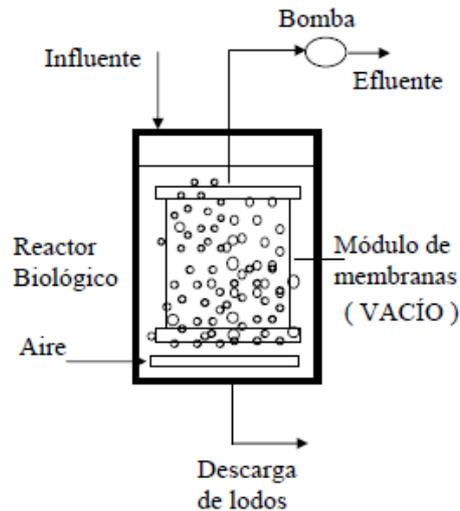


Figura 1.5 Biorreactores con membranas externas (Delgado 2015)

- Biorreactores con membrana sumergida

La unidad de membrana que realiza la separación física está sumergida en el biorreactor (Figura 1.6). La fuerza impulsora a través de la membrana se alcanza presurizando el biorreactor o creando presión negativa en el lado permeado de la membrana.



**Figura 1.6 Biorreactores con membranas sumergidas (Delgado 2015)**

La membrana puede ir integrada en el biorreactor o en un depósito separado. La configuración con la membrana integrada en el biorreactor normalmente requiere recirculación de fangos (interna) para mantener una concentración homogénea de la biomasa en el reactor, aunque existen reactores tipo canales de oxidación que no la precisan. Para los sistemas en el que la membrana se sitúa en un depósito separado se recircula parte del fango activado del tanque de membranas al reactor biológico (recirculación externa), por bombeo o por gravedad, para controlar la concentración máxima de biomasa en el tanque de membranas y conseguir las concentraciones adecuadas en el reactor biológico.

La operación con membrana sumergida es la más habitual, a pesar de que el flujo de permeado suele ser más reducido que en membrana externa, ya que su consumo energético específico es menor. La aireación en el biorreactor, además de mantener la biomasa en suspensión y aportar las necesidades de oxígeno, cuando se sitúa bajo del módulo de membranas crea un efecto cizalla para minimizar el ensuciamiento.

Los sistemas MBR también pueden incorporar procesos de la eliminación biológica de nutrientes (nitrógeno y fósforo).

### 1.2.1.2 Características y configuración de las membranas

Según descrito por Iglesias et al. (2014), las membranas se clasifican en función de alguna de sus características como por ejemplo el tamaño de poro, el material del que se componen, su morfología y estructura interna, y pueden tener diferentes configuraciones.

#### a) Tamaño de poro

Las membranas se han clasificado tradicionalmente tanto por el tamaño del poro nominal en micras ( $\mu\text{m}$ ), como por el peso molecular en daltons (Da) de las sustancias que pueden retener. A menor tamaño de poro, más requerimiento de energía para filtrar el efluente, por lo que el reto está en conseguir el máximo permeado con el mínimo gasto energético dentro de cada tipología de membrana.

En función de las características físico-químicas de la membrana, como son el material de fabricación o tratamientos específicos de su superficie, y sobre todo el tamaño de poro, estas membranas tienen una selectividad específica, es decir, pueden retener o dejar pasar diferentes compuestos contenidos en el agua y tener una mayor o menor capacidad de paso de esta agua a través de ellas.

En el caso de los MBR las membranas que se utilizan son de dos tipos: microfiltración (MF), con tamaños de poro entre 0,2 y 0,4 micras y retención de sustancias con pesos moleculares del orden de 500.000 Da y las de ultrafiltración (UF), con tamaños de poro entre 0,03 y 0,04 micras y retención de sustancias con pesos moleculares de unos 20.000 Da (Le-Clech et al. 2003).

#### b) Materiales

Los materiales utilizados en la composición de las membranas destinadas al tratamiento de las aguas son de dos tipos fundamentalmente: poliméricas de origen orgánico y cerámicas de origen inorgánico.

En el caso de las membranas utilizadas en los procesos MBR para el tratamiento de aguas residuales urbanas, el material utilizado es polimérico. Normalmente son más económicas que las cerámicas, tienen una alta superficie porosa y una distribución del tamaño del poro que permite un mayor rechazo de sustancias, aunque son menos resistentes a compuestos agresivos tipo disolventes.

Los materiales poliméricos más utilizados son el polivinilideno fluoruro (PVDF), la politietilsulfona (PES), el polipropileno (PP), el polivinil pirrolidona (PVP) y el polietileno (PE). La mayoría de estos polímeros no son hidrofílicos, por lo que tienen tendencia a la adsorción de compuestos, pero a cambio tienen una buena estabilidad química, térmica y mecánica. En la mayoría de los casos se les realiza tratamientos de superficie para conseguir que sean hidrofílicas y poco rugosas.

### **c) Morfología y estructura interna**

En general en los tratamientos de aguas por membranas se usan membranas anisotrópicas que son aquellas que constan de una capa muy fina o película, y otra que le sirve de soporte, más gruesa y porosa. La película es la membrana propiamente dicha y proporciona las características propias de flujo o selectividad de partículas que puede separar.

Dentro de este grupo de membranas, en los procesos de MBR, se utilizan tanto las asimétricas como las mixtas. En las asimétricas la película y la capa soporte son del mismo material mientras que en las mixtas los materiales de los dos elementos, soporte y membrana, son diferentes. En el caso de llevar capa soporte éstas suelen ser textiles.

Las membranas utilizadas en MBR, en función de la geometría que adquieren en su proceso de fabricación, pueden ser de sección circular o rectangular. En el primer grupo están las tubulares (diámetro de 5-15 mm) y las de fibra hueca (diámetro de 2 mm), y en el segundo las de placas planas.

### **d) Configuración de las membranas**

Las membranas por sí solas no son funcionales y han de configurarse atendiendo a sus características (morfología, tipo y dirección del flujo) y su forma de disposición en módulos que permitan soportarlas y conectarlas con los elementos periféricos (válvulas, bombas, etc.).

Se entenderán los módulos de membrana como las mínimas unidades intercambiables, dispuestas en un soporte, normalmente denominado bastidor, que permite la operación de un conjunto determinado de estos módulos.

Las configuraciones más empleadas en los módulos de MBR son las siguientes:

- Las membranas planas (MP), están formadas normalmente por dos capas de material de membrana adheridas a un material soporte (placa o panel). Los módulos de placa-bastidor emplean conjuntos de membranas planas separadas por un elemento separador por el que se alimenta el agua a tratar y que además le confiere resistencia física al conjunto. El permeado se recoge en un “colector de permeado” y se dirige mediante conducciones hacia el exterior. Algunas de las empresas que comercializan este tipo de módulo son: Kubota y Orelis (Japón) y Rodia Pleiade (Francia).
- Las membranas de fibra hueca (MFH), están constituidas por varias fibras que llevan un material base o refuerzo interno que está recubierto del material de la membrana. Las fibras se agrupan en forma de haz o láminas y se insertan en un soporte por donde se extrae el permeado. Las fibras suelen estar dispuestas en posición vertical y sujetas a un soporte por la parte inferior o por la parte inferior y superior. Algunas de las empresas que comercializan este tipo de módulo son: Zenon (Canadá) y Koch Membranes System (Reino Unido).
- Las membranas tubulares (MT), están dentro de una estructura tubular que sirve de soporte a la membrana propiamente dicha. El material de soporte de las membranas se localiza dentro de una carcasa también en forma de tubo. El flujo, a diferencia de las de fibra hueca, es de dentro a fuera, y debido a su mayor diámetro es difícil que se obstruyan, permitiendo flujos más altos. Algunas de las empresas que comercializan este tipo de módulo son: Milleniunpore (Reino Unido), USF (Australia), Membratek (Suráfrica), Wehrle Werk (Alemania) y Koch Membranes System (Reino Unido).

Las membranas se configuran en los módulos para permitir la entrada de alimento y salida de permeado y rechazo; estos módulos, se agrupan en casetes que se sitúan en un tanque de membranas o dentro del reactor biológico (MBR de membrana sumergida).

### **1.2.1.3 Parámetros de diseño y operación**

El proceso biológico de los MBR funciona de forma similar a uno de fangos activos convencional, utilizándose las ecuaciones cinéticas de Monod para conocer la degradación de la materia orgánica (Metcalf & Eddy 2003).

Los principales parámetros de diseño y operacionales de un MBR (Trapote 2013) son:

**a. Carga másica**

La carga másica ( $C_m$ ) es la relación entre el caudal másico de materia orgánica que entra al reactor y la cantidad de biomasa presente en el mismo.

$$C_m = \frac{\text{kg DBO}_5/\text{d}}{\text{kg de lodo}} = \frac{Q \cdot \text{DBO}_5}{V \cdot \text{MLSS}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde  $Q$  es el caudal volumétrico,  $\text{DBO}_5$  es la demanda bioquímica de oxígeno,  $V$  es el volumen del reactor y  $\text{MLSS}$  es la concentración de sólidos suspendidos en el licor mezcla.

**b. Tiempo de residencia hidráulico**

Tiempo de residencia hidráulico ( $\text{TRH}$ ) es el tiempo promedio de permanencia del agua en el reactor, normalmente expresado en horas.

$$\text{TRH} = \frac{V}{Q} \quad \text{Ec. 1.2}$$

**c. Flujo o Carga Hidráulica**

El flujo o carga hidráulica de filtrado ( $J$ ), es el caudal que pasa a través de una unidad de área de la membrana. Es decir, el caudal de filtrado o caudal de permeado en relación con la superficie de la membrana con la que filtra ese caudal.

$$J = \frac{Q_{\text{permeado}}}{A_m} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde  $A_m$  es el área de la membrana.

El flujo se puede expresar en unidades del SI o en unidades de LMH ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Se entiende por flujo crítico ( $J_{\text{crit}}$ ), la carga hidráulica para la cual en la membrana se produce un incremento de presión transmembrana ( $\text{PTM}$ ) muy rápido, dejando de ser proporcional la carga hidráulica a la presión transmembrana. Por tanto, siempre habrá que trabajar por debajo del flujo crítico, el cual viene determinado por la membrana específica que se utilice y por las condiciones de operación. Habitualmente, en membranas sumergidas, el flujo a través de la membrana no se realiza de forma continua, habiendo periodos, llamados de relajación (membrana plana) o retrolavado (fibra hueca), en los que se detiene la producción de permeado manteniendo la aireación.

**d. Presión transmembrana**

La presión transmembrana ( $\text{PTM}$ ) es la presión (normalmente en bar) existente entre las dos caras de la membrana, esto es, la presión que proporciona el gradiente que hará filtrar el agua

a través de esta. La presión transmembrana se calcula dependiendo del tipo de membrana que se utilice en función del modo en que se haga el filtrado.

Cuando la fuerza impulsora es la PTM, la filtración puede ser directa (frontal) o tangencial, también conocida como de flujo cruzado.

En la filtración directa se realiza un filtrado en dirección normal a la membrana, con lo que el rechazo queda retenido en el lado donde se lleva a cabo la alimentación, provocando un aumento de concentración en el retenido con el tiempo. En este caso, la presión transmembrana se calcula como la diferencia entre la presión en el lado de la alimentación ( $P_a$ ) y la presión en el lado del permeado ( $P_p$ ):

$$PTM = P_a - P_p \quad \text{Ec. 1.4}$$

En la filtración tangencial (la más habitual en los procesos de membrana) se realiza la alimentación en dirección tangente a la superficie de la membrana, con una determinada presión de alimentación ( $P_a$ ). Las sustancias retenidas por la membrana se extraen continuamente del módulo con la corriente de concentrado (son arrastradas). La presión de alimentación, producirá una presión en la superficie de la membrana, y esta será la PTM que cambiará a lo largo del conducto de alimentación, quedando una presión en el rechazo ( $P_r$ ) residual.

Se puede calcular una presión transmembrana media a lo largo del módulo de membranas considerando la presión de alimentación y la que queda en el permeado ( $P_p$ ). Teniendo en cuenta que, normalmente, la presión de salida del permeado es la presión atmosférica ( $P_p = P_{atm}$ ), la expresión puede escribirse como:

$$PTM = \frac{P_a - P_r}{P_{atm}} \quad \text{Ec. 1.5}$$

#### e. Permeabilidad

Para una determinada PTM, se define permeabilidad ( $K$ ), como la cantidad de caudal que puede filtrar la membrana por superficie y por presión:

$$K = \frac{J}{PTM} \quad \text{Ec. 1.6}$$

La permeabilidad representa la velocidad de flujo específico a través de un área superficial específica y es el parámetro que se utiliza para evaluar el rendimiento de la operación del sistema de membranas. Las unidades que suelen utilizarse en el cálculo de la permeabilidad son LMH/bar ( $L/m^2 \cdot h \cdot bar$ ).

### **f. Aireación**

El consumo de oxígeno de los microorganismos presentes en un fango activado se asocia al consumo de sustrato para obtener energía mediante una reacción de oxidación. Esta energía es utilizada por los microorganismos para satisfacer los requerimientos energéticos de su metabolismo y para su crecimiento celular. Cuando todo el sustrato extracelular se ha consumido, los microorganismos oxidan, consumiendo oxígeno y su propio material celular para mantener su metabolismo, decayendo su crecimiento. Se dice que el lodo se encuentra en condiciones endógenas. Si el periodo endógeno se prolonga, finalmente se produce la muerte de los microorganismos. Los MBR operan en condiciones endógenas moderadas para aumentar la degradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales y evitar un crecimiento excesivo de biomasa.

Por otra parte, en membranas sumergidas la aireación también proporciona las condiciones de turbulencia necesarias en las proximidades de la membrana para minimizar su ensuciamiento y el factor de polarización. El parámetro que determina el grado óptimo de aireación de las membranas para el control del ensuciamiento es la demanda específica de aireación de las membranas (*SAD - Specific Aeration Demand*). Este parámetro normalmente está referido a la superficie de membranas (*SADm*, en  $m^3$  de aire por  $m^2$  de superficie de membrana y unidad de tiempo). Las necesidades de aireación, expresadas con el *SAD*, no se pueden calcular de forma teórica y los valores de aireación empleados se basan en experiencias previas. Normalmente los suministradores de membranas recomiendan los rangos apropiados de *SADm* a aplicar en la zona de membranas, que varían en función de la configuración empleada. Para membranas de placa plana las casas comerciales recomiendan de 0,20 a 0,35  $m^3/m^2 \cdot h$  y fibra hueca de 0,10 a 0,38  $m^3/m^2 \cdot h$  (Iglesias et al. 2014).

Los cálculos relativos a las necesidades de aireación suelen ser complejos ya que la transferencia del oxígeno del aire hasta la biomasa depende de múltiples factores relacionados con la composición y estructura de los lodos activados, tamaño de burbuja o temperatura (Judd, 2011). Las ecuaciones más significativas según Wilf (2010) son:

- Factor de corrección de los sólidos suspendidos

$$\alpha = e^{-\omega x \text{ MLSS}} \quad \text{Ec. 1.7}$$

- Factor de corrección de la temperatura

$$\varphi = 1,024^{(T-20)} \quad \text{Ec. 1.8}$$

- Caudal volumétrico de aire requerido para la membrana

$$Q_{Am} = \text{SAD}_m \cdot A_m \quad \text{Ec. 1.9}$$

- Caudal másico de oxígeno requerido para la membrana

$$Q_m = Q_{Am} \cdot \rho \cdot (\text{SOTE}_{\text{gruesa}} \cdot Y_{\text{gruesa}}) \cdot c_{oA} \cdot \alpha_{\text{gruesa}} \cdot \beta \cdot \varphi \quad \text{Ec. 1.10}$$

- Caudal volumétrico de oxígeno requerido para el sistema biológico

$$Q_{Ab} = \frac{Q_o - Q_m}{\rho \cdot (\text{SOTE}_{\text{fina}} \cdot Y_{\text{fina}}) \cdot c_{oA} \cdot \alpha_{\text{fina}} \cdot \beta \cdot \varphi} \quad \text{Ec. 1.11}$$

Donde  $\omega x$  es el factor para la burbuja de aire, T es la temperatura en el reactor,  $\rho$  es la densidad del aire,  $\text{SOTEx}$  es la eficiencia de transferencia de oxígeno, y es la profundidad del difusor de aire,  $c_{oA}$  es la concentración de oxígeno en el aire,  $\beta$  es el factor de corrección de transferencia de oxígeno y  $Q_o$  es el caudal másico de oxígeno total necesario para el sistema biológico.

#### g. Concentración de sólidos suspendidos en el licor mezcla

El rango normal de operación en sistemas MBR suele variar entre 6 y 12 g/L de sólidos suspendidos en el licor mezcla (MLSS – *Mixed Liquor Suspended Solids*), aunque algunas plantas en determinadas ocasiones pueden operar con valores de hasta 15-20 g/L, lo que no es recomendable por el incremento de viscosidad del licor mezcla. Si la viscosidad es muy elevada, la difusión de las burbujas de aire es deficiente y además hay problemas de ensuciamiento en la membrana.

#### h. Tiempo de retención celular o edad del lodo

La edad del lodo se define como la cantidad de biomasa en el reactor entre la masa de lodos eliminada diariamente, por lo que si se aumenta el tiempo de retención de sólidos disminuirá la cantidad de lodos a eliminar. Por otra parte, la disminución de la proporción entre los nutrientes en el biorreactor respecto a la biomasa existente favorece que las bacterias

compitan por el alimento, por lo que así mejoran su capacidad de degradación de la materia orgánica. Aquí el sustrato es utilizado para producir energía y no biomasa, lo que disminuirá la producción de lodo. La edad del lodo,  $\theta_c$ , se expresa en días, según la siguiente ecuación:

$$\theta_c = \frac{V \cdot \text{MLSS}}{(Q \cdot \text{SST})_{\text{purga}} + (Q \cdot \text{SST})_{\text{efluente}}} \quad \text{Ec. 1.12}$$

En la tecnología MBR, no existen sólidos en el efluente de salida ( $\text{SST} = 0$ ), por lo que la edad de fango solo queda definida considerando los sólidos en la purga. En este caso, si la concentración de sólidos en el tanque es igual a la de la purga ( $\text{MLSS} = \text{SST}_{\text{purga}}$ ), entonces el caudal de lodo a purgar quedaría definido por la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{purga}} = \frac{V}{\theta_c} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Donde SST es la concentración de sólidos suspendidos totales.

#### **i. Relación F/M**

La relación F/M (*Food to Microorganisms*) define la proporción a la que el sustrato es adicionado al reactor en función de la concentración de sólidos suspendidos dentro del mismo. Puede ser expresado en  $\text{h}^{-1}$ , según la siguiente ecuación:

$$\frac{F}{M} = \frac{\text{DBO}_5}{\text{TRH} \cdot \text{MLVSS}} \quad \text{Ec. 1.14}$$

Donde MLVSS es la concentración de sólidos volátiles en el licor mezcla.

#### **1.2.1.4 Ventajas e inconvenientes de los MBR**

Las ventajas ofrecidas por este proceso sobre los procesos convencionales de tratamiento biológico son ampliamente reconocidas, siendo las más citadas por diversos autores (Iglesias et al. 2014, Vázquez et al. 2017):

- Se evita el inconveniente de los flóculos flotantes (*bulking*) y con baja sedimentabilidad. La concentración de sólidos en el reactor puede ser mucho mayor, alcanzando habitualmente valores de 8-15 g/L de MLSS en el reactor. Esta mayor

concentración de biomasa activa tiene como consecuencia que se pueden tratar aguas con mayor carga orgánica precisando menor volumen del reactor.

- La biomasa activa tiene mayor diversidad de microorganismos, incluyendo los de crecimiento lento como las bacterias nitrificantes, facilitando la nitrificación y también le confiere mayor capacidad para la degradación de sustancias refractarias que el proceso convencional de lodos activos.
- El tiempo de residencia hidráulico y la edad del lodo se pueden fijar de forma independiente, lo que confiere una gran flexibilidad y permite, por ejemplo, operar en condiciones similares a las de aireación prolongada, con valores de  $\theta_c$  elevados (los valores superiores a 30 días son habituales). Esto conduce a una baja generación de lodos.
- El agua tratada permea a través de las membranas de MF o UF, lo que le confiere una excelente calidad, clarificado y desinfectado en una única etapa (equivalente a una filtración terciaria).

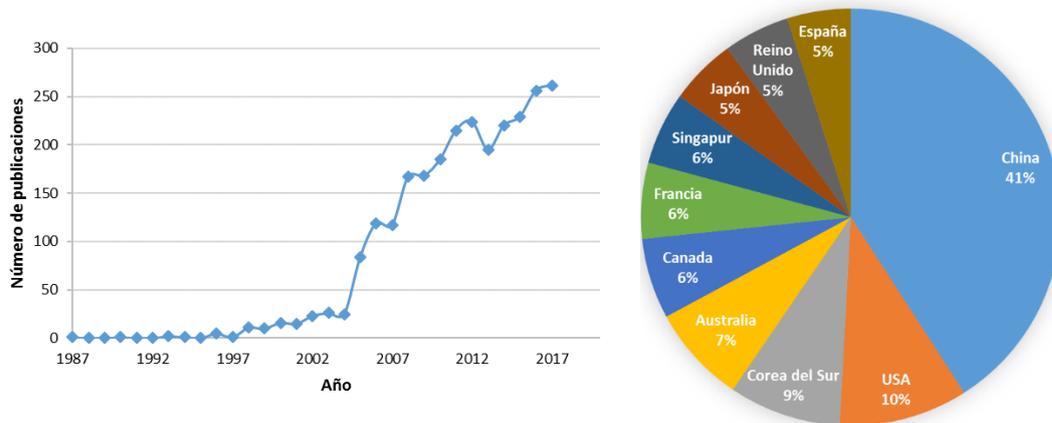
Un MBR efectivamente reemplaza tres procesos individuales de los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales (el sistema de lodos activados, la sedimentación secundaria y la desinfección), demandando únicamente que se mantenga la fase inicial de tamizado para limitar los efectos perjudiciales sobre la membrana. Dicho esto, comparando con los sistemas convencionales de tratamiento biológico, los MBR están en cierta medida limitados por:

- Se precisa energía adicional para que el agua tratada atraviese las membranas, así como mayores requerimientos de aireación tanto para los procesos biológicos como para el control del ensuciamiento/incrustación de la membrana. En consecuencia, el consumo energético es mayor.
- El coste del módulo de membranas y equipo de bombeo o vacío necesario es mayor que el correspondiente al decantador secundario.
- Se requiere una operación apropiada que minimice el ensuciamiento de las membranas, que precisan de operaciones de limpieza regulares.

Las limitaciones de los MBR están relacionadas directa o indirectamente con el ensuciamiento de la membrana, razón por la cual muchas de las investigaciones se orientan a estudiar su caracterización y formas de minimización.

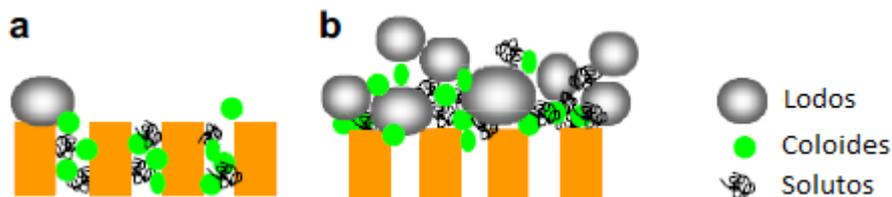
### 1.2.1.5 Ensuciamiento de las membranas

Como se ha mencionado anteriormente, el ensuciamiento de la membrana es el mayor inconveniente encontrado en la operación del MBR, lo que refleja el creciente aumento en publicaciones relacionadas con este tema (Figura 1.7).



**Figura 1.7 Evolución de las publicaciones sobre el ensuciamiento de membranas en la operación del MBR. Fuente: Scopus, subject article title, abstract, keywords; palabras clave: ("membrane fouling" OR "fouling" AND "MBR" OR "membrane bioreactors"). Fecha: 08.10.18**

Según Meng et al. (2009a) el ensuciamiento puede darse dentro del poro y/o sobre la superficie de la membrana (Figura 1.8).



**Figura 1.8 Ensuciamiento de la membrana por: (a) obstrucción de los poros (b) formación de una capa de lodo superficial (Meng et al. 2009a)**

Los tres mecanismos principales responsables por el ensuciamiento de la membrana son: (a) estrechamiento del poro que se atribuye a la sorción de sustancias solubles y microcoloidales que tienen un tamaño mucho más pequeño que el tamaño del poro de la membrana, (b) obstrucción de poros debido a la deposición de partículas que tienen un tamaño similar al del poro y (c) formación de capas de torta en la superficie de la membrana debido a la deposición de sustancias (Metcalf & Eddy 2003).

En resumen, el ensuciamiento de las membranas se puede definir como la deposición indeseable y la acumulación de microorganismos, coloides, restos de células (“*fouling*” orgánico) y solutos o precipitados inorgánicos (“*scaling*”), fundamentalmente carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), sobre la superficie de la membrana o en el interior de la misma (Trapote 2013).

En consecuencia, el ensuciamiento de la membrana es un fenómeno muy complicado ya que es el resultado de múltiples factores. El biofilm sobre la membrana, incluyendo sustancias poliméricas extracelulares (EPS), compuestos orgánicos solubles, partículas, coloides y compuestos inorgánicos disueltos, puede afectar fuertemente los mecanismos de incrustación en un sistema de filtración por membrana. Este ensuciamiento da como resultado una reducción del flujo de permeado o un aumento de la presión transmembrana dependiendo del modo de operación del MBR (Meng et al. 2009a).

Domínguez (2010) destacó que la composición del ensuciamiento detectado en las membranas puede ser clasificada en tres categorías fundamentales:

- a) Ensuciamiento biológico: se refiere a la deposición, crecimiento y metabolismo de las células de bacterias o flóculos sobre la membrana. Para procesos de tratamiento de aguas residuales mediante filtración a baja presión como la MF y UF, el ensuciamiento biológico es el más común, ya que la mayoría de los agentes de ensuciamiento (flóculos microbianos) en MBRs son más grandes que los poros de las membranas. El ensuciamiento biológico comienza con la deposición de células individuales o agrupadas sobre la membrana, y posteriormente las células se multiplican formando la capa biológica (*biocake*). Muchos estudios sugieren que los EPS solubles y enlazados excretados por los microorganismos juegan un papel esencial en la formación de los compuestos que forman parte de la capa biológica que crece sobre las membranas.
- b) Ensuciamiento orgánico: se refiere a la deposición de biopolímeros (por ejemplo, proteínas y polisacáridos) sobre las membranas. Debido a su pequeño tamaño, pueden depositarse sobre las membranas más fácilmente conducidos por el flujo de permeado, pero su eliminación es difícil ya que tienen una velocidad de retrodifusión menor que las partículas grandes, como pueden ser los coloides o flóculos. Los productos microbianos solubles (SMP - *Soluble Microbial Products*) y las sustancias poliméricas extracelulares (EPS - *Extracellular*

*Polymeric Substances*) son los principales responsables del ensuciamiento orgánico. Además del peso molecular de las especies, la deposición de SMP y EPS, también depende considerablemente de la afinidad con las membranas.

- c) Ensuciamiento inorgánico: puede formarse por precipitación química y/o por la vía biológica. La concentración por polarización tiene que ver con la alta concentración de sales sobre la superficie de la membrana. Los carbonatos son predominantes en el ensuciamiento inorgánico. La aireación y el CO<sub>2</sub> producido por los microorganismos pueden afectar la supersaturación de carbonatos y el pH de la biomasa. Los carbonatos y metales como el calcio, magnesio y hierro pueden aumentar el potencial de ensuciamiento de las membranas. En general, el ensuciamiento en MBRs es fundamentalmente orgánico, aunque este tiene lugar simultáneamente con el inorgánico.

### 1.2.1.5.1 Factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas

Como se muestra en la Figura 1.9, hay una interrelación entre los parámetros del MBR y el ensuciamiento de la membrana.

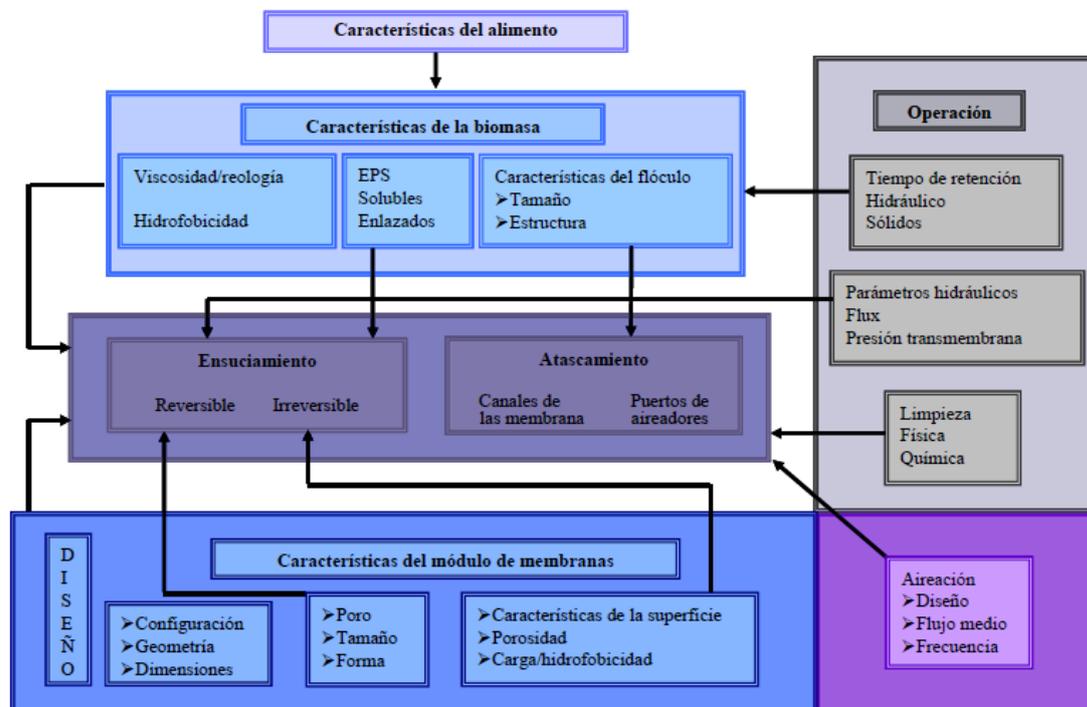


Figura 1.9 Interrelaciones entre los parámetros del MBR y el ensuciamiento de la membrana (Domínguez 2010)

Según Le-Clech et al. (2006), los factores que afectan el ensuciamiento de las membranas pueden clasificarse en cuatro grupos: las características de las membranas, de la biomasa, del alimento y las condiciones de operación. En un proceso de MBR, el ensuciamiento está directamente influenciado por las características del lodo y las condiciones hidrodinámicas del sistema. Por otra parte, las condiciones de operación como la edad del lodo, el TRH, la relación F/M y las características del alimento tienen una repercusión indirecta sobre el ensuciamiento, ya que modifican las características del lodo (Meng et al. 2009a).

La creación de un flujo tangencial en la zona de membranas mediante la generación de turbulencias es necesaria para evitar la acumulación de sustancias en las membranas y para favorecer fenómenos de transporte de los agentes responsables del ensuciamiento en sentido opuesto al establecido por el proceso de filtración. Este flujo tangencial se consigue normalmente mediante la aplicación de aire a través de difusores de burbuja gruesa en la zona de membranas. En general se prefiere el empleo de difusores de burbuja gruesa frente a los de burbuja fina, porque se consigue mayor turbulencia y fricción en las superficies de las membranas (Iglesias et al. 2014).

Desde el punto de vista reológico, la mayor parte de los fluidos se clasifican dentro de los fluidos newtonianos. A partir de concentraciones de MLSS de 12 g/L, la viscosidad del licor mezcla aumenta excesivamente, entorpeciendo el proceso de filtración. Por ello se recomienda un límite de trabajo de 8-12 g/L (preferiblemente: 6-8 g/L) y viscosidad no superior a 3 mPa·s. Una viscosidad elevada produce una reducción de la eficiencia de transferencia de oxígeno (Trapote 2013).

La edad del lodo es un parámetro clave en la tendencia al ensuciamiento debido a su repercusión sobre la concentración de MLSS y las EPS. Por lo tanto, es importante determinar una óptima edad del lodo, en la cual la concentración de EPS solubles (fundamentalmente) sea mínima y exista una eficiencia de transferencia de oxígeno suficientemente alta para que el ensuciamiento pueda ser controlado (Judd 2011).

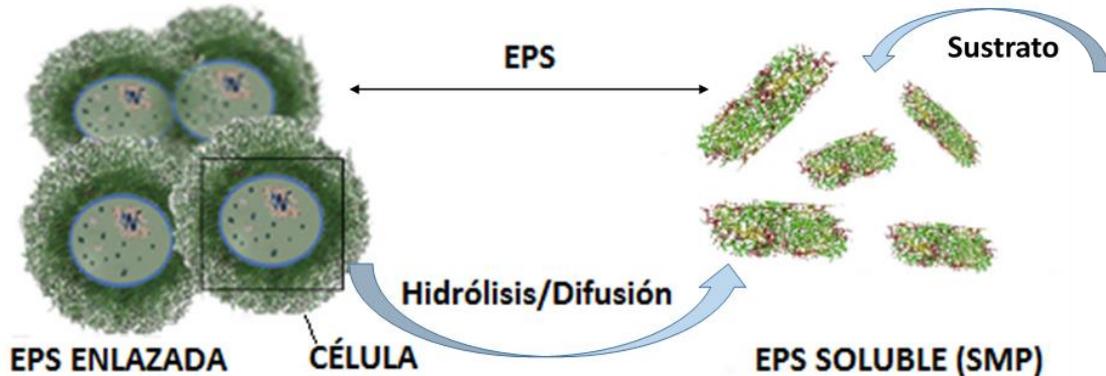
Muchas investigaciones reportaron que las EPS son consideradas como el mayor factor de impacto en el ensuciamiento de la membrana (Urkiaga et al. 2015, Santos & Judd et al. 2011, Meng et al. 2009a).

Las EPS son mezclas complejas de polímeros de un amplio espectro de pesos moleculares excretados por los microorganismos. Las EPS pueden proceder de la lisis celular, del

desprendimiento de material de la superficie de las células, y de la materia orgánica presente en el agua residual (Wingender et al. 1999, Liu & Fang 2003).

En cuanto a su composición, las EPS están constituidas principalmente por carbohidratos (glucosa, galactosa...), aminoazúcares, ácidos urónicos (glucourónico, galactourónico), proteínas, ácidos húmicos, lípidos y una pequeña cantidad de ácidos nucleicos y de compuestos inorgánicos. Se suele aceptar que los carbohidratos y las proteínas son sus principales componentes, aunque los ácidos húmicos también pueden ser componentes mayoritarios en los fangos de tratamiento biológico (Frolund et al. 1996).

Se definen dos tipos de EPS: las EPS enlazadas y las EPS solubles (Higgins & Novak 1997, Nielsen et al. 1997). Las EPS enlazadas, que se encuentran en los flóculos, incluyen los polímeros enlazados producidos microbiológicamente, los productos de la lisis celular y la hidrólisis, así como la materia adsorbida o adherida. Las EPS solubles o SMP, incluyen los polímeros solubles producidos microbiológicamente, los productos de la hidrólisis de la materia orgánica adherida y las moléculas orgánicas liberadas en la lisis celular (Figura 1.10).



**Figura 1.10** Representación simplificada de los dos tipos de EPS (adaptado de Judd 2011 y Shi 2017)

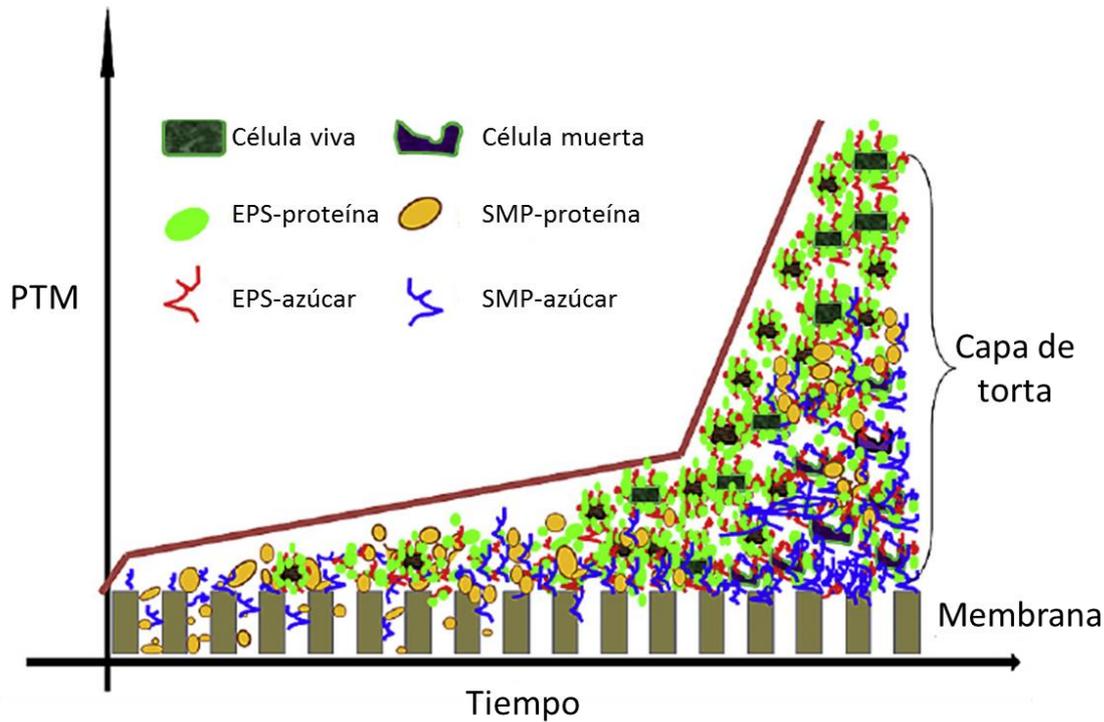
La acumulación de EPS ocurre por una cantidad de mecanismos diferentes que incluyen excreción, secreción, lisis celular y sorción (Flemming & Wingender 2001).

Las situaciones en las que los microorganismos actúan excretando EPS solubles al medio son, principalmente (Trapote 2013):

- 1) Mantenimiento del equilibrio de concentración. Los organismos secretan materiales orgánicos para establecer un equilibrio de concentración a través de la membrana celular.
- 2) Situación de carencia de alimento. Las bacterias excretan materiales orgánicos durante periodos de escasez de alimento debido a cambios metabólicos relacionados con la respiración endógena.
- 3) Muerte acelerada por sustrato. La adición repentina de una fuente de carbono y energía a un medio con escasez de alimento puede acelerar la muerte de algunas bacterias, generando EPS solubles.
- 4) Disponibilidad de nutrientes. Cuando los nutrientes esenciales están presentes a bajas concentraciones en el medio, los microorganismos generan EPS solubles para facilitar su captura.
- 5) Estrés medioambiental. Las EPS solubles pueden ser producidas como respuesta a cambios bruscos de temperatura, presión osmótica, tóxicos, alimentación, etc.
- 6) Crecimiento bacteriano y metabolismo, durante el crecimiento no estresado de la biomasa.

La composición y el contenido de EPS en agregados microbianos son altamente variables y dependen de numerosos factores como el tipo de sustrato, la fase de crecimiento, el tipo de lodo, las condiciones de operación, las técnicas de extracción y el método analítico empleado (Tang et al. 2008, Sheng et al. 2010).

En su estudio reciente, Meng et al. (2017) reportó que durante la operación de MBR, las composiciones de la capa de torta biológica depositadas sobre la membrana cambian espacial y temporalmente como resultado de la deposición de SMP, la liberación de biopolímeros por células muertas y la degradación de estos SMP o biopolímeros por células vivas (Figura 1.11). Además, las actividades fisiológicas de las bacterias en una capa de torta biológica pueden considerarse heterogéneas debido a los gradientes de concentración de oxígeno y sustratos; por ejemplo, en la parte más profunda, el oxígeno puede agotarse y las células pueden estar inactivas o muertas, provocando la acumulación de considerables biopolímeros y otros productos de degradación celular. Las células activas en la superficie de la torta biológica, por el contrario, pueden ayudar a mejorar la biodegradación de los biopolímeros depositados.



**Figura 1.11** Cambios en las distribuciones espaciales y temporales de compuestos de biopolímeros y células vivas/muertas en la capa de la membrana con la evolución de la PTM (adaptado de Meng et al. 2017)

Esta situación, por lo tanto, da como resultado un gradiente de concentración de polisacáridos y proteínas en las profundidades de la bio-torta (Juang et al. 2010), particularmente durante la etapa de ensuciamiento severo. Las EPS producidas por las células microbianas depositadas se convierten en un factor importante después del salto en la PTM (Luo et al. 2014a, Zhou et al. 2015). En contraste, los compuestos SMP desempeñan un papel importante en el ensuciamiento inicial de la membrana (Zhou et al. 2015).

### 1.2.1.5.2 Limpiezas de las membranas

Los tipos de limpiezas se pueden clasificar en limpiezas físicas y químicas (Figura 1.12):

#### ➤ Limpiezas físicas

Cuando el principal mecanismo de ensuciamiento es la formación de la torta superficial, se trata de un ensuciamiento normalmente reversible que se puede eliminar físicamente con la aireación del tanque de membranas.

Uno de los procedimientos indispensables para reducir el ensuciamiento es la realización de retrolavados periódicos en membranas de fibra hueca y la relajación en membranas planas. Durante estos periodos la planta no está produciendo/generando agua tratada, por lo que aumenta el consumo energético por unidad de agua permeada.

El proceso de retrolavado/relajación elimina la mayor parte del ensuciamiento reversible dentro de los poros y también arranca la capa más débilmente adherida a la superficie de la membrana. La técnica de retrolavado afecta a los costes de operación, pues se requiere energía para que se alcance la presión necesaria para que el flujo circule en sentido contrario. Además, entre el 5 y el 30% del permeado se utiliza en este proceso, por lo que la producción de permeado neto disminuye. En el caso de membranas planas, el proceso de relajación disminuye la pérdida de permeabilidad del sistema.

➤ Limpiezas químicas

Debido a que las limpiezas físicas no son suficientemente eficaces en eliminar todo el ensuciamiento de la membrana, se realizan limpiezas químicas con las que se recupera parte de la permeabilidad inicial de las mismas.

La limpieza química consiste en tratar las membranas con disoluciones químicas para eliminar las sustancias que se hayan adherido a las membranas tanto interna como externamente. En función del tipo de ensuciamiento que se pretenda eliminar, se deben emplear unos reactivos u otros. Los reactivos más empleados para eliminar el ensuciamiento inorgánico y orgánico de las membranas son el ácido cítrico y el hipoclorito sódico, respectivamente.

Cuando el ensuciamiento no se puede eliminar ni mediante limpiezas físicas ni químicas, el ensuciamiento es permanente, debiéndose cambiar la membrana (ocurre normalmente tras varios años en operación).

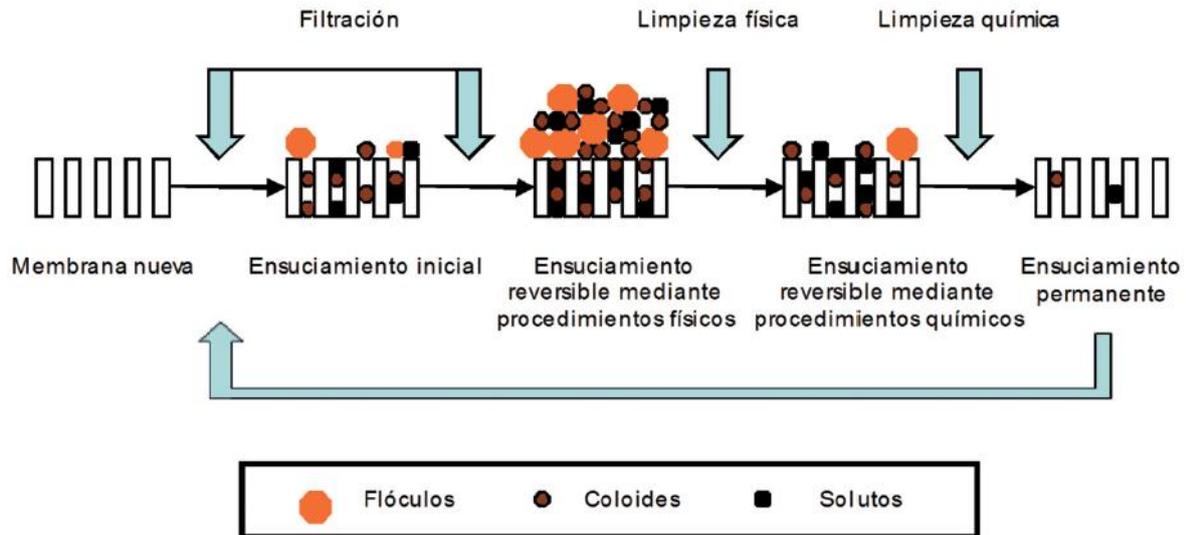


Figura 1.12 Tipos de limpiezas de las membranas (Iglesias et al. 2014, adaptado de Meng et al. 2009a)

### 1.2.2 Electrocoagulación (EC)

En el campo de tratamiento de aguas, los procesos de coagulación son muy conocidos y utilizados desde hace muchos años para tratar aguas potables, residuales y las provenientes de diferentes tipos de industrias, tales como los efluentes producidos en el sector textil, químico, farmacéutico, metalurgia y petroquímico (Cañizares et al. 2009).

La coagulación química convencional consiste en la dosificación directa de una solución de coagulante a las aguas residuales para reducir las fuerzas de repulsión eléctrica que inhiben la agregación de partículas (Cañizares et al. 2007a). Los coagulantes comúnmente utilizados en el tratamiento químico de las aguas residuales son el sulfato de aluminio, cloruro férrico, policloruro de aluminio, entre otros (Aguilar et al. 2002).

Muchas investigaciones reportaron que la utilización de la coagulación asistida electroquímicamente, más conocida como electrocoagulación (EC), demostró ser una tecnología competitiva frente al proceso de coagulación convencional (Cañizares et al. 2005a, Cañizares et al. 2007b).

El método de coagulación electroquímica se diferencia de la coagulación química convencional por la generación in situ de coagulantes debido a la aplicación de una corriente eléctrica que provoca la oxidación electrolítica de un material anódico apropiado, comúnmente de hierro o de aluminio.

En el área del tratamiento de las aguas residuales, la electrocoagulación ha demostrado ser altamente efectiva en la eliminación de coloides (1-1000 nm), en la reducción de la DQO, eliminación de sales (amonio, sulfatos, fosfatos), eliminación de policlorobifenilos, cianuros, nitritos, fenoles, tensioactivos, tintes y colorantes, eliminación de grasas, aceites y emulsiones, electro-deposición de metales pesados (Zn, Pb, Ni, Cr) y, más recientemente, eliminación de contaminantes emergentes (Moya-Llamas 2017).

### 1.2.2.1 Fundamentos de la electrocoagulación

#### 1.2.2.1.1 Mecanismos involucrados

Para entender los mecanismos de la electrocoagulación, primero, se debe abordar los conceptos sobre la estabilidad de las suspensiones de partículas. A medida que las partículas en suspensión se aproximan unas de las otras surgen fuerzas que tienden a mantener las superficies separadas (fuerzas de repulsión). La fuerza repulsora es producida por la interacción de las dobles capas eléctricas de las superficies (electrostática). La fuerza de atracción más importante es la denominada fuerza de London-van der Waals que surgen de las polarizaciones espontáneas eléctricas y magnéticas que crean un campo electromagnético fluctuante dentro de las partículas y en el espacio entre ellas (Figura 1.13). Estos dos tipos de fuerzas de repulsión y atracción forman la base de la teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO) de la estabilidad coloidal (Letterman 1999).

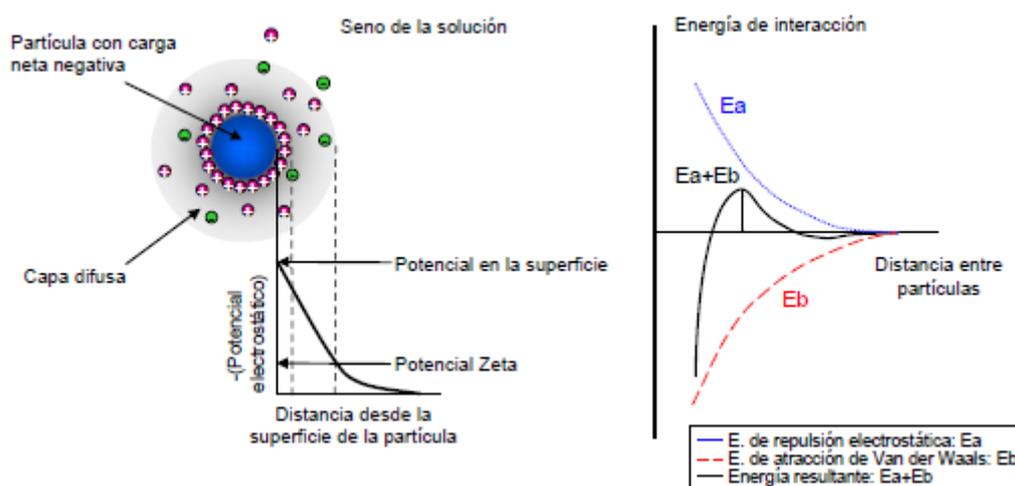


Figura 1.13 Esquema de las fuerzas de interacción que actúan sobre una partícula en suspensión (Martínez 2007)

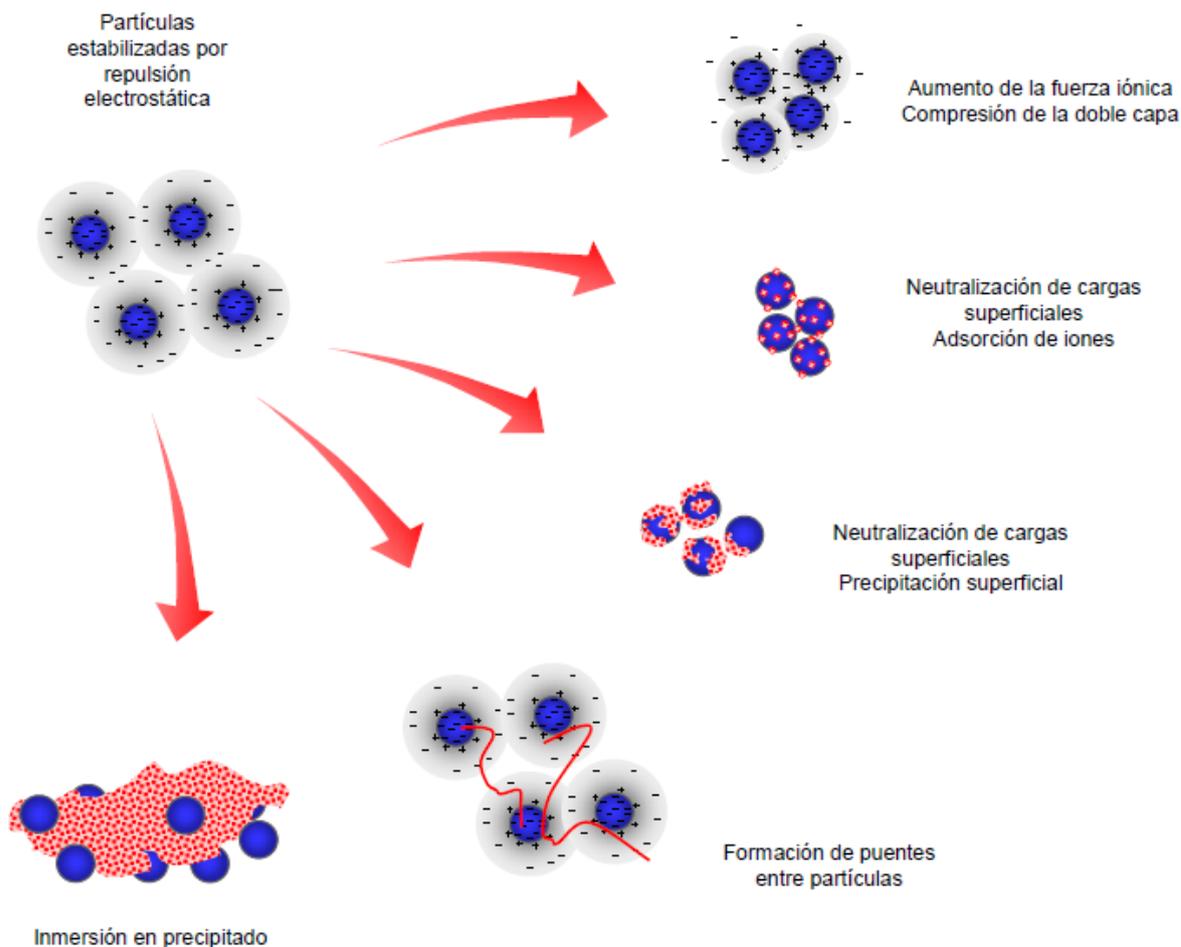
El objetivo de la coagulación es transformar esta suspensión estable en otra inestable. La coagulación puede ser definida, en principio, como la desestabilización de las partículas para conseguir que las fuerzas de atracción que existen entre dos partículas predominen sobre las de repulsión electrostática, de manera que las partículas se unan y den lugar a la formación de sólidos de mayor tamaño.

Los coagulantes generados a partir de la disolución electroquímica del ánodo pueden desestabilizar las partículas a través de diferentes mecanismos (Letterman 1999):

- **Compresión de la doble capa:** Los iones que son de signo opuesto a la carga neta de la superficie de las partículas entran en la capa difusa que rodea las partículas. Si se añaden suficientes de estos contra-iones, la capa difusa se comprime, reduciendo la energía requerida para mover dos partículas de parecida carga superficial en estrecho contacto.
- **La neutralización de carga superficial:** La desestabilización por neutralización de la carga superficial implica reducir la carga neta superficial de las partículas en suspensión. A medida que la carga neta superficial disminuye, el espesor de la capa difusa que rodea las partículas se reduce y la energía requerida para mover las partículas en contacto se minimiza. La mayoría de los coagulantes que se usan para la neutralización de cargas puede adsorberse sobre la superficie de las partículas hasta el punto que la carga neta superficial está invertida y, en algunos casos incrementada hasta que la suspensión esté reestabilizada. Para algunas superficies de partículas, como los óxidos e hidróxidos cargados positivamente, la adsorción de los aniones simples multivalentes (como el sulfato y el fosfato) o compuestos orgánicos polivalentes complejos (como los materiales húmicos) reducirán la carga positiva y desestabilizarán la suspensión.
- **Adsorción y punteo interpartículas:** la desestabilización por punteo ocurre cuando segmentos de un polímero de peso molecular algo elevado se adsorben sobre más de una partícula, y, con ello, se une a las partículas conjuntamente. Cuando una molécula de polímero entra en contacto con una partícula coloidal, algunos de los grupos reactivos que hay sobre el polímero se adsorben sobre la superficie de la partícula, y otras porciones se extienden dentro de la solución. Si una segunda partícula con superficie abierta es capaz de absorber la molécula extendida, después el polímero habrá formado un puente interpartículas. La molécula del polímero debe

ser suficientemente larga para extenderse más allá de la doble capa eléctrica (para minimizar la doble capa de repulsión cuando se aproximen las partículas) y la partícula que se agrega debe tener superficie disponible. La adsorción del exceso de polímero puede llevar a la reestabilización de la suspensión.

Estos mecanismos se ilustran en la Figura 1.14.



**Figura 1.14 Mecanismos de desestabilización de partículas por acción del coagulante generado (Martínez 2007)**

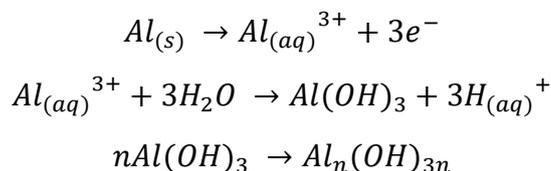
### 1.2.2.1.2 Reacciones intervinientes en el proceso

Como se ha mencionado anteriormente, en el proceso de la EC, el material anódico más utilizado es el aluminio y el hierro. Se describirán las principales reacciones que ocurren utilizando un ánodo de aluminio en el sistema tras la aplicación de una corriente eléctrica.

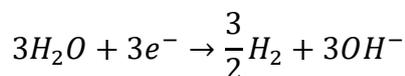
Primeramente, la oxidación del agua produce hidrógeno y oxígeno en el ánodo, mientras que el hidrógeno y el óxido de hidrógeno, debido a la reducción del agua, se generan en el cátodo. La disolución electrolítica del ánodo de aluminio produce especies monoméricas catiónicas

tales como  $Al^{3+}$  y  $Al(OH)_2^+$  en condiciones ácidas (electrooxidación). A valores de pH adecuados, primero se transforman en  $Al(OH)_3$  y finalmente se polimerizan a  $Al_n(OH)_{3n}$  de acuerdo con las siguientes reacciones (Picard 2000, Kobya et al. 2003, Bayramoglu et al. 2004, Chen 2004, Cañizares et al. 2005a):

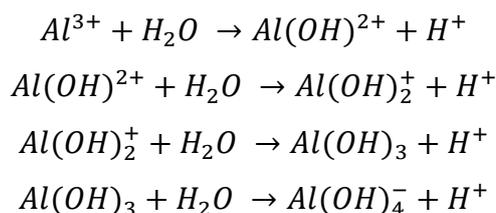
En el ánodo:



En el cátodo:



Otros compuestos se pueden formar en el sistema dependiendo del pH del medio acuoso:



La química acuosa del ion aluminio es muy compleja y la hidrólisis del aluminio da como resultado muchas sustancias monoméricas y poliméricas. Así, es conocido que, como productos del hidrólisis del aluminio(III), pueden formarse especies de peso molecular intermedio (oligómeros), tales como los dímeros y trímeros, y también especies de elevado peso molecular (polímeros) entre las que la más conocida es el tridecámero. Sin embargo, para bajas concentraciones de metal puede ignorarse la formación de estas especies, y considerar solamente la formación de especies monoméricas.

La especiación de aluminio y las sustancias monoméricas generadas se muestran en la Figura 1.15. Se puede observar que se produce una solubilidad mínima alrededor de valores de pH neutros, donde predomina la especie  $Al(OH)_3$ , mientras que la forma aniónica  $Al(OH)_4^-$  (aluminato) es la especie disuelta dominante a pH básico.

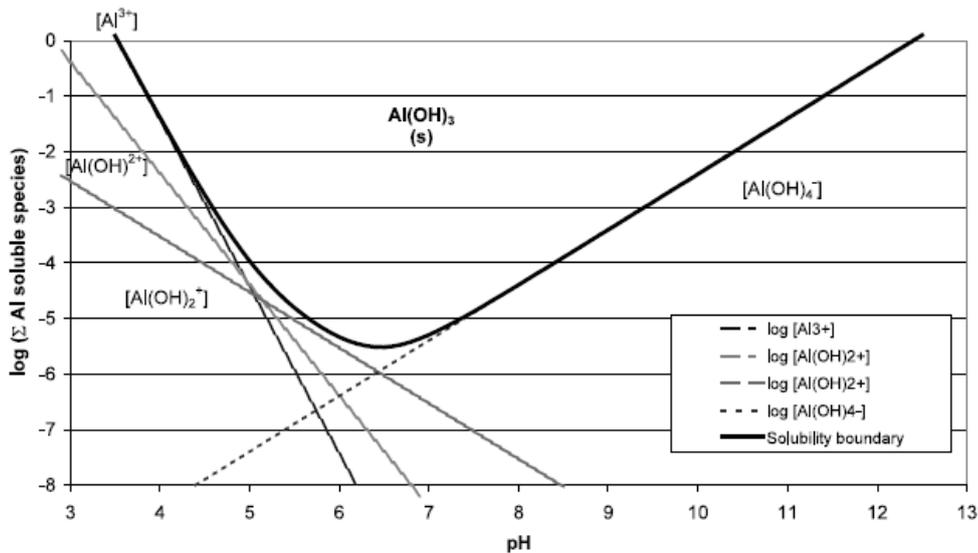


Figura 1.15 Diagrama de solubilidad del hidróxido de aluminio (Holt et al. 2002)

Un reactor electroquímico para llevar a cabo un proceso de electrocoagulación, se compone básicamente de un depósito, en el que se sumergen los dos electrodos (el ánodo o electrodo de trabajo, y el cátodo o electrodo inerte), y de una fuente de alimentación a la que se conectan los electrodos. Al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, comienzan los procesos de reducción en el cátodo y los de oxidación en el ánodo como se ha explicado anteriormente y se ilustra en la Figura 1.16.

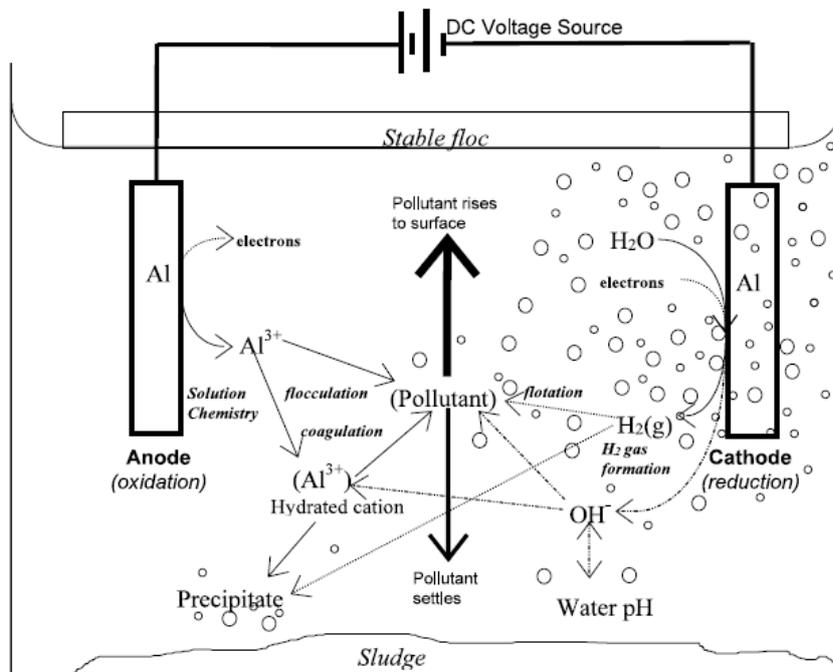


Figura 1.16 Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación (Holt et al. 2002)

### 1.2.2.2 Principales variables del proceso

En los procesos electrolíticos, además de las variables que típicamente influyen en los procesos químicos como el pH, conductividad y la temperatura, existen otras con igual o mayor importancia, como son la densidad de corriente, la naturaleza del ánodo y cátodo, la distancia existente entre los electrodos y el tiempo de exposición a la corriente eléctrica. Todas estas variables serán descritas a continuación:

#### a) Densidad de corriente

La densidad de corriente se define como el cociente de la intensidad aplicada (amperios) entre el área del electrodo anódico utilizado ( $m^2$ ):

$$DC = \frac{I}{A_{\text{ánodo}}} \quad \text{Ec. 1.15}$$

La densidad de corriente determina la cantidad de metal ( $Mn^+$ ) que se libera en el sistema: altas densidades de corriente permiten unidades de electrocoagulación más pequeñas. Sin embargo, cuando se emplean densidades de corriente demasiado elevadas, aumenta el empleo de energía eléctrica para la reacción paralela de generación de oxígeno y también la potencia disipada en forma de calor por efecto Joule (Cañizares et al. 2010). Una densidad de corriente demasiado grande, además del desperdicio de energía, también produciría una disminución significativa en la eficacia, ya que la sobredosificación puede revertir la carga de los coloides y redispersarlos (Hakizimana et al. 2017). Por tanto, se recomienda el empleo de densidades de corriente inferiores a  $25 A/m^2$  para el buen funcionamiento del proceso (Chen 2004).

El voltaje de celda (o la correspondiente densidad de corriente generada) es la variable manipulable con mayor influencia en el tratamiento electroquímico de un agua residual. En este punto, es importante resaltar que los costes de un proceso electroquímico se incrementan notablemente cuando se opera a elevados potenciales (modo potencioestático), o a elevadas densidades de corriente (modo galvanostático). El consumo energético de la celda puede ser calculado según se muestra en la siguiente ecuación (Akbal & Camcı 2010):

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad \text{Ec. 1.16}$$

Donde E es el consumo de energía ( $\text{kWh/m}^3$ ), U es el voltaje aplicado (voltios), I es la intensidad de corriente (amperios), t es el tiempo de la electrocoagulación (h) y V es el volumen de las aguas residuales tratadas (L).

La energía eléctrica que se suministra a la celda electroquímica puede ser mediante corriente alterna (CA) o bien como corriente continua (CC). Las características propias del paso de cada una de las corrientes a través del medio acuoso generan diferentes respuestas electroquímicas entre las placas y el agua residual tratada (Mollah et al. 2001). En general, la CC es el tipo de corriente eléctrica más ampliamente utilizado en EC. Sin embargo, cuando se aplica este tipo de corriente la superficie anódica puede aislarse por la formación de capas de óxido estables debido a las reacciones de oxidación que promueven los fenómenos de corrosión, generando la pasivación. La pasivación del ánodo de sacrificio disminuye considerablemente la eficiencia, aumenta la resistencia óhmica, y, en consecuencia, el potencial de la celda aumenta, aumentando los costes operacionales. El uso de corriente alterna (CA) se puede considerar como una alternativa porque los continuos cambios de polaridad evitan o reducen la formación de capas de pasivación y amplía la vida operativa de los ánodos (García-Segura et al. 2017).

#### **b) Material electrodico**

Los electrodos son pieza clave en los procesos electroquímicos. Su correcta elección es un factor crítico para determinar la viabilidad del proceso, ya que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía (Cañizares et al. 2010). En los procesos de electrocoagulación, el cátodo puede ser de metal, grafito, fibras de carbón, acero o titanio y el material anódico más empleado suelen ser láminas de aluminio o hierro (Chen 2004).

Los metales-iónicos de valencia de carga superior, como el  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , son preferidos debido a su mayor compresión eléctrica de la doble capa que mejora la coagulación de los contaminantes. Además, estos materiales también son preferidos por su fácil disponibilidad, su bajo coste y sus altas velocidades de electrodisolución (García-Segura et al. 2017).

En la bibliografía se encuentra la utilización de estos materiales indistintamente como ánodo y cátodo, ya que esta práctica permite la alternancia periódica de la polaridad y minimiza la formación de depósitos sobre la superficie de los electrodos.

Como consecuencia de su disolución, los ánodos van desapareciendo conforme transcurre el tratamiento, llegando un momento en el que es necesaria su reposición.

La cantidad de aluminio disuelto por oxidación anódica (m) se puede calcular teóricamente utilizando la ley de Faraday (Zaroual et al. 2006):

$$m = \frac{I \cdot M \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Donde m viene en gramos, I es la intensidad de corriente (A), t es el tiempo de la electrocoagulación (s), M es el peso molecular (26,98 g/mol), z es el número de valencia (3) y F es la constante de Faraday (96500 C/mol).

### c) Configuración del campo eléctrico

La distancia o separación entre electrodos es un parámetro importante en la eficiencia del proceso por el efecto del gradiente generado entre ambos.

El consumo de energía se puede reducir disminuyendo la distancia entre los electrodos, ya que una elevada corriente aplicada, además de aumentar el voltaje, también aumenta la caída óhmica entre el ánodo y el cátodo (Hakizimana et al. 2017).

La disipación de energía óhmica es directamente proporcional al espaciado de electrodos e inversamente proporcional a la conductividad de la solución. Por lo tanto, estos dos parámetros se pueden combinar en un solo parámetro que caracteriza la resistencia óhmica  $\Omega$ , en ohm/cm<sup>2</sup> (Gu et al. 2009):

$$\Omega = \frac{d}{\sigma} \quad \text{Ec. 1.18}$$

Donde d es la distancia entre los electrodos (cm) y  $\sigma$  la conductividad de la solución (S/cm).

### d) Tiempo de exposición a la corriente

En los sistemas de electrocoagulación la corriente eléctrica generalmente se aplica de manera intermitente en forma de pulsos ON/OFF. Estos ciclos favorecen el desprendimiento de la película de óxido que se genera en el electrodo.

**e) pH**

El pH es un parámetro fundamental del proceso dado que su relación con la disolución del hidróxido del metal se traduce en una importante influencia en la eficiencia del proceso.

El pH durante el proceso puede incrementarse para aguas residuales ácidas debido a la generación de hidrógeno molecular que se produce en el cátodo. Por el contrario, en aguas residuales alcalinas el pH puede decrecer y, en función de la naturaleza del contaminante, influir sobre la eficacia (Arango et. al 2012).

El rendimiento del proceso depende de la naturaleza del contaminante y la mejor remoción suele lograrse a valores de pH cercanos a 7 (Chen 2004). Las reacciones que se producen durante el proceso de electrocoagulación otorgan al medio acuoso capacidad buffer, especialmente en aguas residuales alcalinas (Kobyta et al. 2003).

García-Segura et al. (2017) compiló en su estudio algunos efectos del pH en el proceso de EC. El primer efecto está relacionado con el coagulante en solución que presenta diferentes especies en equilibrio dependiendo del pH: la especie iónica del metal, el hidróxido monomérico complejos y los complejos de hidróxido poliméricos. El tipo y la cantidad de estas especies son tan relevantes porque cada uno de ellos presenta diferentes interacciones con los contaminantes, dando diferentes actuaciones de coagulación. Por ejemplo, como se ha comentado anteriormente, en condiciones de alta alcalinidad, la especie predominante para ánodos de aluminio es  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , que presenta un bajo poder coagulante. Las condiciones de pH varían significativamente las propiedades fisicoquímicas de coagulantes, tales como: (i) la solubilidad de los hidróxidos metálicos, (ii) la conductividad eléctrica de los hidróxidos de metal y (iii) el tamaño de partículas coloidales de complejos coagulantes. El segundo efecto notable se relaciona con los cambios en la estructura química de los contaminantes. La protonación/desprotonación de grupos funcionales de los contaminantes, dependiendo de su pKa, afecta directamente a las cargas netas y también sus interacciones electrostáticas, por lo tanto, modificando la doble capa y consecuentemente afectando la formación de agregados. Sin embargo, otros efectos también pueden estar relacionados con el pH, como la influencia de otras especies presentes en la matriz de agua real.

**f) Conductividad**

Otro factor importante a tener en cuenta es la conductividad del agua a tratar. Cuando la conductividad no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar

su valor, consiguiéndose así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable (Cañizares et al. 2010).

El cloruro favorece significativamente el proceso de la EC independientemente del material anódico utilizado debido a su poder corrosivo significativo que promueve la liberación de especie coagulante. Por lo tanto, los voltajes requeridos para la electrodisolución son apreciablemente más bajos en presencia de cloruros como electrolito de soporte que los requeridos en los electrolitos a base de sulfato o nitrato (Hu et al. 2003).

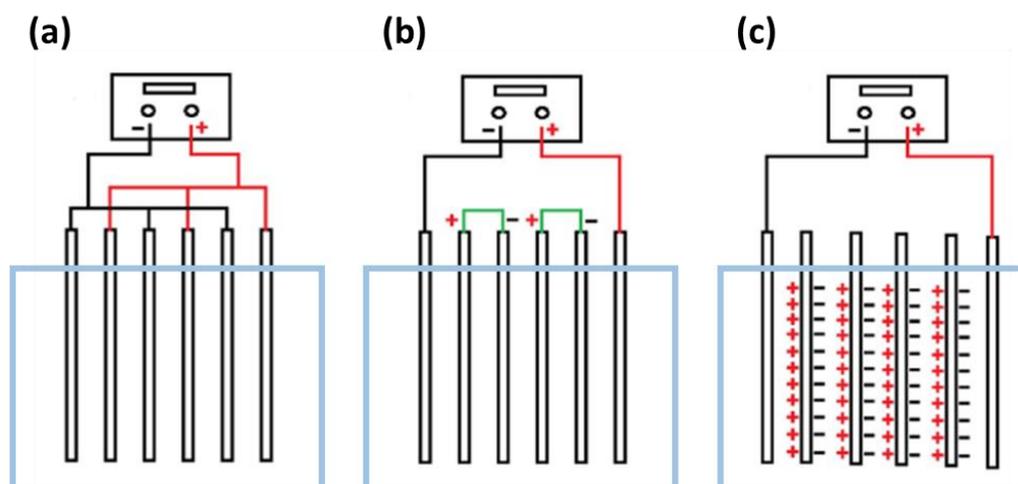
Por lo tanto, se recomienda que, entre los aniones presente, debe haber un 20% de  $\text{Cl}^-$  para garantizar una normal operación de la electrocoagulación (Chen 2004).

### **g) Temperatura**

El efecto de la temperatura en el proceso de electrocoagulación ha sido poco estudiado, si bien se ha encontrado un máximo en la eficacia de corriente con la temperatura a  $60^\circ\text{C}$  en el proceso de disolución de aluminio. Cuando la temperatura es demasiado alta, hay una reducción en los poros del gel de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , lo que resulta en flóculos más compactos y más propensos a depositar en la superficie del electrodo (Chen 2004). Sin embargo, el calentamiento del agua para alcanzar estas condiciones (excepción hecha del incremento de temperatura debido al efecto Joule, que ocurre de forma no intencionada), no tiene sentido desde el punto de vista económico (Martinez 2007).

### **1.2.2.3 Configuración de la EC**

En la literatura se puede encontrar varios tipos de configuraciones de reactores utilizados en la electrocoagulación. El tipo de reactor más común es el discontinuo con el ánodo y el cátodo dispuestos en forma vertical, sumergidos en el agua a tratar y conectados a una fuente de energía externa, además los electrodos pueden estar dispuestos en modo monopolar o bipolar como se presenta en la Figura 1.17 (Chen 2004).

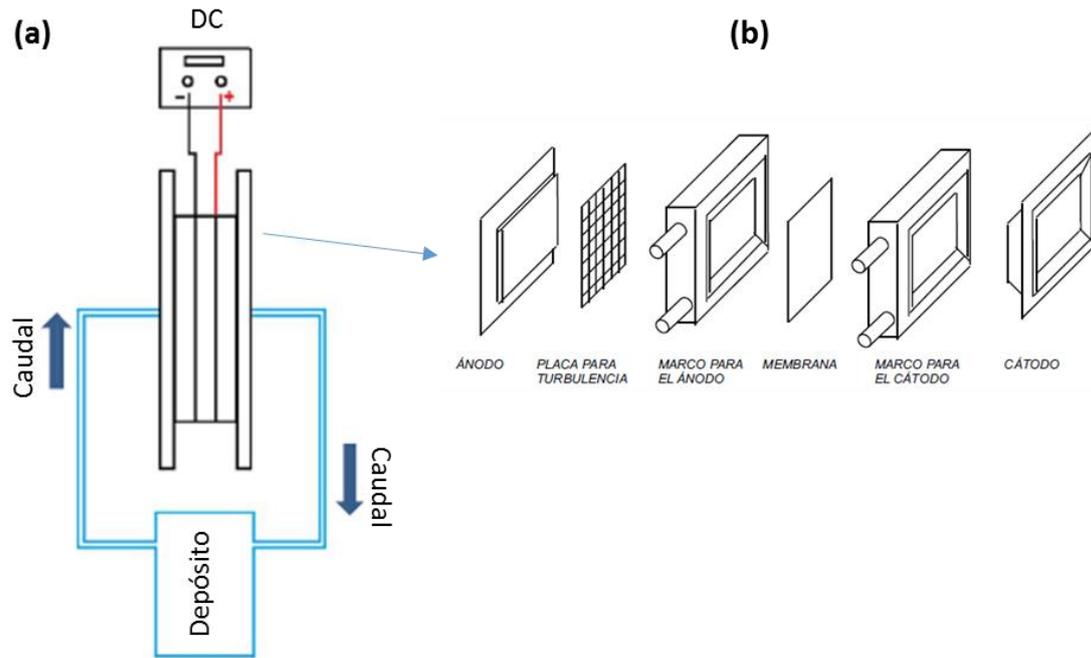


**Figura 1.17 Reactores tipo discontinuo: (a) Reactor con electrodos monopolares conectados en paralelo, (b) Reactor con electrodos monopolares conectados en serie, (c) Reactor con electrodos bipolares conectados en serie (adaptado de Garcia-Segura et al. (2017))**

En función de la disposición de los electrodos monopolares, cada uno de ellos puede trabajar como ánodo o cátodo dependiendo de su polaridad eléctrica en la célula electroquímica. Para los electrodos conectados en paralelo (a), cada ánodo de sacrificio está directamente conectado con otro ánodo en la celda; usando la misma condición para los cátodos. En la disposición en serie, cada par ánodo-cátodo está conectado internamente, pero no están conectados con los electrodos externos (b). En el caso de los electrodos bipolares, cada uno de los electrodos, exceptuando los externos, que son monopolares, presentan diferentes polaridades en cada uno de los lados del electrodo dependiendo de la carga del electrodo frontal (c). En la configuración en modo bipolar los electrodos siempre están en serie (Garcia-Segura et al. 2017).

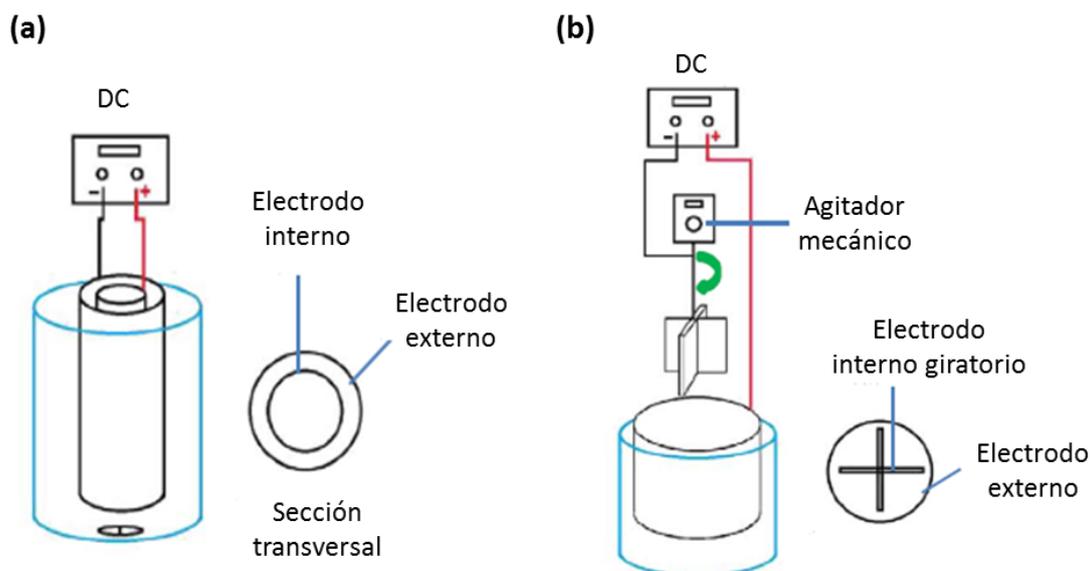
Garcia-Segura et al. (2017), tras una extensa revisión, reportaron que la configuración monopolar con los electrodos conectados en paralelo generalmente presenta menores costes operacionales, mientras que la configuración bipolar requiere menor mantenimiento de la instalación durante su uso y, a veces favorece mayores remociones de contaminantes.

El reactor tipo filtro prensa, está formado por una unidad de cobertura en forma de caja con un ánodo, un cátodo y una membrana como se muestra en la Figura 1.18. Este sistema hace que su operación y mantenimiento sea relativamente simple (Chen 2004). Mayores eficiencias de eliminación han sido logradas mediante el uso de este tipo de reactor para tratar soluciones que contienen metales y contaminantes no metálicos orgánicos e inorgánicos (Garcia-Segura et al. 2017).



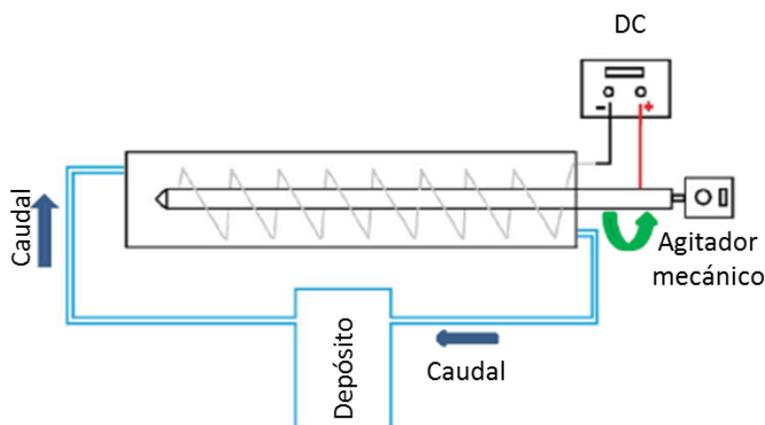
**Figura 1.18 (a) Reactor tipo filtro prensa (adaptado de Garcia-Segura et al. (2017)), (b) Detalle de la celda (Arango 2005)**

Los reactores cilíndricos pueden tener diferentes configuraciones. En la Figura 1.19a se muestra el reactor con electrodos internos y concéntricos. Estos electrodos (ánodo y cátodo) presentan una forma cilíndrica y se colocan uno dentro del otro. Una variación de este tipo de reactor se presenta en la Figura 1.19b, donde el ánodo es un electrodo cilíndrico, pero el cátodo consiste en un impulsor giratorio con dos cuchillas metálicas para homogeneizar mecánicamente la solución y evitar que las partículas se sedimenten en el reactor (Garcia-Segura et al. 2017). Cheng (2004) encontró en su revisión que este sistema puede reducir el cobre significativamente.



**Figura 1.19 Reactores cilíndricos (a) Con electrodos interno y concéntricos, (b) Con cátodo rotativo (adaptado de Garcia-Segura et al. (2017))**

Un sistema más novedoso informado por Garcia-Segura et al. (2017), son los reactores continuos con electrodos rotativos tipo tornillo (Figura 1.20). Estas celdas están diseñadas con una sección simétrica para favorecer una distribución uniforme de la velocidad del líquido que fluye alrededor de una varilla (ánodo de sacrificio) y de un cátodo en forma helicoidal. Ambos electrodos se colocan en el medio del reactor (con o sin rotación). Este tipo de reactor se utilizó para tratar aguas residuales generadas durante la producción de queso (Un et al. 2014).



**Figura 1.20 Reactores continuos con electrodos tipo tornillo (adaptado de Garcia-Segura et al. (2017))**

En el reactor de lecho fluidizado (Figura 1.21) el cátodo está hecho de partículas conductoras en contacto con un electrodo alimentador poroso que permite aumentar el área específica

superficial. Debido a la fluidización de las partículas por el flujo de agua, la distribución de la corriente no siempre es uniforme y la caída óhmica dentro de la celda es alta (Chen 2004). Con el objetivo de mejorar la tasa de transferencia de masa, Chen (2004) verificó el empleo de partículas inertes en un reactor comercial.

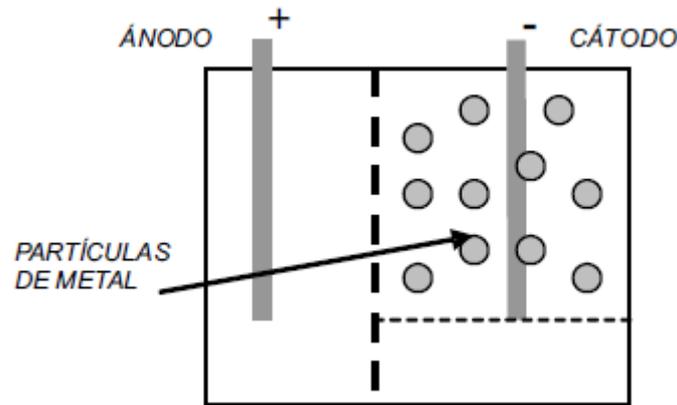


Figura 1.21 Reactor de lecho fluidizado (Arango 2005)

#### 1.2.2.4 Ventajas e inconvenientes de la EC

Según diversos autores (García-Segura et al. 2017, Brillas & Martínez-Huitl et al. 2015, Arango 2005) las principales ventajas del proceso de EC son:

- Los costes de operación son menores comparados con los procesos convencionales usando sales y polímeros para el tratamiento físico-químico.
- Requiere de equipos simples y de fácil operación.
- Elimina requerimientos de almacenamiento y uso de productos químicos.
- Genera lodos más compactos y en menor cantidad, lo que involucra menor problemática de la disposición final de estos lodos.
- El control de pH no es necesario, excepto para valores extremos.
- Produce flóculos más grandes que aquellos formados en la coagulación química y contienen menos agua ligada, mejorando la manejabilidad del lodo.
- Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes.
- El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminante más pequeñas, incrementando la coagulación de las mismas.
- Se consiguen efluentes de alta calidad.

- Los contaminantes son arrastrados por las burbujas a la superficie del agua tratada, donde pueden ser removidos con mayor facilidad.

Para Arango (2005) y Garcia-Segura et al. (2017) los principales inconvenientes en la utilización de la EC son:

- Es necesario reponer los electrodos de sacrificio.
- No es efectivo en la remoción de DBO soluble proveniente de solventes y anticongelantes.
- Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado.
- Puede ser un tratamiento costoso en regiones en las cuales el coste de la energía eléctrica es alto.
- En muchos casos, el óxido formado en el cátodo puede formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso.

### **1.3 Problemática actual sobre la presencia de microcontaminantes y su posible tratamiento**

El agua utilizada en municipios e industrias en su mayoría es convertida en agua residual. A medida que crece la demanda global de agua, el volumen de aguas residuales generadas y su nivel de contaminación se encuentran en constante aumento en todo el mundo (WWAP 2017).

La composición de las aguas residuales municipales puede variar notoriamente, lo cual refleja la gran diversidad de contaminantes liberados por las distintas fuentes domésticas, industriales, comerciales e institucionales. Según Luo et al. (2014b), el tratamiento de las aguas para mitigar cualquier tipo de contaminación siempre fue y continúa siendo una preocupación mundial. Además, recientemente, la detección en el medio acuático de los conocidos como "microcontaminantes (MCs)" se ha convertido en un problema de creciente preocupación medioambiental, ya que pueden tener efectos a largo plazo aún en pequeñas concentraciones (WWAP 2017).

Los principales microcontaminantes son clasificados como agentes tensioactivos, residuos farmacéuticos, productos de cuidado personal, diversos productos químicos de uso

doméstico, y pesticidas (Margot et al. 2015). Estos MCs están en continua evolución y aumento, y con frecuencia se detectan en concentraciones superiores a las esperadas (Sauvé & Desrosiers 2014). La intensificación agrícola ya ha incrementado el uso de sustancias químicas en todo el mundo en aproximadamente dos millones de toneladas por año, con herbicidas que representan el 47,5%, insecticidas el 29,5%, fungicidas el 17,5% y otros el 5,5% (De et al. 2014). Según IBAMA (2017), solamente en Brasil, uno de los mayores consumidores de pesticidas del mundo, en 2016 alcanzó consumos de ingredientes activos cercanos a 550 mil toneladas, lo que representa aproximadamente 2,8 veces los consumidos en 2006. ABIHPEC (2018) en su informe de resultados referente al año de 2017 publicó la lista de los diez consumidores mundiales de productos de higiene personal que es liderada por EUA, que representa 18,5% del consumo mundial, y seguidos de China, Japón, Brasil, Alemania, Reino Unido, Francia, India, Corea del Sur e Italia.

El constante aumento en la utilización de estos compuestos requiere tecnologías de tratamiento más eficientes para lograr su reducción o eliminación en las aguas residuales. En este sentido, los MBR ya probaron ser una tecnología confiable y prometedora en la eliminación de microcontaminantes, aunque recientes estudios sugieren que para incrementar la eliminación de estos contaminantes es necesario una combinación de tecnologías (Rodríguez 2018, Ensano et al. 2017).

A pesar de la conocida eficiencia de la tecnología MBR en la producción de efluentes de elevada calidad y de más de una década de avances significativos en el desarrollo de métodos para minimizar el ensuciamiento de la membrana (Aslam et al. 2017), este sigue siendo el problema más desafiante en su operación, lo que ha provocado que en los últimos ocho años las investigaciones sobre caracterizaciones y control de incrustaciones aumentasen considerablemente (Krzeminski et al. 2017, Meng et al. 2017).

### **1.3.1 Estrategias para controlar el ensuciamiento de la membrana en MBR**

Como se ha manifestado anteriormente, el ensuciamiento de la membrana es un fenómeno muy complicado y es el resultado de múltiples causas, de las cuales las características de las membranas, de la biomasa, del alimento y las condiciones de operación son los factores cruciales para entender los mecanismos de incrustación en un sistema de filtración por membrana.

Dentro de las características de la biomasa, muchas investigaciones coinciden que las EPS, compuestas principalmente por proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos, son consideradas como el factor de mayor impacto en el ensuciamiento de la membrana (Urkiaga et al. 2015, Santos & Judd 2011, Meng et al. 2009a). Muchos autores reportaron que los carbohidratos son los que más contribuyen al ensuciamiento (Dvořák et al. 2011, Le-Clech et al. 2006) debido a su carácter hidrofílico (Liu & Fang 2003) y, por lo tanto, pueden interactuar fuertemente con la membrana. Además, otros estudios indicaron que los carbohidratos tienen tasas de biodegradación mucho más bajas que las proteínas (Hocaoglu & Orhon, 2010, Meng et al. 2009b), y también tienen una naturaleza de alto peso molecular, lo que conduce a un mayor potencial de acumulación en los MBR (Meng et al. 2017).

Judd (2006) propuso 5 estrategias para controlar el ensuciamiento en un sistema MBR: la aplicación de un adecuado pre-tratamiento al agua de entrada, el empleo de protocolos apropiados de limpieza química y física, la reducción del flujo, el aumento de la aireación y la modificación química o bioquímica del licor mezcla.

Meng et al. (2009a) dividió las estrategias para prevenir el ensuciamiento de las membranas en 3 grupos: control hidráulico, control biológico y control químico. Para el control hidráulico propuso que las condiciones más favorables para minimizar el ensuciamiento de la membrana serían alcanzadas a altos valores de TRH, mayor tamaño de burbuja para el rascado tangencial de la membrana y mayores tiempos de retrolavado/relajación. Referente al control biológico, la elevada edad del lodo, menores concentraciones de MLSS y en la relación F/M que evitaría una producción excesiva de EPS (enlazadas y solubles) y también viscosidades más bajas, implicaría en reducciones del ensuciamiento. Por último, para el control químico, reportó estudios que agregaron adsorbentes o coagulantes a la biomasa y la realización de limpiezas con agentes químicos.

Agregar coagulantes químicos a la biomasa (coagulación convencional) para modificar las características del licor mezcla, puede favorecer el proceso de filtración y reducir el ensuciamiento (Krzeminski et al. 2017). Algunos estudios adicionaron sulfato de aluminio (Choi & Dempsey 2004) o cloruro férrico (Guigui et al. 2002) para reducir el ensuciamiento en membranas de UF. Otras investigaciones, para minimizar el ensuciamiento en MBR, utilizaron el sulfato férrico (Wu et al. 2006) o sulfato de aluminio (Lee et al. 2001).

No obstante, otra alternativa a la a adición de coagulantes químicos para minimizar el ensuciamiento en las membranas es la utilización de la coagulación asistida electroquímicamente, más conocida como electrocoagulación (EC), ya que demostró ser una tecnología competitiva frente al proceso de coagulación convencional (Cañizares et al. 2005b, Cañizares et al. 2007b).

La EC se utilizó como un tratamiento previo para minimizar el ensuciamiento de las membranas de MF (Sasson & Adin 2010), membranas de UF (Timmes et al. 2009) y en los últimos años, la aplicación de la EC en MBR, conocida como Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR), ha ganado mucha atención entre la comunidad científica debido a su elevado potencial para minimizar el ensuciamiento de las membranas (Ibeid et al. 2013, Hasan et al. 2012, Liu et al. 2012a,b, Bani-Melhem & Elektorowicz 2011).

### 1.3.2 Estrategias para aumentar la eliminación de los microcontaminantes más refractarios al sistema MBR

La tecnología MBR es muy conocida por producir efluentes de elevada calidad y son capaces de eliminar eficazmente una amplia gama de MCs, incluidos los compuestos que son resistentes al proceso de lodos activados y otros procesos convencionales (Luo et al. 2014b, Radjenović et al. 2009a).

La eliminación de MCs en el sistema MBR puede verse afectada por el tiempo de retención celular, la concentración de sólidos en suspensión, la existencia de los compartimientos anóxicos y anaeróbicos, la composición de las aguas residuales, la temperatura de operación, el pH y la conductividad (Luo et al. 2014b).

En la Tabla 1.4 se compilan algunos estudios relacionados con la eliminación de microcontaminantes en el sistema MBR.

**Tabla 1.4 Eliminaciones de algunos MCs en el sistema MBR (adaptado de Rodríguez 2018)**

Tipo de agua	Membrana y condiciones experimentales	Compuesto	Eliminación media (%)	Referencia
Agua residual sintética	MFH de polietileno a escala de laboratorio; A: 0,2 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,4µm; TRH: 8, 6 y 4 h; SRT: 350 días; MLSS: 5,2-13,7 g/L	El bisfenol A	> 93,7	(Chen et al. 2008)

Agua residual sintética	MFH de fluoruro de polivinilideno (PVDF) a escala de laboratorio; A: 0,2 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,4 µm; TRH: 1 día o 3 días; MLSS: 2,3-4,6 g/L	Ibuprofeno	~ 100	(Bo et al. 2009)
		Diclofenaco	Menor	
		Carbamazepina	Menor	
Agua residual real	MP a escala piloto; tamaño de poro 0,4 µm; SRT: 30 días; TRH: 15 h; MLSS: 6,7-26 g/L	Eritromicina	43	Radjenovic et al. 2009
		Ofloxacina	95,2	
		Trimetoprim	66,7	
		Carbamazepina	< 10	
		Diclofenaco	65,8	
		Ibuprofeno	99,2	
Agua residual sintética	MFH de ultrafiltración (UF) a escala de laboratorio; A: 0,047 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,04 µm; SRT: 70 días; TRH: 24 h; MLSS: 8,6-10 g/L	Acetaminofeno	99,8	(Tadkaew et al. 2011)
		Ibuprofeno	96,7	
		Diclofenaco	7,3	
		Carbamazepina	13,4	
		17β-estradiol	> 99,4	
		17α-etinilestradiol	93,5	
Efluente del hospital	MP de polietersulfona (PES) UF a escala piloto; A: 7 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 38 nm; SRT: 30-50 días; MLSS: 2 g/L	El bisfenol A	90,4	(Kovalova et al. 2012)
		Carbamazepina	- 6	
		Trimetoprim	96	
Agua residual real	MFH a gran escala; A: 235 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,1-0,2 µm; SRT: 10-15 días; TRH: 1 día; MLSS: 7,5-8,5 g/L	Atenolol	99	(Trinh et al. 2012)
		Ibuprofeno	~ 100	
		Diclofenaco	43	
		Carbamazepina	24	
		Trimetoprim	30	
		Estrona	~ 100	
		Estriol	~ 100	
Agua residual real	MP a escala piloto; A: 16 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,4 µm; SRT: 30 días; TRH: 1 día; MLSS: 8,0 g/L	Bisfenol A	~ 100	Cartagena et al. 2013
		Acetaminofeno	~ 100	
		Ibuprofeno	~ 100	
		Cafeína	~ 100	
		Carbamazepina	0 - 4	
		Diclofenaco	31 - 71	
		Triclosán	46 - 82	
Agua residual sintética	MFH de UF a escala de laboratorio; A: 0,047 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,04 µm; TRH: 19 h	4-t-OP	86 - 99	Ensano et al. (2017)
		4-OP	42 - 78	
		Bisfenol A	88 - 96	
		Diclofenaco	50	
		Carbamazepina	48	
		Amoxicilina	42	

		Diclofenaco	60	
		Carbamazepina	50	
		17 $\beta$ -estradiol	~ 100	
		17 $\alpha$ - etinilestradiol	94	
Agua residual sintética	MFH de PVDF a escala de laboratorio; A: 1,0 m <sup>2</sup> ; tamaño de poro 0,4 $\mu$ m; TRH: 20 h; SRT: 30 días; MLSS: 2,13 g/ L	Metilparabeno/ etilparabeno/ propilparabeno/ butilparabeno	~ 100	(Rodríguez 2018)
		Ibuprofeno	~ 100	
		4-t-OP / 4-OP	~ 100	
		Triclosán	~ 100	
		Bisfenol A	~ 100	
		Estrona	~ 100	

En la Tabla 1.4 se puede observar que el sistema MBR suele presentar elevadas eliminaciones para contaminantes como ibuprofeno, estrona, bisfenol A, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, metilparabeno, etilparabeno propilparabeno, butilparabeno, 4-t-OP, nicotina, cafeína, acetaminofeno, triclosán y 4-OP, aunque, para los dos últimos compuestos, en el tratamiento de un agua residual real, Cartagena et al. (2013) observaron menores porcentajes de eliminación.

El MBR es eficiente en la eliminación de un gran número de contaminantes, ya que puede promover la degradación microbiana y la retención física de todas las moléculas mayores que el peso molecular de corte de la membrana. No obstante, la Tabla 1.4 muestra la existencia de compuestos más refractarios al tratamiento MBR y que presentan escasa eliminación como los fármacos diclofenaco y carbamazepina. La escasa eliminación de estos compuestos también ha sido también reportada por otros autores (Li et al. 2015, Fan et al. 2014, Radjenović et al. 2009a).

Para aumentar la eliminación de los compuestos más refractarios al sistema MBR, se han estudiados sistemas combinados. Cartagena et al. (2013) aplicaron al efluente del MBR un pos-tratamiento con membranas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). En las dos combinaciones MBR+NF y MBR+OI, lograron aumentar la eliminación de la carbamazepina y del diclofenaco hasta un 93% y 98%, respectivamente, aunque las eliminaciones del triclosan y 4-OP no superaron el 85%. Rodríguez (2018) aplicó cuatro post-tratamientos individuales al MBR: ozonización (O<sub>3</sub>), fotólisis UV, NF y OI. Con las

combinaciones MBR+O<sub>3</sub>, MBR+NF, MBR+OI se alcanzaron eliminaciones de diclofenaco y carbamazepina superiores al 95%. La combinación MBR+UV eliminó un 76% y 93% de la carbamazepina y diclofenaco, respectivamente. Ensano et al. (2017) combinaron el MBR con la electrocoagulación (EMBR) para tratar un agua residual sintética dopada con 10 µg/L de cada contaminante y lograron aumentar las eliminaciones de diclofenaco, carbamazepina y amoxicilina a valores cercanos a 80%.

### **1.3.3 Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR)**

Una tecnología recientemente desarrollada llamada Electro-Biorreactor de Membrana combina tres procesos; tratamiento biológico, filtración de membrana y electrocoagulación.

Como se ha indicado, la electrocoagulación puede ser capaz de reducir la adhesión oblicua en la superficie de la membrana y mejorar la eficiencia de eliminación de diversos contaminantes. La disolución electrolítica del ánodo produce coagulantes catiónicos que unen las impurezas y esta cantidad de catión generada tiene efecto significativo sobre la eficiencia del proceso.

Para lograr buenos resultados utilizando la tecnología EMBR, los parámetros de operación adoptados juegan un papel fundamental. Los materiales de los electrodos (ánodo y cátodo) y la distancia existente entre ellos (d), las densidades de corriente aplicadas (DC) y los tiempos de exposición a corriente eléctrica son las principales variables del proceso. La Tabla 1.5 presenta un resumen de los parámetros adoptados por estudios realizados con EMBR.

Tabla 1.5 Parámetros operacionales del sistema EMBR

Tipo de Agua	Volumen del reactor	Membrana / tamaño de poro	Ánodo / Cátodo	d (cm)	DC	Tiempos	Referencia
residual sintética (DQO= 334 mg/L)	13,4 L	MFH / 0,04 $\mu\text{m}$	hierro /hierro	5,5	1 V/cm	15 min ON/45 min OFF	Bani-Melhem & Elektorowiz, 2010, 2011
residual sintética/ residual municipal	8,5 L	MFH / 0,04 $\mu\text{m}$	aluminio / aluminio	-	1,2 V/cm	10 min ON/30 min OFF	Wei et al. 2012
residual municipal (COD= 316 mg/L)	235 L	PVDF, MFH / 0,1 $\mu\text{m}$	aluminio / acero inoxidable	-	12 A/m <sup>2</sup>	5 min ON/10 min OFF	Hasan et al. 2014
residual municipal (COD= 800 mg/L)	-	MF	aluminio / acero inoxidable	-	5 a 20 A/m <sup>2</sup>	5 min ON/15 min OFF	Giwa & Hasan 2015
residual industrial (efluente EDAR, COD= 251 mg/L)	32 L	PES, MP / 0,04 $\mu\text{m}$	hierro /hierro	5	2,5 a 20 mA/cm <sup>2</sup>	105 min	Hosseinzadeh et al. 2015
residual sintética (COD= 800 mg/L)	9 L	PTFE, MP / 0,4 $\mu\text{m}$	aluminio / aluminio	5	10 a 40 A/m <sup>2</sup>	15 min ON/45 min OFF	Hua et al. 2015
residual sintética (COD= 350 mg/L)	13,5 L	PVDF, MFH, / 0,1 $\mu\text{m}$	acero inoxidable / acero inoxidable	9	5 a 23 A/m <sup>2</sup>	1,7-6,7 min ON/3,3-8,3 min OFF	Tafti et al. 2015
residual sintética (COD= 450 mg/L)	13 L	PVDF, MFH / 0,04 $\mu\text{m}$	aluminio / acero inoxidable	6	5 A/m <sup>2</sup>	5 min ON/20 min OFF	Ensano et al. 2017
residual sintética	8 L	PVDF, MFH / 0,04 $\mu\text{m}$	aluminio / acero inoxidable	-	15 A/m <sup>2</sup>	5 min ON/ 20 min OFF	Ibeid et al. 2017
residual sintética (COD= 556 mg/L)	13 L	PVDF, MFH / 0,04 $\mu\text{m}$	aluminio / acero inoxidable	6	1 V/cm y 3 V/cm	5 min ON/20 min OFF	Borea et al. 2017

El primer estudio utilizando la tecnología EMBR fue realizado por Bani-Melhem & Elektorowicz (2010) con un reactor cilíndrico a escala de laboratorio y se alcanzó una reducción del fouling de 16,3% y una disminución de la resistencia específica a la filtración hasta un 40% cuando es comparado con el MBR convencional.

Wei et al. (2012) utilizaron una planta EMBR durante 4 meses a temperatura ambiente con alimentación sintética y 2 meses a 10°C con aguas residuales reales. En dicho estudio se reportó una baja influencia en las actividades biológicas de la biomasa, utilizando una intensidad débil (1,2 V/cm; ya que tanto en el EMBR como en el MBR se eliminaron 99% de nitrógeno amoniacal y 95% de DQO disuelta. Además, reportaron una mayor eliminación de orto-P (> 90%) mediante el EMBR, comparado con el 47-61% de eliminación obtenido en el sistema MBR.

Hasan et al. (2014), tras siete semanas de operación en condiciones estables lograron eliminaciones de materia orgánica y nutrientes superiores al 92%. Hasan et al. (2014) también relacionaron el rendimiento superior del EMBR con el cambio en las propiedades del lodo (tamaño de flóculos, EPS, IVF, potencial zeta) y reportaron que la mejora observada en la calidad del lodo tendría un impacto apreciable sobre el coste excesivo de la gestión de lodos.

En el estudio realizado por Giwa & Hasan (2015) se aplicó densidades de corriente que variaron de 5 a 20 A/m<sup>2</sup> y se verificó que está última alcanzó concentraciones más bajas de DQO, nitrógeno total, fósforo total y hierro en el efluente.

La planta piloto operada por Hosseinzadeh et al. (2015) se alimentó con un efluente tratado no clorado de una estación de tratamiento de aguas industriales con el objetivo de utilizarla como pretratamiento de una planta de ósmosis inversa. Hosseinzadeh et al. (2015) estudiaron la eficiencia de la planta piloto cambiando unos parámetros y observaron que la eficiencia de eliminación de DQO incrementó al aumentar la distancia entre los electrodos de 4 a 5 cm, pero disminuyó cuando la distancia fue de 6 cm, por lo tanto, establecieron en 5 cm la distancia óptima entre los electrodos. Por otro lado, Hosseinzadeh et al. (2015) también reportaron que la densidad de corriente máxima que no perturba la actividad biológica de los microorganismos fue de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Para definir la densidad de corriente a ser aplicada en un reactor EMBR continuo, Hua et al. (2015) primeramente operaron un reactor discontinuo aplicando densidades de 10, 20, 30 y

40 A/m<sup>2</sup> con un tiempo de contacto de 15 minutos. También reportaron que no se encontraron reducciones notables en la actividad microbiana (SOUR) para las densidades de 10, 20 y 30 A/m<sup>2</sup>, mientras que el SOUR se redujo significativamente en la densidad de 40 A/m<sup>2</sup>, lo que indica que un campo eléctrico alto y una alta concentración de la disolución de aluminio es significativamente nociva para los microorganismos. Además, con las densidades de 10 y 20 A/m<sup>2</sup> lograron una reducción de las EPS totales, mientras que para la densidad de 40 A/m<sup>2</sup> observaron un aumento repentino de dichas sustancias.

En la investigación realizada por Tafti et al. (2015), se reportó que la aplicación de diferentes combinaciones de densidades de corriente y tiempos de exposición afectan directamente la eficiencia del sistema en cuanto a calidad del efluente y reducción del ensuciamiento de la membrana. Observaron un menor ensuciamiento de la membrana y una mejora en la eficiencia de eliminación orgánica con la aplicación de una densidad de corriente de 12,5 A/m<sup>2</sup> y tiempos de exposición de 6,7 min ON/3,3 min OFF, además de constatar una reducción en la eficiencia del proceso con una densidad de 20 A/m<sup>2</sup>.

Ensano et al. (2017) investigó la eficiencia del sistema EMBR en la eliminación de tres compuestos orgánicos recalcitrantes (diclofenaco, carbamazepina y amoxicilina). Estos autores lograron con el EMBR un incremento de aproximadamente 26% en las eliminaciones de estos compuestos orgánicos con respecto al MBR convencional, además de una disminución del 44% en el ensuciamiento de la membrana.

En el estudio realizado por Ibeid et al. (2017) se demostró que el producto microbiano soluble (SMP) tiene un efecto más significativo que los sólidos suspendidos volátiles (MLVSS) en el ensuciamiento de la membrana. Además, reportaron que la electrocoagulación afecta las propiedades del lodo que incluyen la concentración de SMP, compuestos orgánicos coloidales, compuestos orgánicos solubles, sustancias húmicas, potencial zeta, tamaño del flóculo y la filtrabilidad del lodo, no obstante, el grado de estos cambios varían según la densidad de corriente, tiempo de exposición y la concentración de la biomasa.

En el estudio realizado por Borea et al. (2017) con aguas residuales sintéticas, se alcanzó una reducción de la frecuencia de limpieza química y la tasa de ensuciamiento de la membrana se redujo en un 15.84% y 54.33% al aplicar gradientes de voltaje de 1 V/cm y 3

V/cm, respectivamente. Borea et al. (2017) también observaron elevadas eliminaciones de fósforo y nitrógeno amoniacal, además de menores concentraciones de EPS.



## CAPÍTULO 2. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN





## 2 Objeto y alcance de la presente investigación

En la presente tesis doctoral se investiga la eficiencia del Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR) en la reducción del ensuciamiento de la membrana y en la mejora de la calidad del efluente.

Otras investigaciones previas, han utilizado EMBR a escala de laboratorio alimentados con aguas residuales sintéticas, reportando la reducción del ensuciamiento de la membrana (Ibeid et al. 2013, Bani-Melhem & Elektorowicz 2011) y la mejora en la eliminación de materia orgánica (Hosseinzadeh et al. 2015), nutrientes (Tafti et al. 2015, Wei et al. 2012) y productos farmacéuticos (Ensano et al. 2017). El presente estudio es el primero en investigar la eficiencia del sistema EMBR a escala piloto (635 L) alimentado con dos tipos de aguas residuales reales. Se han aplicado tres densidades de corriente distintas. Se ha evaluado el grado de eliminación de microcontaminantes (MCs) pertenecientes a las familias de los fármacos y pesticidas.

La planta piloto se operó en dos etapas distintas, siendo la primera etapa en la EDAR de Santomera-Murcia y la segunda en la EDAR de Monte Orgegia-Alicante. Se verificó el comportamiento del sistema EMBR frente a distintas características del afluente y sometidas a influencias estacionales. En la EDAR de Santomera, la planta piloto se alimentó con un agua residual municipal (doméstico e industrial) y en la EDAR de Monte Orgegia con un agua residual urbana sin aporte industrial.

En las dos etapas de operación del sistema EMBR se aplicaron tres diferentes densidades de corriente y sus resultados fueron comparados con el sistema MBR convencional.

Los objetivos específicos que se plantean en esta tesis doctoral son:

1. Evaluar el comportamiento del sistema EMBR durante la operación continua.
2. Verificar el efecto de la densidad de corriente en la calidad del efluente:
  - Estudiar los rendimientos en cuanto a eliminación de materia orgánica.
  - Estudiar los rendimientos en cuanto al potencial de reducción de nutrientes (nitrógeno total, amonio y fósforo total).
  - Evaluar la eliminación/degradación de los MCs seleccionados.

- Realizar un análisis estadístico para verificar el efecto de la electrocoagulación en la calidad del efluente.
3. Verificar el efecto de la densidad de corriente en las propiedades del lodo:
    - Estudiar los parámetros biocinéticos y los bioindicadores presentes.
    - Evaluar la evolución de la concentración de MLSS, del índice volumétrico del lodo, de la viscosidad y los cambios provocados en la morfología flocular.
    - Evaluar el comportamiento de la concentración de EPS.
    - Calcular la evolución de la concentración de aluminio.
    - Realizar un análisis estadístico para verificar el efecto de la electrocoagulación en las propiedades del lodo.
  4. Verificar el efecto de la densidad de corriente en el ensuciamiento de la membrana.
  5. Analizar la correlación existente entre las propiedades del lodo y la densidad de corriente sobre el ensuciamiento de la membrana mediante análisis estadístico.
  6. Estimar el consumo energético de cada densidad de corriente aplicada.

## CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS





### **3 Materiales y Métodos**

En el presente apartado se describe la planta piloto utilizada, los equipos e instrumentos de medición empleados, la planificación experimental con los tipos de ensayos y métodos analíticos realizados. Toda la fase experimental fue realizada en el laboratorio del Instituto Universitario del Agua y Ciencias Ambientales (IUACA) de la Universidad de Alicante, en la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Santomera-Murcia y en la EDAR de Monte Orgegia-Alicante.

#### **3.1 Planificación experimental**

En la Tabla 3.1 se indican los parámetros analizados, los puntos y la frecuencia de muestreos.

Tabla 3.1 Parámetros y ensayos realizados

Parámetros	Frecuencia muestreos	EDAR SANTOMERA <sup>(1)</sup>			EDAR MONTE ORGEGIA <sup>(3)</sup>		
		Afluyente	Licor Mezcla	Efluente	Afluyente	Licor Mezcla	Efluente
pH	2 x semana	x	x	x	x	x	x
Conductividad	2 x semana	x	x	x	x	x	x
Potencial Redox	2 x semana				x	x	x
MLSS	2 x semana		x			x	
SSV	2 x semana		x			x	
V30	2 x semana		x			x	
Filtrabilidad	2 x semana		x			x	
Viscosidad	2 x semana					x	
DQO	2 x semana	x		x	x		x
Nitrato	2 x semana				x		x
Nitrito	2 x semana				x		x
Amonio	2 x semana				x		x
Nitrógeno Total	2 x semana	x		x	x		x
Fósforo Total	2 x semana	x		x	x		x
Turbidez	2 x semana	x		x	x		x
EPS-Proteínas	2 x semana		x <sup>(2)</sup>			x	
EPS-Azúcares	2 x semana		x <sup>(2)</sup>			x	
EPS-Sustancias Húmicas	2 x semana		x <sup>(2)</sup>			x	
Contaminantes Emergentes	2 x semana	x <sup>(2)</sup>		x <sup>(2)</sup>	x		x
Respirometría	1 x fase					x	
Bioindicadores y morfología flocular	1 x fase					x <sup>(4)</sup>	

<sup>(1)</sup> Ensayos realizados en las instalaciones de la EDAR Santomera dentro del marco del proyecto IFIDTA/2015/17 con la empresa Red Control.

<sup>(2)</sup> Ensayos realizados por laboratorio externo (Laboratorios Tecnológicos de Levante - LTL) dentro del marco del proyecto IFIDTA/2015/17 con la empresa Red Control.

<sup>(3)</sup> Ensayos realizados en el laboratorio del Instituto Universitario del Agua y Ciencias Ambientales (IUACA) de la Universidad de Alicante.

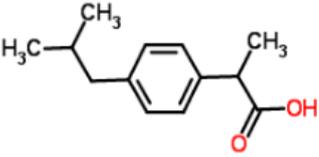
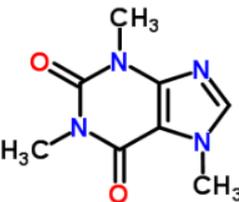
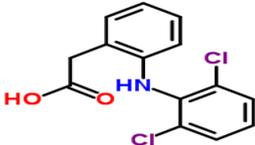
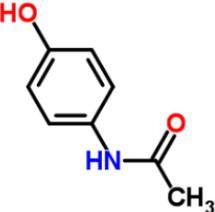
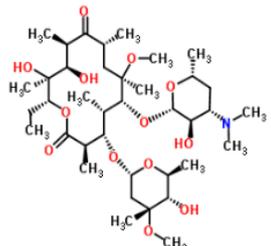
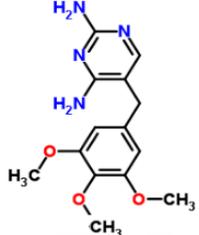
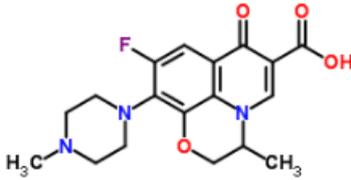
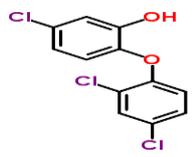
<sup>(4)</sup> Ensayos realizados en el laboratorio del ciclo integral del agua de AMAEM (Aguas Municipalizadas de Alicante Empresa Mixta) por la directora técnica Carmen Moreno Camacho.

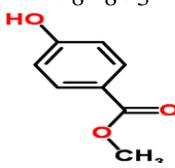
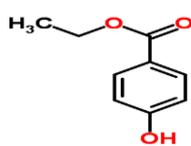
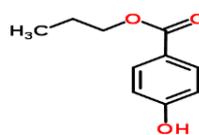
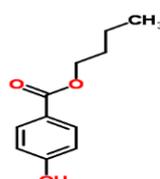
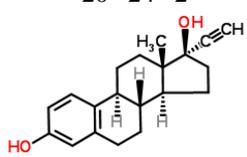
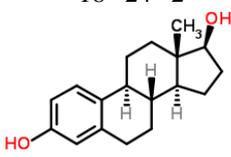
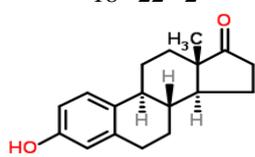
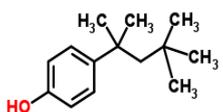
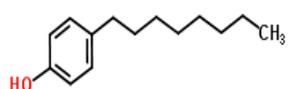
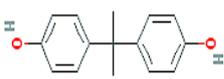
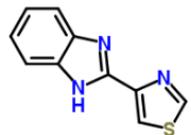
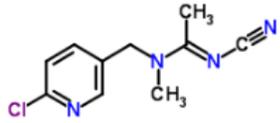
Para los ensayos de los contaminantes emergentes fueron seleccionados los siguientes compuestos, relacionados con las características de las aguas residuales a tratar:

- EDAR SANTOMERA: Eritromicina, Trimetoprim, Ofloxacina, Claritromicina, Acetaminofeno (Paracetamol), Diclofenaco (Voltarén), Carbamazepina, Cafeína, Tiabendazol y Acetamidrid.
- EDAR MONTE ORGEGIA: Ibuprofeno, Triclosan, Carbamazepina, Diclofenaco, Cafeína, Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno, Estrona, 17- $\alpha$ -etinilestradiol, 17- $\beta$ -estradiol, 4-tert-Octilfenol (4-t-OP), 4-Octilfenol (4-OP) y Bisfenol A.

En la Tabla 3.2 se describen las estructuras y formulas empíricas moleculares de todos los contaminantes seleccionados pertenecientes a las familias de los fármacos, productos de higiene personal, parabenos, hormonas, surfactantes, plastificantes y pesticidas.

**Tabla 3.2 Contaminantes emergentes seleccionados**

FÁRMACOS		
Ibuprofeno $C_{13}H_{18}O_2$	Cafeína $C_8H_{10}N_4O_2$	Carbamazepina $C_{15}H_{12}N_2O$
		
Diclofenaco $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	Acetaminofeno (Paracetamol) $C_8H_9NO_2$	Eritromicina $C_{37}H_{67}NO_{13}$
		
Claritromicina $C_{38}H_{69}NO_{13}$	Trimetoprim $C_{14}H_{18}N_4O_3$	Ofloxacina $C_{18}H_{20}FN_3O_4$
		
PRODUCTO DE HIGIENE PERSONAL		
Triclosan $C_{12}H_7Cl_3O_2$		

PARABENOS		
<p>Metilparabeno C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></p> 	<p>Etilparabeno C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></p> 	<p>Propilparabeno C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub></p> 
<p>Butilparabeno C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></p> 		
HORMONAS		
<p>17-<math>\alpha</math>-etinilestradiol C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub></p> 	<p>17-<math>\beta</math>-estradiol C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub></p> 	<p>Estrona C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub></p> 
SURFACTANTES		
<p>4-tert-Octilfenol C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O</p> 	<p>4-Octilfenol C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O</p> 	
PLASTIFICANTE		
<p>Bisfenol A C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub></p> 		
PESTICIDAS		
<p>Tiabendazol C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S</p> 	<p>Acetamiprid C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub></p> 	

Fuente: <http://www.chemspider.com/>

Todos los parámetros presentados en la Tabla 3.1 fueron analizados en las cuatro fases de operación de la planta piloto, siendo la primera sin aplicación de corriente eléctrica (MBR convencional) y las otras aplicando la tecnología de la electrocoagulación a tres diferentes densidades de corriente como se muestra en la Figura 3.1.

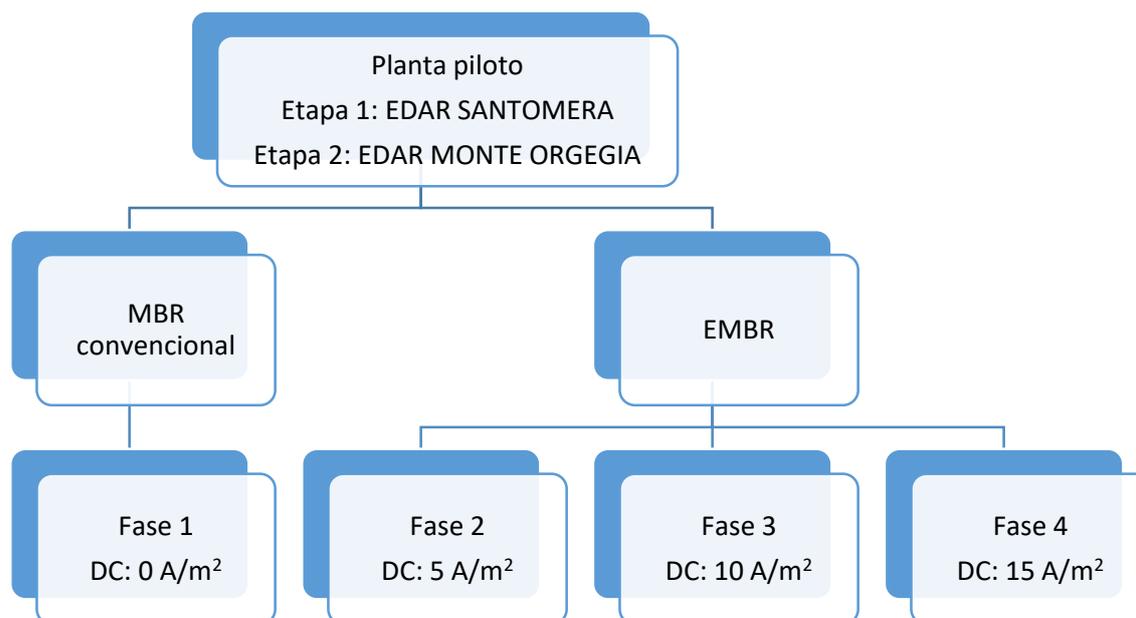


Figura 3.1 Esquema de las diferentes fases de operación de la planta piloto

### 3.2 Descripción del agua a tratar

La planta piloto se operó en dos etapas distintas, siendo la primera etapa en la EDAR de Santomera-Murcia y la segunda en la EDAR Monte Orgegia-Alicante. En la Tabla 3.3 se presenta una fotografía aérea y las principales características de cada EDAR.

Tabla 3.3 Datos de las EDARs

	EDAR Santomera <sup>1</sup>	EDAR Monte Orgegia <sup>2</sup>
Datos		
Capacidad actual (m <sup>3</sup> ·día <sup>-1</sup> )	2.678	20.696
Población Servida (he)	18.111	146.322
Municipios Servidos	Santomera	Alicante, El Campello, Mutxamel, San Juan de Alicante
Empresa Explotadora	Red Control S.L	Aguas Municipalizadas de Alicante, Empresa Mixta (AMAEM S.A.)
Entidad de Saneamiento	ESAMUR	EPSAR

Fuente: <sup>1</sup>ESAMUR 2016, <sup>2</sup>EPSAR 2016

Las dos estaciones depuradoras reciben diferentes calidades de aguas residuales y están sometidas a influencias estacionales. En la EDAR de Santomera, la planta piloto se alimentó con agua residual municipal (doméstica e industrial) procedente de la salida del desbaste y tamizado, y previa a la entrada del desarenador-desengrasador como se muestra en la Figura 3.2.

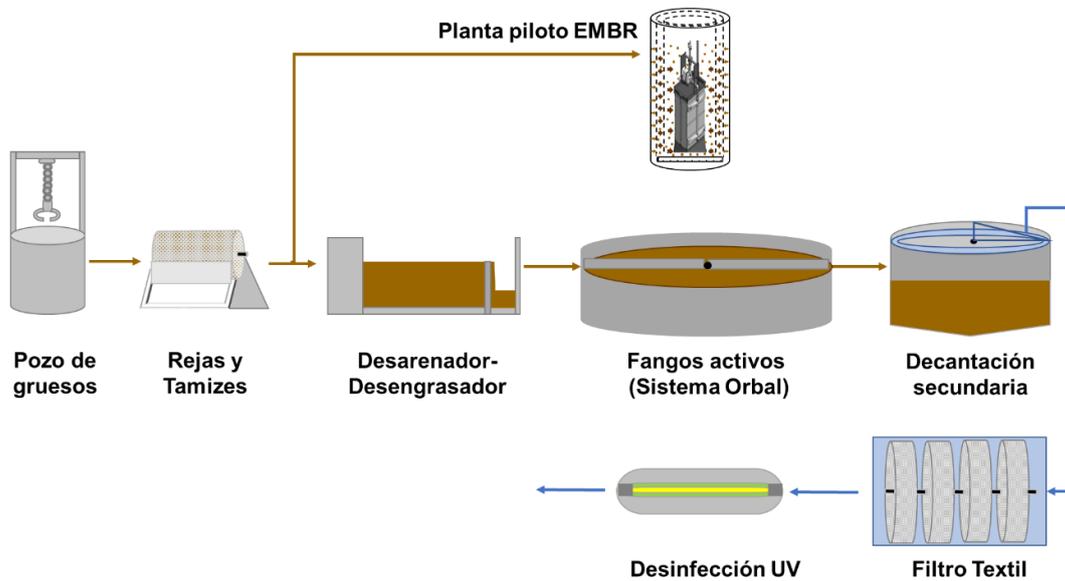


Figura 3.2 Esquema del tratamiento de la línea de agua de la EDAR Santomera

En la segunda etapa de operación, en la EDAR Monte Orgegia, se alimentó la planta piloto con agua residual doméstica procedente de la salida del tratamiento primario y previo a la entrada de los reactores biológicos, como se muestra en la Figura 3.3.

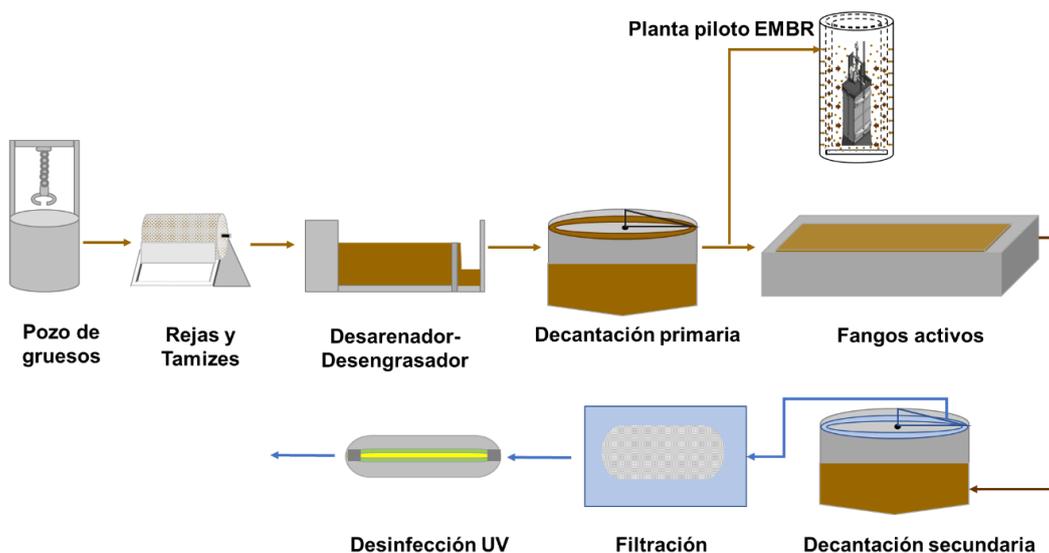


Figura 3.3 Esquema del tratamiento de la línea de agua de la EDAR Monte Orgegia

La Tabla 3.4 presenta la caracterización de las aguas residuales a tratar en las dos EDARs.

**Tabla 3.4 Características del afluente EMBR**

Parámetro	EDAR Santomera	EDAR Monte Orgegia
	Valor promedio $\pm$ desviación estándar	
pH	7,72 $\pm$ (0,20)	7,40 $\pm$ (0,22)
Conductividad ( $\mu$ S/cm)	2493 $\pm$ (444)	2806 $\pm$ (295)
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	20,7 $\pm$ (4,0)	21,5 $\pm$ (4,4)
Turbidez (NTU)	-	168 $\pm$ (43)
DQO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	735 $\pm$ (314)	487 $\pm$ (49)
Nitrógeno Total ( $\text{mg/L}$ )	79,5 $\pm$ (14,9)	68,5 $\pm$ (8,2)
Amonio ( $\text{mg/L}$ )	-	61,1 $\pm$ (12,8)
Fósforo Total ( $\text{mg/L}$ )	12,7 $\pm$ (4,3)	7,4 $\pm$ (0,8)

En el afluente de la EDAR de Santomera, de componente doméstico e industrial, se observó fluctuaciones de carga orgánica más significativas que en el afluente de la EDAR Monte Orgegia de componente fundamentalmente doméstico.

### 3.3 Descripción de la planta piloto

La planta piloto para el tratamiento de aguas residuales fue diseñada y construida en las instalaciones del Instituto Universitario del Agua y Ciencias Ambientales (IUACA). La puesta en marcha y operación fueron realizadas en las EDARs de Santomera y Monte Orgegia.

Para el diseño del sistema EMBR (Figura 3.4) se utilizó como referencia el esquema patentado por Bani-Melhem & Elektorowicz (2010).

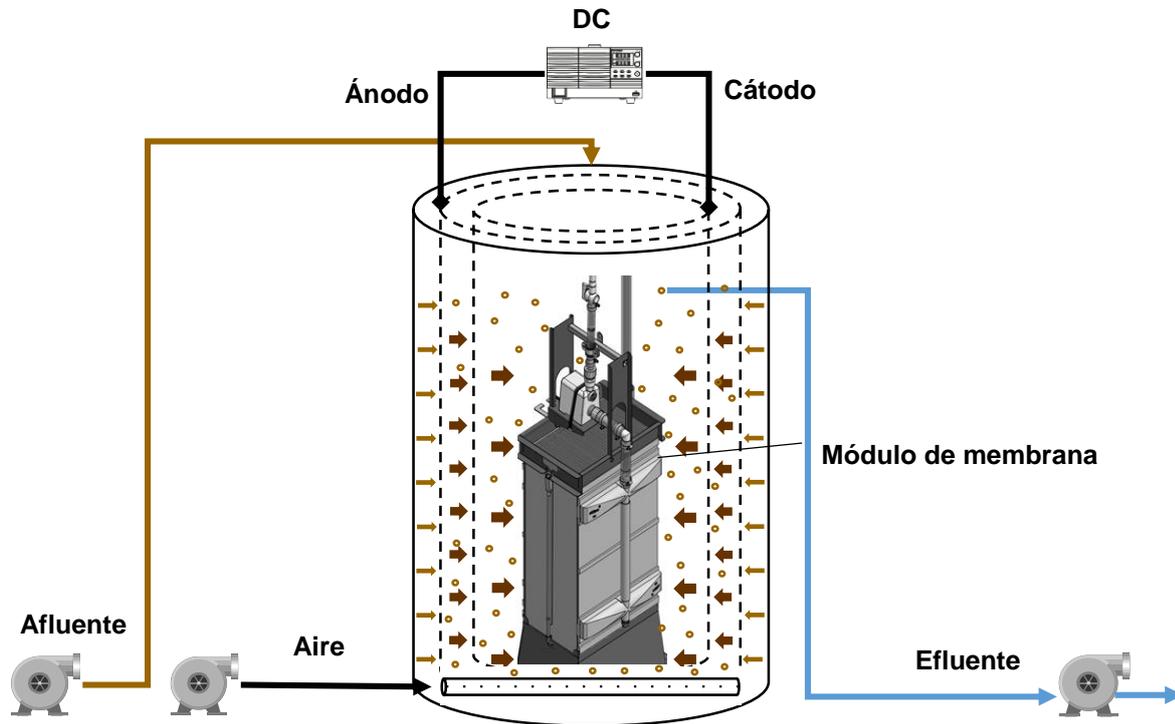


Figura 3.4 Esquema de la planta piloto EMBR

La planta piloto EMBR consta de un biorreactor de membranas sumergidas (MBR) combinado con un sistema de electrocoagulación (EC). El EMBR piloto consiste en un depósito cilíndrico que aloja en su interior el módulo de membranas y dos electrodos (ánodo de aluminio y cátodo de acero inoxidable) en configuración cilíndrica concéntricos con la membrana.

Además, la planta consta de una serie de equipos e instrumentos de medición que dan información en continuo de algunos parámetros. Todos los equipos, así como los instrumentos de medida están conectados a un panel de control, el cual ofrece información en continuo de las principales variables del proceso a través de un ordenador que también se encarga del almacenamiento de los datos proporcionados por los distintos equipos de medición. En la Figura 3.5 se muestran unas fotografías de la planta piloto.



Planta piloto EMBR instalada en Santomera



Panel de control – vista frontal



Planta piloto EMBR instalada en Monte Orgegia



Panel de control - vista lateral

**Figura 3.5 Planta piloto EMBR**

En la Tabla 3.5 se indican todos los elementos instalados en la planta EMBR.

**Tabla 3.5 Desglose de los elementos de la planta piloto**

<b>Elemento</b>	<b>Función</b>
Depósito	Alberga la membrana, los electrodos y la biomasa
Panel de control	Control automático de los equipos e instrumentos
Módulo de membranas	Filtración de permeado
Fuente de alimentación	Aporte de corriente eléctrica a los electrodos
Electrodos	Aporte de coagulante al licor mezcla
Bomba de alimentación	Aporte del afluente al reactor
Bomba de purga	Purga del lodo en exceso para controlar la concentración de MLSS.
Bomba de recirculación	Recircular lodo en el reactor
Bomba de aireación	Suministro del oxígeno requerido
Bomba de permeado	Succión del permeado a través de la membrana
Medidor de Temperatura y Oxígeno	Medida en continuo del oxígeno disuelto y de la temperatura en el reactor
Transmisor de presión	Medida en continuo de la presión transmembrana
Sensor de nivel	Control del nivel del licor mezcla regulando el aporte del afluente a tratar.
Medidor de caudal	Medida del caudal de aire inyectado a través de la bomba de aireación

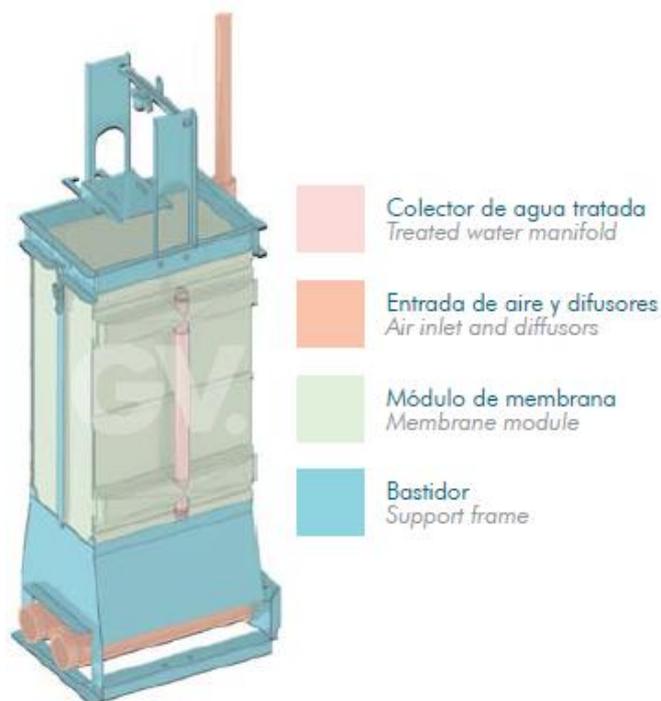
En los siguientes apartados se describen los componentes físicos, equipos e instrumentos de medición que constituyen la planta combinada.

### **3.3.1 Reactor**

La planta piloto consiste en un depósito cilíndrico de fibra de vidrio, de 0,70 m de diámetro y 2,30 m de altura, que aloja en su interior el módulo de membranas. La altura máxima y mínima que alcanza el licor mezcla en el reactor son, respectivamente, 1,70 y 1,60 m. Considerando una altura media de 1,65 m, se tiene un volumen útil de 635 L.

### **3.3.2 Módulo de membrana**

El módulo AMM06011 está compuesto por membranas de placa plana (Figura 3.6).



**Figura 3.6 Módulo de membrana utilizada (GV. Soluciones 2014)**

El módulo posee un mecanismo de difusión de aire situado bajo las membranas. Este mecanismo genera una columna de burbujas que atraviesa el módulo de membranas limpiándolas. Las membranas planas están dispuestas paralelamente, con una separación entre ellas de 6 mm, para maximizar la superficie filtrante.

Las características técnicas del módulo de membranas según el proveedor se presentan en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6 Características técnicas del módulo de membrana AMM06011 (GV. Soluciones 2014)**

	Parámetro	Valor	Unidades
Características de la membrana	Material	PES 900C	-
	Tamaño de poro, nominal	Aprox. 35	nm
	Tamaño de poro, máximo	0,1	µm
	Superficie filtrante	6,25	m <sup>2</sup>
Dimensiones del módulo	Largo	404	mm
	Ancho	291	mm
	Alto	1099	mm
	Nivel de líquido mínimo	1050	mm

### 3.3.3 Sistema de electrocoagulación

Para el proceso de la electrocoagulación fueron instalados dos electrodos de chapas perforadas con 48% de área abierta (ánodo de aluminio y cátodo de acero inoxidable) fijados entre sí a una distancia de 5 cm, en configuración cilíndrica concéntrica con la membrana.

Para el aporte de corriente eléctrica los electrodos fueron conectados a una fuente de alimentación de corriente directa, modelo IPS 80-40.5 (ISO-TECH), operando de manera intermitente. Los tiempos de exposición a la corriente eléctrica se fijaron en ciclos ON/OFF de 5/10 minutos y se operó con tres densidades de corriente diferentes 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>.

La Figura 3.7 presenta los principales componentes del sistema de electrocoagulación utilizado.



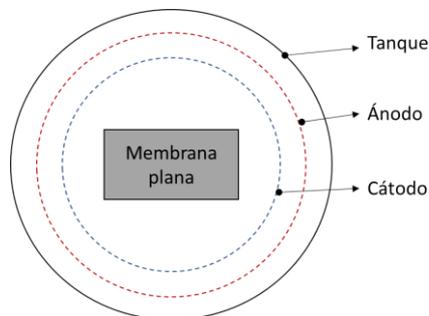
Instalación de los electrodos



Vista superior de los electrodos



Fuente de alimentación



Esquema de la configuración de los electrodos

**Figura 3.7 Sistema de electrocoagulación**

### 3.3.4 Bombas

Se instalaron 5 bombas:

a) Bomba de alimentación

La alimentación de la planta piloto fue realizada utilizando una bomba sumergible con sistema vortex, modelo VXV1100AS de Espa. La bomba está diseñada para trabajar con valores máximos de caudal de 16,5 m<sup>3</sup>/h y presión de 1,05 bar (Figura 3.8a). La bomba de alimentación fue instalada a la salida del tratamiento primario de la EDAR de Monte Orgegia y a la entrada del desarenador-desengrasador de la EDAR de Santomera. Su programación de entrada depende de la señal procedente del sensor de nivel.

b) Bomba de purga

Para la purga fue utilizada una bomba peristáltica (Dosiper C1R) que posee como máximo un caudal de 10 L/h y presión de 1,5 bar (Figura 3.8b). La bomba de purga fue programada inicialmente con ciclos de ON/OFF de 15/42 min, pero esta programación era recalculada de acuerdo con la concentración de MLSS.

c) Bomba de recirculación

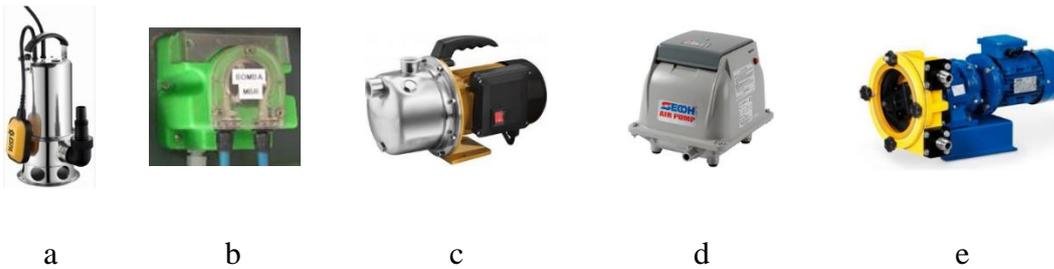
La bomba de recirculación fue utilizada para mantener la concentración de sólidos homogénea. Cuando había necesidad de parada de la planta piloto para limpiezas esta bomba fue utilizada también para el vaciado (Figura 3.8c).

d) Bomba de aireación

Para la aireación se empleó una bomba Secoh-Bibus modelo EL-S-100 que posee una capacidad máxima de 100 L/min (Figura 3.8d). Esta bomba suministra oxígeno para la planta piloto. El oxígeno es necesario para satisfacer las necesidades de la biomasa, mantener en suspensión la biomasa y propiciar una limpieza física de la membrana mediante un rascado tangencial. Los difusores están localizados justo debajo del módulo de membrana. Se programó para funcionar continuamente.

e) Bomba de permeado

Para la succión del permeado a través de la membrana fue utilizada una bomba peristáltica Boyser, modelo AMP13, que posee una capacidad de 0,038 L/rev y presión máxima de 8 bar (Figura 3.8e). Las bombas serie AMP, son bombas peristálticas industriales con cuerpo de bomba en fundición de aluminio y sistema de apriete por rodillos con rodamientos a bolas. Fue programada para una producción de permeado entre 30-60 L/h y ciclos de operación/relajación de 7/3 minutos.



**Figura 3.8 Bombas instaladas**

### 3.3.5 Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes instrumentos de medición y control:

a) Medidor de temperatura y oxígeno disuelto

Para la medición de temperatura y oxígeno disuelto se empleó un sensor óptico Endress+Hauser modelo Oxymax COS31 (Figura 3.9a) cuya sonda fue instalada dentro del tanque y permitió conocer en continuo los valores de oxígeno disuelto y temperatura del licor mezcla.

b) Medidor de la presión transmembrana

Para la medición de la presión transmembrana se empleó un medidor DESIN Instruments modelo TPR14 que fue instalado en la tubería de permeado (Figura 3.9b). Aportó información de la presión que tiene que vencer la bomba para poder extraer el permeado del licor mezcla. Este medidor indica, a través de la elevación de la presión, la necesidad de llevar a cabo una limpieza de las membranas. La bomba de permeado fue programada para detenerse cuando la PTM sobrepasa el valor de -0,4 bar.

c) Sensor de nivel

Para la medición del nivel se empleó un medidor DESIN Instruments modelo TNS-237 que se ubicó en la parte inferior del tanque y que marca la altura del licor mezcla (Figura 3.9c). El nivel del licor mezcla controla el encendido y el apagado de la bomba de alimentación, de forma que cuando el nivel baja del mínimo fijado (1,6 m) activa la bomba de alimento hasta alcanzar el nivel fijado como máximo (1,7 m) momento en el que se apaga la bomba.

d) Medidor de caudal

El caudal de aire aportado a través de la bomba de aireación fue medido con un rotámetro de la marca Tecfluid, modelo 2340 (Figura 3.9d). El medidor de caudal de aire funciona según el principio de área variable, obtenida por un flotador que se desplaza en el interior de un tubo cónico de vidrio de borosilicato.

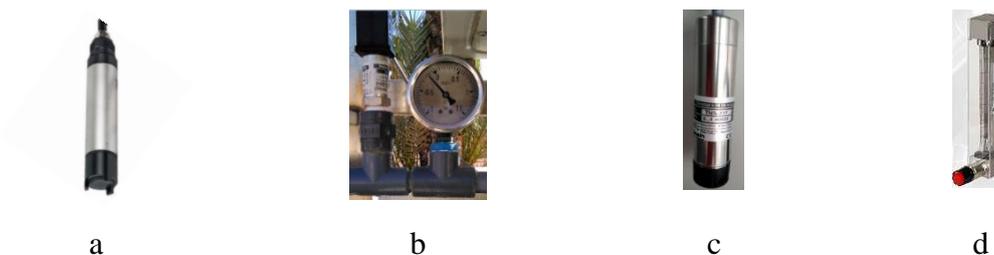


Figura 3.9 Instrumentos de medida

## 3.4 Métodos analíticos

### 3.4.1 pH

El pH es un parámetro que da información sobre la basicidad o acidez de un medio determinado. Para medir el pH se utilizó un equipo CRISON, modelo BASIC 20+ (Figura 3.10) que funciona por electrometría y que tiene un electrodo de compensación de temperatura. La muestra se coloca en vaso de precipitado con una mosca de agitación y la lectura se realiza cuando la medida se haya estabilizado.

### 3.4.2 Conductividad

La conductividad es un parámetro que indica el contenido de sales solubles en un medio determinado. Para su medición se utilizó un equipo CRISON, modelo CM 35 (Figura 3.10) que funciona por electrometría y que tiene incorporado un compensador de temperatura dando la lectura de conductividad de la solución a 25°C. El electrodo se coloca dentro del vaso de precipitado que contiene la muestra, se agita, y se realiza la lectura cuando se estabiliza.

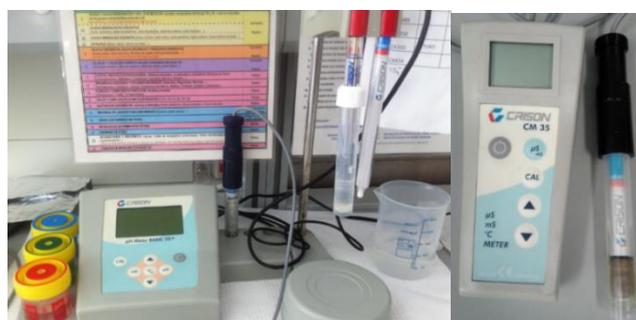


Figura 3.10 Equipos empleados para el análisis de pH y conductividad

### 3.4.3 Sólidos en suspensión totales en el licor mezcla (MLSS)

Los MLSS son los obtenidos tras la filtración de un volumen determinado de muestra a través de un filtro de fibra de vidrio (Merck-Milipore) previamente pesado, con un tamaño nominal de poro de 0,7 µm. El filtro, que contiene los sólidos recogidos tras la filtración, se seca a 105°C en la estufa durante una hora y tras enfriar se pesa el filtro seco. Por la diferencia de pesos se determinan los MLSS según la Ec.3.1:

$$MLSS = \frac{M_1 - M_0}{V} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

MLSS= concentración de sólidos en suspensión totales presentes en el licor mezcla, g/L.

M<sub>1</sub>= masa del filtro + residuo en el filtro tras el secado a 105°C, g.

M<sub>0</sub>= masa del filtro, g.

V= volumen de muestra filtrada, L.

Equipos y materiales:

- Balanza (Crystal 500 - Gibertini)
- Discos filtrantes (Merck-Milipore) con tamaño nominal de poro de 0,7 µm
- Dispositivo de filtración acoplado a una bomba de vacío (VWR, modelo PM2040516) compuesto por matraz kitasato y embudo buchner
- Estufa (Selecta- cod.2001245)
- Vidrio de reloj

### 3.4.4 Sólidos en Suspensión Volátiles en el licor mezcla (MLVSS)

Una vez determinado los MLSS se analizan los sólidos en suspensión volátiles en el licor mezcla (MLVSS). El papel de filtro con el residuo seco es pesado en un crisol (M<sub>2</sub>) y se lleva a la mufla donde es calentado hasta una temperatura de 550°C durante 4 horas y pesado tras su enfriamiento (M<sub>3</sub>). Los MLVSS se calculan a partir de la Ec.3.2:

$$MLVSS = \frac{M_2 - M_3}{V} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

MLVSS= concentración de sólidos en suspensión volátiles presentes en la muestra, g/L.

$M_2$ = Masa del filtro + residuo en el filtro tras el secado a 105°C + masa del crisol, g.

$M_3$ = Masa del filtro + residuo en el filtro + masa del crisol tras secado a 550°C, g.

V = Volumen de muestra, L.

Equipos y materiales:

- Mufla (Obersal, modelo HD-230)
- Balanza (Crystal 500 - Gibertini)
- Crisol

La Figura 3.11 muestra el equipamiento utilizado para llevar a cabo los análisis de MLSS y MLVSS.



**Figura 3.11 Equipos empleados para el análisis de MLSS y MLVSS: (de izquierda a derecha) balanza, dispositivo de filtración, estufa y mufla**

### 3.4.5 Viscosidad

Para la medida de la viscosidad se utilizó un viscosímetro rotacional Smart Series, Modelo L, de Fungilab (Figura 3.12). Este modelo posee un adaptador de baja viscosidad (LCP), con lo cual el rango de medida del viscosímetro puede extenderse a valores de viscosidad muy bajos, desde 1 cP. A través de la pantalla se puede acceder a configuración, medida, memoria, programación y opciones.

Para realizar la medición se acopló el gancho al husillo, la camisa de circulación al viscosímetro y se encajó el contenedor lleno con 18 mL de la muestra. Para proceder con la lectura de la viscosidad se accedió al menú medida y se seleccionó LCP con la revolución por minuto deseada. El valor de viscosidad expresado en cP y el porcentaje del fondo de escala se mostraron en la pantalla. Cuando se realiza la medición no es recomendable trabajar con valores de viscosidad inferiores al 15% del fondo de escala seleccionada o superiores al 95%. El fabricante recomienda una medida superior al 50% del fondo de escala.



**Figura 3.12** Equipo utilizado para la determinación de la viscosidad

### **3.4.6 Sedimentabilidad (V<sub>30</sub>) e Índice Volumétrico del Fango (IVF)**

El ensayo de la sedimentabilidad (V<sub>30</sub>) consistió en dejar sedimentar 1L de fango bien mezclado durante 30 minutos en un cono Imhoff. Transcurrido este tiempo se realizó la lectura del volumen ocupado por los sólidos sedimentables (mL) por litro de solución (L).

El IVF se obtuvo midiendo el volumen ocupado por el fango en una muestra de licor mezcla después de 30 minutos de sedimentación y dividido por la concentración de sólidos en suspensión en el licor mezcla según la Ec.3.3:

$$IVF = \frac{V_{30}}{MLSS} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

IVF= Índice Volumétrico del Fango, mL/g.

V<sub>30</sub>= Sedimentabilidad, mL/L.

MLSS= Sólidos en suspensión en el licor mezcla, g/L.

### **3.4.7 Filtrabilidad**

Para el ensayo de filtrabilidad se coloca un papel de filtro (ALBET 400 de forma cónica) en un embudo. El embudo se coloca en una probeta de 100 mL y se adicionan 50 mL de lodo sobre el filtro. Inmediatamente se acciona el cronómetro y se deja filtrar durante 5 minutos. El valor de la filtrabilidad será el volumen de líquido filtrado en mL.

### **3.4.8 Demanda química de oxígeno, fósforo total, nitrógeno total, amonio, nitrato, nitrito**

La determinación de demanda química de oxígeno (DQO), fósforo total (PT), nitrógeno total (NT), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) se realizaron mediante cubetas-test de Macherey-Nagel (Alemania). El procedimiento consiste en añadir la muestra a analizar en las cubetas y adicionar los reactivos específicos según cada caso. Pasado el tiempo indicado se limpia bien el exterior de la cubeta y se pasa a leer al espectrofotómetro (Nanocolor® 500 D, Macherey-Nagel), el cual identifica la cubeta mediante un código de barras y proporciona el resultado final en mg/L. En el caso de la DQO, NT y PT se necesita una digestión previa en un digestor (TR 300, Merck).

El intervalo de concentración de los kits utilizados, así como los fundamentos de cada método se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Caracterización de DQO, PT, NT, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Parámetro	Referencia/Muestra	Rango de Concentración	Método
DQO	985 026 Afluente	15-160 mg/L	Determinación fotométrica del descenso de la concentración de cromato tras oxidación con dicromato potásico / ácido sulfúrico / sulfato de plata. Tiempo de digestión: 2 h a 148°C.
	985 029 Efluente	100-1500 mg/L	Determinación fotométrica de la concentración de cromo (III) tras oxidación con dicromato potásico / ácido sulfúrico / sulfato de plata. Tiempo de digestión: 2 h a 148°C.
PT	985 055 Afluente	5,0–50,0 mg/L P (PO <sub>4</sub> -P) 15–150 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Determinación fotométrica como azul de molibdeno tras hidrólisis ácida y oxidación. Tiempo de digestión: 1 h a 100°C. Tiempo de reacción: 10 min a 20-25°C.
	985 076	0,05–1,50 mg/L PO <sub>4</sub> -P	
	985 081	0,2–5,0 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
	Efluente	0,20–5,00 mg/L P (PO <sub>4</sub> -P) 0,5–15,0 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
NT	985 088 Afluente e Efluente	5-220 mg/L N	Descomposición oxidativa con posterior compensación de interferencias y determinación fotométrica con 2,6-dimetilfenol en una mezcla de ácido sulfúrico / ácido fosfórico. Tiempo de digestión: 1 h a 100°C. Tiempo de reacción: 10 min a 20-25°C.
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	985 005 Afluente	1-40 mg/L NH <sub>4</sub> -N 1-50 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Determinación fotométrica como indofenol: El amonio reacciona a un valor de pH de aprox. 12,6 con hipoclorito y salicilato, en presencia de sodio nitroprusiato como catalizador, formando un indofenol azul. Tiempo de reacción: 15 min a 20-25°C.
	985 003 Efluente	0,04-2,30 mg/L NH <sub>4</sub> -N 0,05-3,00 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	985 065 Afluente	0,30-8,00 mg/L NO <sub>3</sub> -N 1,3-35 mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Determinación fotométrica con 2,6-dimetilfenol, en una mezcla de ácido sulfúrico / ácido fosfórico. Tiempo de reacción: 10 min a 20-25°C.
	985 066 Efluente	4-60 mg/L NO <sub>3</sub> -N 20-250 mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	985 069 Afluente	0,1-4,0 mg/L NO <sub>2</sub> -N 0,3-13,0 mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Determinación fotométrica mediante sulfanilamida y N-(1-naftil)-etilendiamina. Tiempo de reacción: 15 min a 20-25°C.
	985 068 Efluente	0,003-0,460 mg/L NO <sub>2</sub> -N 0,02-1,50 mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	

La Figura 3.13 muestra los equipamientos utilizados para las determinaciones de dichos parámetros.



**Figura 3.13 Equipos utilizados para el análisis con los kits. De izquierda a derecha: digestor y espectrofotómetro Nanocolor**

### 3.4.9 Actividad respirométrica

La respirometría es una técnica que mide el consumo de oxígeno de los microorganismos contenidos en un fango activo. Empleando esta técnica se pueden determinar los principales parámetros de la cinética bacteriana heterótrofa, fauna encargada de la degradación de la materia orgánica y (también es aplicable para la determinación de la cinética de las bacterias autótrofas):  $Y_H$  (coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa),  $k_d$  (constante de descomposición endógena),  $K_s$  (constante de saturación) y  $\mu_{m\acute{a}x}$  (tasa de crecimiento máxima). Permite también tener una idea de la actividad microbiana que tiene una muestra de licor mezcla, mediante las tasas OUR (velocidad de consumo de oxígeno) y SOUR (velocidad específica de consumo de oxígeno).

#### Preparación de la muestra

En cada ensayo respirométrico, con el equipo apagado se introduce en el vaso reactor de éste 1 L de muestra de licor del reactor. Se le añade Allyl thiourea en la proporción de 3 mg/g MLVSS al menos una hora antes de iniciar el ensayo correspondiente para inhibir el proceso de nitrificación.

Una vez introducido el licor, se enciende el equipo BM-T. Se activa automáticamente la agitación.

Posteriormente se abre el software en el ordenador, para generar un archivo con los datos de la muestra y el tipo de ensayo a realizar (OUR o RS - velocidad de consumo de oxígeno). El programa dispone de un sistema de control automático de la temperatura, del caudal de recirculación y de la aireación (valores de referencia:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ , bomba de recirculación en posición 2 y aireación al 50%).

Se activa el sistema de control y se mantiene la muestra en estas condiciones hasta que la concentración de oxígeno medida por el sensor se estabilice.

Observaciones:

- Para la obtención de los parámetros cinéticos se requiere que el fango esté en condiciones endógenas. Para ello, se deja en agitación durante un mínimo de 24 horas (según las propiedades del fango a tratar) con únicamente aporte de oxígeno a través de un difusor de aire conectado a una bomba de aireación (también se puede dejar en el interior del reactor del respirómetro manteniendo la agitación y la aireación constantes).
- Se recomienda que la concentración de  $X_{MLVSS}$  en el vaso reactor no exceda 4 g/L. Por lo tanto, si la muestra de lodo tiene una concentración superior, se debe diluir.

### 3.4.9.1 Determinación de la tasa de consumo específico de oxígeno

Una vez que el oxígeno se estabiliza, se inicia el ensayo para la determinación de la tasa OUR (ensayo OUR). El software detiene la bomba de recirculación y la aireación automáticamente, de modo que la concentración de oxígeno disuelto en el licor mezcla empieza a disminuir, ya que es consumido por los microorganismos.

El ensayo finaliza cuando los microorganismos han consumido todo el oxígeno y por tanto la concentración de éste se mantiene constante. El programa proporciona los datos de la variación del oxígeno disuelto con el tiempo. La tasa de consumo de oxígeno (OUR) es un parámetro que determina el oxígeno consumido por la suspensión biológica del reactor en un tiempo determinado. La pendiente de la gráfica obtenida en el respirograma es la velocidad de consumo de oxígeno en el licor mezcla (Figura 3.14) y se calcula a partir de la Ec.3.4:

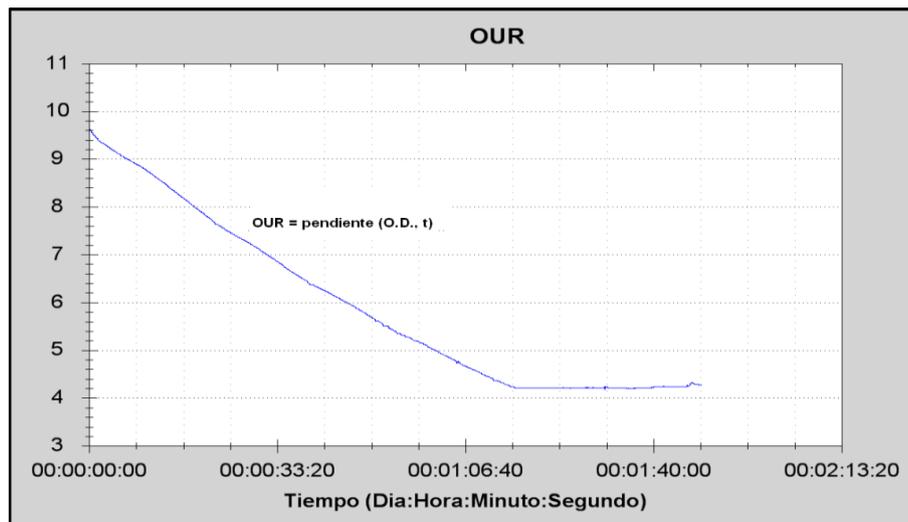
$$\text{OUR} = \text{pendiente (O.D., t)} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

OUR= velocidad de consumo de oxígeno en el licor mezcla,  $\text{mg O}_2 \text{ consumido/L}\cdot\text{h}$ .

O.D.= oxígeno disuelto presente en el licor mezcla en cada instante,  $\text{mg O}_2\text{/L}$ .

t= tiempo, h.



**Figura 3.14 Ensayo OUR**

A partir del OUR, se determina la tasa específica de consumo de oxígeno, SOUR (Ec.3.5). Ésta es una relación entre la actividad media de los lodos y los sólidos volátiles existentes en el reactor biológico. Un fango es más activo cuando para una misma cantidad de sustrato y una misma población de microorganismos, depura más deprisa, por lo tanto, la tasa SOUR es mayor.

$$\text{SOUR} = \frac{\text{OUR}}{\text{MLVSS}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde:

SOUR= tasa específica de consumo de oxígeno, mg O<sub>2</sub> consumido/g·h.

MLVSS= sólidos volátiles en el licor mezcla, g/L.

Si el ensayo se realiza en condiciones endógenas, la velocidad de consumo de oxígeno se relaciona con la velocidad de descomposición endógena, pudiéndose obtener el parámetro cinético kd como se presenta en la Ec.3.6:

$$k_d = \frac{\text{SOUR}_{\text{end}}}{1,42} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde:

kd= constante de descomposición endógena, días<sup>-1</sup>.

SOUR<sub>end</sub>= velocidad específica de consumo de oxígeno en el licor mezcla en condiciones endógenas, kg O<sub>2</sub> consumido/kg MLVSS·día.

### 3.4.9.2 Determinación del coeficiente de crecimiento heterótrofo

Una vez que el oxígeno se estabiliza, se inicia el ensayo para la determinación de la tasa de degradación de un determinado sustrato, ensayo RS.

Se denomina RS a la velocidad de consumo de oxígeno, que la adición de una muestra de sustrato produce en un fango activo. Si se representa gráficamente la variación de dicha velocidad en el tiempo, se obtiene una curva en la que se distinguen las fases de síntesis y la evolución hasta alcanzar de nuevo las condiciones endógenas.

De forma simultánea el respirómetro permite obtener también la variación del consumo de oxígeno por degradación de sustrato en función de los microorganismos presentes (MLVSS), velocidad RS, como indicativo de la actividad biológica del licor mezcla durante el proceso de metabolización de éste.

Se obtiene también la demanda de oxígeno requerida por los microorganismos presentes en el licor, para metabolizar la fracción fácilmente biodegradable del sustrato añadido.

Como sustrato se utiliza acetato de sodio. Se prepara una disolución madre de acetato de sodio y se determina la  $DQO_{\text{soluble}}$  de esta solución (ej. 1L de  $DQO = 900 \text{ mg/L}$  aprox. 1,3 g de acetato). A partir de ésta, se preparan como mínimo dos disoluciones más de DQOs 100 y 200 mg/L.

Con cada muestra se lleva a cabo un ensayo RS, definiendo inicialmente en el programa la concentración de MLVSS, el volumen de fango en el vaso reactor, el volumen de muestra (50 ml) y el coeficiente Y que se desea determinar ( $Y=0$  o el fijado por defecto 0,67) manteniendo las condiciones del sistema de control expuestas en la preparación de la muestra.

Una vez que se inicia el ensayo, el equipo solicita la introducción de la muestra. Tras ello, el equipo mide la variación del consumo de oxígeno utilizado para degradar el sustrato en el tiempo, finalizando el ensayo cuando no queda sustrato para degradar (el respirograma llega de nuevo a su línea base).

El programa proporciona los datos de la evolución del consumo de oxígeno en el tiempo (datos: velocidad de consumo, oxígeno consumido, oxígeno disuelto). Para cada ensayo, se determina el oxígeno total consumido para la degradación completa del sustrato.

Para los cálculos, en primer lugar, se determina el coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa relativo a la demanda de oxígeno ( $Y_{H, DQO}$ ) según la Ec.3.7. Para ello se representa el oxígeno total consumido con cada muestra (proporcionado por el respirograma) frente a la DQO de ésta ( $OC_{\text{acetato}}$  vs  $DQO_{\text{acetato}}$ ). Se ajustan los datos a una recta, con cuya pendiente se determina el coeficiente  $Y_{H, DQO}$ .

$$Y_{H,DQO} = 1 - \frac{OC_{\text{acetato}}}{DQO_{\text{acetato}}} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde:

$Y_{H, DQO}$ = coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa relativa a la demanda de oxígeno, mg  $DQO_{\text{microorganismos}}$ /mg  $DQO_{\text{soluble sustrato}}$ .

$OC_{\text{acetato}}$ = oxígeno consumido en la degradación de la muestra de sustrato, mg  $O_2/L$ .

$DQO_{\text{acetato}}$ = DQO de la disolución de acetato sódico usada de muestra, mg/L.

Un parámetro más ampliamente utilizado es el coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa relativo a la concentración de microorganismos ( $Y_{H, MLVSS}$ ). Representa la producción de lodo biológico producido por unidad de masa de sustrato total consumido como se muestra en la Ec.3.8:

$$Y_{H,MLVSS} = \frac{Y_{H,DQO}}{f_{CV}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde:

$Y_{H, MLVSS}$ = coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa relativa a la concentración de microorganismos, mg biomasa/mg  $DQO_{\text{soluble sustrato}}$ .

$f_{cv}$ = 1,48.

Equipos y materiales:

- Respirómetro BM-T.
- Vaso de precipitados de 3L.
- Mosca magnética.
- Difusor de oxígeno y bomba de aireación.
- Inhibidor de la nitrificación (Allyl thiourea).
- Embudo.

En la Figura 3.15 se muestran los equipos para realización del ensayo respirométrico.

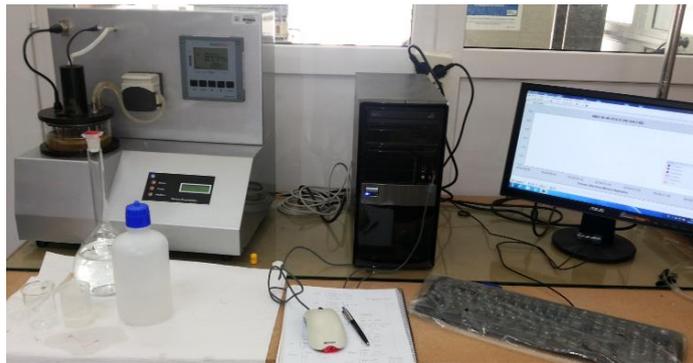


Figura 3.15 Respirometro y ordenador utilizados en el ensayo respirométrico

### 3.4.10 Determinación de sustancias poliméricas extracelulares (EPS)

Se determinó la concentración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) excretadas por los microorganismos presentes en el licor mezcla, separándolas en dos fracciones: EPS solubles y EPS enlazadas. Para ello, se analizó para cada fracción la concentración de proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos que, a su vez, su sumatoria proporciona la concentración total de EPS. El procedimiento de determinación de estas sustancias se realizó según lo propuesto por Domínguez (2010) como se muestra en la Figura 3.16.

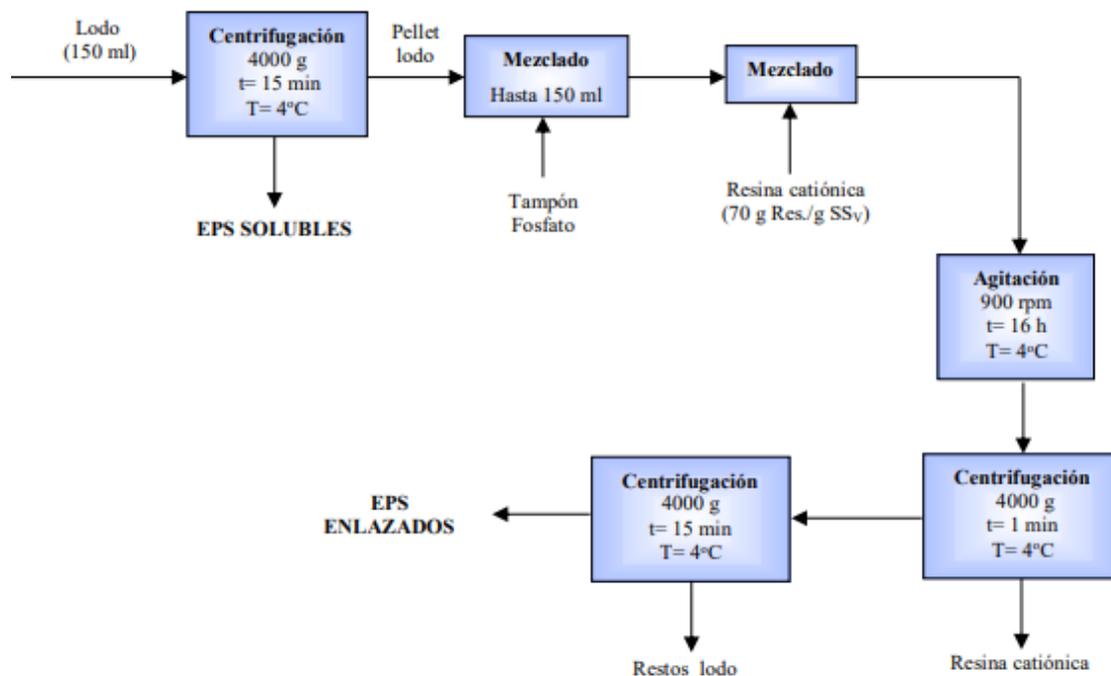


Figura 3.16 Esquema resumido del proceso de determinación de EPS solubles y enlazadas (Domínguez 2010)

### 3.4.10.1 Extracción de EPS solubles y EPS enlazadas

#### a) Extracción de EPS solubles

- Se tomó una muestra de 150 mL del licor de mezcla a ensayar, repartiendo dicha muestra en tres viales de centrifugación de EPS (50 mL en cada vial).
- Se colocaron los tubos en la centrifugadora distribuyendo uniformemente el peso y se programó a 7400 r.p.m. y 4°C durante 15 min.
- Con las dos fases separadas, se colocó el sobrenadante en un vaso correctamente etiquetado y se introdujo en el frigorífico hasta su posterior análisis, y con el pellet de fango obtenido se pasó a la siguiente etapa.

#### b) Extracción de EPS enlazadas

- Se mezcló el pellet de fango obtenido tras la centrifugación anterior con una solución tampón de fosfato que está compuesta por  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  2 mM,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  4mM, NaCl 9 mM y KCl 1 mM (se preparó para un volumen de 2 L) a pH=7, hasta obtener de nuevo un volumen de muestra de 150 mL.
- A la mezcla anterior se le añadió la cantidad de resina catiónica necesaria (resina catiónica Dowex 50 x 8, 20-50 mesh en forma de  $\text{Na}^+$ ) que se calculó según la Ec.3.9:

$$m_{\text{resina}} = X_{\text{MLVSS}} \cdot 70 \cdot V_{\text{muestra}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Donde:

$m_{\text{resina}}$ = cantidad de resina a pesar, g.

MLVSS= concentración de sólidos volátiles en el licor mezcla, gMLVSS/L.

$V_{\text{muestra}}$ = volumen de la muestra, L (0,150 L).

- La nueva mezcla se mantuvo en agitación durante 16 horas a 900 r.p.m.
- Posteriormente, se realizó otra centrifugación a 7400 r.p.m. y 4°C durante 1 minuto para separar el sobrenadante con las EPS enlazadas de la resina/lodo. Se recuperó el sobrenadante y fue introducido en otro vial, mientras que la mezcla resina/lodo se eliminó.
- Con el sobrenadante se realizó una nueva centrifugación manteniendo las mismas condiciones, pero ampliando el tiempo a 15 minutos, para eliminar los flóculos remanentes de lodo. El sobrenadante obtenido se guardó en un envase etiquetado como EPS enlazadas hasta su posterior análisis.

### **3.4.10.2 Determinación de la concentración de carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos presentes en cada una de las fases separadas**

#### **a) Determinación de proteínas**

La determinación de proteínas se realizó según el método colorimétrico modificado de Peterson (1977) a partir del método de Lowry et al. (1951).

#### Preparación de los reactivos y patrones:

Los reactivos y los patrones se prepararon siguiendo las indicaciones del kit de proteína total utilizado, Sigma Aldrich TP0300 y L3540.

- En el reactivo Lowry se le añadió 40 mL de agua destilada.
- Para preparar el reactivo Folin-Ciocalteu se diluyó 18 mL de éste en 90 mL de agua destilada.
- En el patrón de proteínas con concentración de 400 mg/L (P-5619) se le añadió 4,94 mL de agua destilada y partiendo de esta solución madre se prepararon patrones de distintas concentraciones para la obtención de la recta de calibrado; 25, 50, 100, 200, 300 y 400 mg/L. Los patrones se prepararon directamente sobre el tubo de ensayo con un volumen total de 1 mL.

#### Procedimiento:

- Se colocó 1 ml de la muestra (EPS enlazada y/o EPS soluble) y de los patrones en un tubo de ensayo debidamente identificado.
- A cada muestra se le adicionó 1 mL del reactivo Lowry, se agitó y se dejó reposar durante 20 min.
- Posteriormente se le adicionó 0,5 mL del reactivo Folin-Ciocalteu, se agitó y se dejó reposar durante 30 min hasta la adquisición del color.
- La lectura se realizó en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 650 nm.

#### **b) Determinación de carbohidratos**

La determinación de carbohidratos se realizó por el método colorimétrico del fenol-ácido sulfúrico reportado por Dubois et al. (1956).

Preparación de los reactivos y patrones:

- Se pesó 80 g de fenol y se le añadió agua destilada hasta un peso total de 100 g (80% en peso). Esta solución se agitó y se guardó en el frigorífico a 4°C.
- Partiendo de una solución madre de 150 mg/L de glucosa se prepararon patrones de distintas concentraciones para la obtención de la recta de calibrado; 10, 25, 50, 75, 100 y 150 mg/L. Estas soluciones de glucosa deben ser preparadas el día del análisis y posteriormente se desechan.

Procedimiento:

- Se colocó 2 mL de la muestra (EPS enlazada y/o EPS soluble) y de cada patrón en un tubo de ensayo identificado.
- A cada muestra se le adicionó 50 µL de fenol (80% en peso) y 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, para análisis).
- Se agitó cada muestra vigorosamente y se dejó reposar durante 10 min.
- Posteriormente, se colocaron los tubos de ensayo en un baño de agua a temperatura ambiente durante 10 min.
- La lectura de la concentración se realizó con el espectrofotómetro a una longitud de onda de 485 nm.

**c) Determinación de ácidos húmicos**

La determinación de ácidos húmicos se realizó de acuerdo con Frolund et al. (1996).

Preparación de los reactivos y patrones:

- Reactivo 1: Se pesaron 0,57 g de NaOH y 2,86 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se disolvieron en agua bidestilada hasta 100 mL.
- Reactivo 2: Se pesó 2,4 g de Na-tartrate·H<sub>2</sub>O y se disolvió en agua bidestilada hasta 100 mL.
- Reactivo 3: Se mezcló 99 mL del Reactivo 1 con 1 mL del Reactivo 2.
- Reactivo 4: Se añadió 20,8 mL del reactivo Folin Ciocalteu en un matraz de 25 mL y se enrasó con agua bidestilada.

Estos reactivos son estables durante seis meses a temperatura ambiente.

- Para la obtención de la recta de calibrado se prepararon patrones de distintas concentraciones de ácidos húmicos: 10, 25, 50, 100, 200 y 300 mg/L partiendo de una

solución madre de Sigma Aldrich de 400 mg/L. Esta solución se debe conservar en el frigorífico durante un máximo de 3 meses a 4°C.

### Procedimiento:

- Se colocó 1 mL de la muestra (EPS enlazada y/o EPS soluble) y de cada patrón en un tubo de ensayo debidamente rotulado.
- A cada muestra se le adicionó 1,4 mL del reactivo 3 y se agitó bien. Posteriormente se le adicionó 0,2 mL del reactivo 4, se agitó y dejó reposar durante 45 min.
- La lectura de la concentración se realizó con el espectrofotómetro a una longitud de onda de 750 nm.

Equipos y materiales utilizados para la determinación de las EPS:

- Balanza (Crystal 500 - Gibertini)
- Centrífuga Eppendorf (Modelo 5804 R)
- Espectrofotómetro Shimadzu (UV-1800)
- Agitador magnético (Marca Multimatic 9S).
- Vasos de precipitado
- Viales para centrifugación
- Matraces aforados

En la Figura 3.17 se muestran los principales equipos utilizados en la determinación de las EPS.



**Figura 3.17 Equipos utilizados para la determinación de las EPS. De izquierda a derecha: centrífuga y espectrofotómetro**

### **3.4.11 Microcontaminantes**

El procedimiento para determinar las concentraciones de los microcontaminantes presentes en el agua residual (grupo de fármacos, hormonas, parabenos, productos de higiene personal,

surfactantes y plastificantes) se realizó por CG-MS, preparando las muestras en cuatro etapas, acondicionamiento, extracción en fase sólida, evaporación y derivatización, tal como se describe a continuación.

#### **a) Acondicionamiento previo de las muestras**

Las muestras del afluente se recogieron en botellas de plástico de 200 mL y se filtraron con filtros de 0,7  $\mu\text{m}$  de fibra de vidrio (Millipore). Las muestras del efluente se recogieron en botellas de plástico de 500 mL. Las muestras se almacenaron a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis.

#### **b) Extracción en fase sólida**

El proceso de extracción está basado en el método propuesto por Gómez et al. (2007). Se realizó en el equipo Dionex Auto Trace 280 (Thermo Scientific). Se emplearon cartuchos Oasis HLB 6 cc/200 mg (Waters) y disolventes calidad HPLC (acetato de etilo, metanol y agua de Sigma Aldrich).

Para favorecer la retención de los compuestos con menor coeficiente  $\log k_{ow}$ , se llevaron a  $\text{pH} < 4$  las muestras con ácido sulfúrico (96%, p/p).

Para la activación/acondicionamiento de los cartuchos HLB Oasis se utilizaron 5 mL de acetato de etilo (4 mL/min), 5 mL metanol (4 mL/min) y 5 mL agua HPLC (4 mL/min). La carga de la muestra se realizó a 10 mL/min. El lavado de los cartuchos con 6 mL agua HPLC (20 mL/min) y el secado con  $\text{N}_2$  gas durante 30 min. Para la recogida de los extractos en los tubos de ensayo de vidrio de 10 mL se realizó una elución con 4 mL de acetato de etilo (4 mL/min) y con 4 mL de acetato de etilo: metanol (1:1, v/v) (4 mL/min).

El tiempo de extracción por cada tanda de 6 muestras estuvo en función del volumen de la muestra, con una duración estimada de una hora y cincuenta minutos para muestras de 200 mL y de dos horas y veinte minutos para muestras de 500 mL.

#### **c) Evaporación**

Los tubos de ensayo con los extractos recogidos en la extracción se colocaron en el rack y se situaron las boquillas que suministran  $\text{N}_2$  gas para empezar el proceso de evaporación. Se secó cada tubo con flujo de  $\text{N}_2$  hasta reducir el volumen en un 90% aproximadamente (esta etapa duró cerca de 30 minutos, pudiéndose secar 12 tubos simultáneamente).

Posteriormente, se trasvasó la muestra a un “insert” de 200  $\mu\text{L}$  donde se continúa el proceso hasta secado total (insert colocado dentro de un vial de vidrio ámbar de 2 mL, ambos de Agilent). Los viales durante el secado se colocaron en el segundo rack con sus boquillas correspondientes de distribución de  $\text{N}_2$ . Para arrastrar los analitos que quedaron en el tubo, se añadieron 200  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo y se agitó con un vórtex, trasvasando al insert posteriormente, y continuando el proceso hasta el secado total (este proceso se realizó dos veces para mejorar el arrastre de los analitos presentes en el tubo). El tiempo de secado aproximado fue de 10 minutos, pudiéndose secar 12 viales simultáneamente.

Tras el secado total, a cada vial se le añadió 100  $\mu\text{L}$  de disolución de patrón interno (1ppm de carbamazepina-d10 en acetato de etilo). Las muestras se almacenaron a  $-2^\circ\text{C}$  hasta que fueron sometidas al proceso de derivatización.

#### d) Preparación de los patrones

Para cada contaminante se preparó una solución madre de acuerdo con el contenido previsto por el proveedor (Sigma-Aldrich) con su correspondiente disolvente como se muestra en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8 Preparación de las soluciones madres**

Compuesto	Concentración de la madre (ppm)	Disolvente
Metilparabeno	10000	Acetona
Etilparabeno	10000	Acetona
Ibuprofeno	10000	Acetato de Etilo
4-t-OP	10000	Acetato de Etilo
Propilparabeno	10000	Acetona
Butilparabeno	10000	Acetona
4-OP	10000	Acetato de Etilo
Triclosán	10000	Acetato de Etilo
Bisfenol A	10000	Acetato de Etilo
Carbamazepina	2000	Metanol
Diclofenaco	2000	Metanol
Estrona	2500	Metanol
17- $\beta$ -estradiol	10000	Metanol
17- $\alpha$ -etinilestradiol	2000	Metanol
Cafeína	10000	Diclorometano

Partiendo de la solución madre de cada compuesto se preparó una solución de 50 ppm con todos los contaminantes estudiados utilizando como disolvente el acetato de etilo. A partir

de la disolución de 50 ppm se prepararon los patrones a concentraciones de 0,015; 0,025; 0,050; 0,100; 0,250; 0,500; 1,000; 2,000; 5,000 y 10,000 ppm para obtener la recta de calibrado.

Posteriormente se trasvasó 100  $\mu\text{L}$  de cada patrón al insert colocado dentro del vial, se le añadió 100  $\mu\text{L}$  de disolución de patrón interno y tras el secado total con  $\text{N}_2$  los patrones fueron sometidos al proceso de derivatización.

#### **e) Derivatización**

La derivatización se realizó justo antes de enviar las muestras para analizar. A cada muestra (vial con el patrón interno secos) se le añadió los reactivos de derivatización: 50  $\mu\text{L}$  de BSTFA: TMCS (99:1, v/v) y 50  $\mu\text{L}$  de piridina. Se tapó el vial, se mezcló en el vortex y se incubó en un termobloque a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 30 min, para que tenga lugar la reacción de silación (optimización de la derivatización: (Radjenović et al. 2009b, Hai et al. 2011, Azzouz & Ballesteros 2014).

Una vez derivatizadas las muestras, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente, se conservaron a 4 $^{\circ}\text{C}$  hasta que se envían para su análisis.

#### **f) Análisis GC-MS**

Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) por el personal cualificado del departamento de Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. A continuación, se detallan las principales condiciones de operación del método analítico utilizado:

- Equipo: Cromatógrafo modelo Agilent 7890A y espectrómetro de masas tipo cuadrupolo modelo Agilent 5975C.
- Columna: Agilent 19091S-433 HP-5MS (5% difenil–95% dimetilpolisiloxano). Columna capilar (30 m  $\times$  0,25 mm DI,  $df = 0,25 \mu\text{m}$ ).
- Fase móvil: helio (1,3 mL/min).
- Programa de temperatura: T inicial horno: 105 $^{\circ}\text{C}$  (tiempo inicial de equilibrio 1 min)  
Rampa:
  - De 105 a 200 $^{\circ}\text{C}$  a 17 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y mantener 1 min a 200 $^{\circ}\text{C}$ .
  - De 200 a 220 $^{\circ}\text{C}$  a 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y mantener 2 min a 220 $^{\circ}\text{C}$ .

- De 220 a 270°C a 5°C/min
- De 270 a 320°C a 20°C/min y mantener 5 min a 320°C.

Tiempo: 34,58 min

- Temperatura del puerto inyector e interfaz: 250 y 280°C.
- Modo de inyección: splitless (inyección sin división de muestra)
- Volumen inyección: 1 µL
- Modo de ionización: Ionización por impacto de electrones a 70 eV
- Modo de operación: modo SIM (cuantificación con ion principal e identificación con iones de confirmación).
- SCAN: Rango de masas: 40-500. Tiempo de retardo: 3 min

Cada muestra tardó aproximadamente 35 minutos en pasar por el GC-MS. Antes de lanzar la secuencia completa de las muestras en el equipo, se inyectó el patrón de 10 ppm y se operó en modo SCAN. Integrando de forma manual con la ayuda del software MSD ChemStation, se especificaron las masas características y se obtuvieron los tiempos al que salió cada compuesto como se presentan en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9 Masas características y tiempos de retención de cada compuesto**

Compuesto	Masa cuantificación (m/z)	Masa confirmación (m/z)	tr (min)
Metilparabeno	209	193, 224	6,31
Etilparabeno	223	193, 238	6,82
Ibuprofeno	160	263, 234	7,27
4-t-OP	207	208	7,46
Propilparabeno	193	210, 237	7,61
Butilparabeno	210	193, 266	8,59
4-OP	179	263, 278	9,18
Cafeina	194	109, 55	9,63
Triclosan	347	200, 362	14,4
Bisfenol A	357	358, 372	16,31
Carbamazepina - d10	203	204	17,56
Carbamazepina	193	192, 194	17,66
Diclofenac	214	242, 277	18,32
Estrona	342	257, 218	26,52
17-β-estradiol	416	285, 129	27,22
17-α-etinilestradiol	425	440, 232	29,68

La Figura 3.18 ilustra la detección del compuesto ibuprofeno.

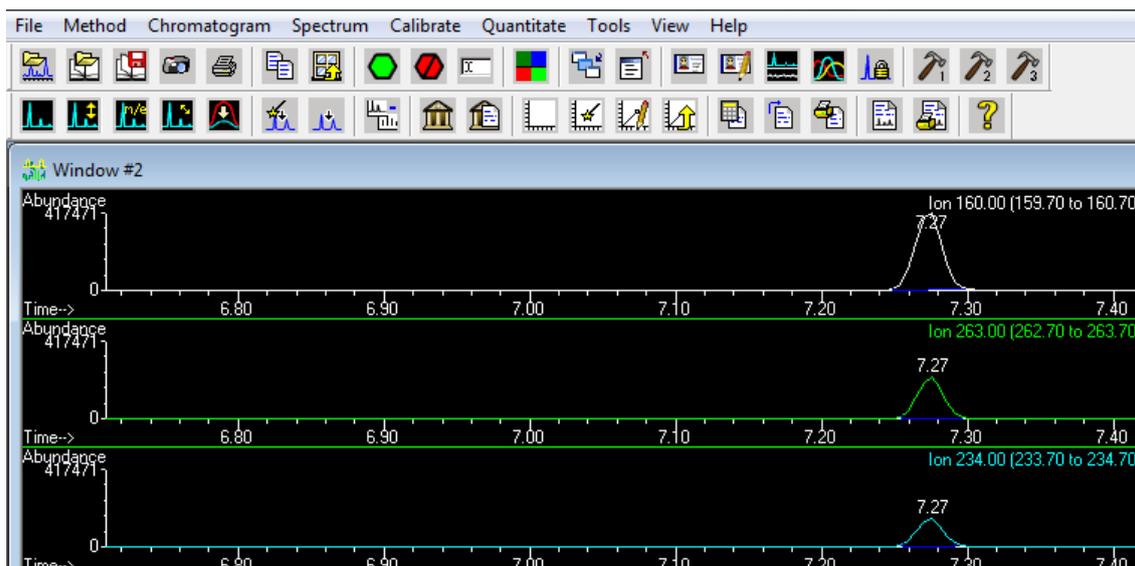


Figura 3.18 Detección del ibuprofeno

Con los tiempos definidos se procedió a la secuencia de pinchazos en modo SIM.

### g) Análisis cuantitativo de los resultados

Primeramente, se realizó un estudio de la linealidad del método para determinar los porcentajes de recuperación, límites de cuantificación (LOQ) y detección (LOD) para cada uno de los compuestos en estudio (Tabla 3.10).

Los porcentajes de recuperación de cada compuesto estudiado fueron calculados de manera experimental. Para ello se prepararon 6 réplicas de una disolución patrón (concentración: 10 µg/L) de los dos grupos de microcontaminantes estudiados en un volumen de 200 mL de agua ultrapura, y se realizó el procedimiento como descrito en los apartados anteriores. Tras la determinación analítica, se procedió a la comparación de los resultados con las disoluciones-patrón sin tratar en base a la Ec.3.10:

$$R = \frac{C_m}{C_p} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde:

R= Recuperación, %.

C<sub>m</sub>= Concentración de cada uno de los compuestos en la disolución patrón tratada, µg/L.

C<sub>p</sub>= Concentración de cada compuesto en la disolución patrón sin tratar, µg/L.

**Tabla 3.10 Porcentajes de recuperación y límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de los compuestos**

Compuesto	Recuperación (%)	S.D.	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Metilparabeno	86,84	4,81	0,015	0,050
Etilparabeno	67,87	3,21	0,015	0,050
Ibuprofeno	86,92	6,04	0,008	0,025
4-t-OP	78,68	0,11	0,030	0,100
Propilparabeno	75,16	4,52	0,015	0,050
Butilparabeno	63,66	4,82	0,015	0,050
4-OP	57,31	3,22	0,030	0,100
Cafeína	80,00	5,05	0,015	0,050
Triclosán	83,55	5,18	0,008	0,025
Bisfenol A	59,97	4,18	0,015	0,050
Carbamazepina	59,54	4,64	0,030	0,100
Diclofenaco	57,48	4,72	0,015	0,050
Estrona	73,85	4,50	0,008	0,025
17-β-estradiol	50,28	3,38	0,008	0,025
17-α-etinilestradiol	60,61	4,09	0,008	0,025

Posteriormente, mediante integración manual de los cromatogramas se determinó la concentración final de cada uno de los compuestos en las muestras analizadas según la Ec.3.11:

$$C_{MCs} = \frac{(pendiente \cdot Area + ordenada) \cdot \frac{V_{vial}}{V_{muestra}} \cdot 1000}{R} \quad \text{Ec. 3.11}$$

Donde:

$C_{MCs}$ = Concentración del microcontaminante objeto de estudio, µg/L.

Pendiente/ordenada= obtenidas de las rectas de calibrado de cada compuesto tras la integración de los patrones.

Área= área obtenida para cada compuesto tras la integración de las muestras.

$V_{vial}$ = volumen final en el vial (fijado en 0,1 mL para todas las muestras).

$V_{muestra}$ = volumen total de muestra que ha pasado a través del material adsorbente, mL.

### 3.5 Puesta en marcha de la planta piloto EMBR

Antes de la puesta en marcha de la planta se realizaron las pruebas hidráulicas y se verificó el buen funcionamiento del sistema (bombas e instrumentos de medida).

El módulo de membrana y los electrodos fueron colocados en sus posiciones fijas en el depósito. Posteriormente se procedió con el llenado del sistema con agua de red para verificar presencia de fugas y realizar la calibración de las bombas. Una vez verificado que el sistema presentaba óptimas condiciones se realizó el vaciado de agua del grifo y procedió a la puesta en marcha.

Para iniciar la puesta en marcha de la planta EMBR se llenó el depósito con el licor mezcla procedente del proceso biológico de las EDARs manteniendo la bomba de aireación encendida. Para la caracterización del lodo biológico se realizaron los análisis correspondientes, como se muestran en la Tabla 3.11.

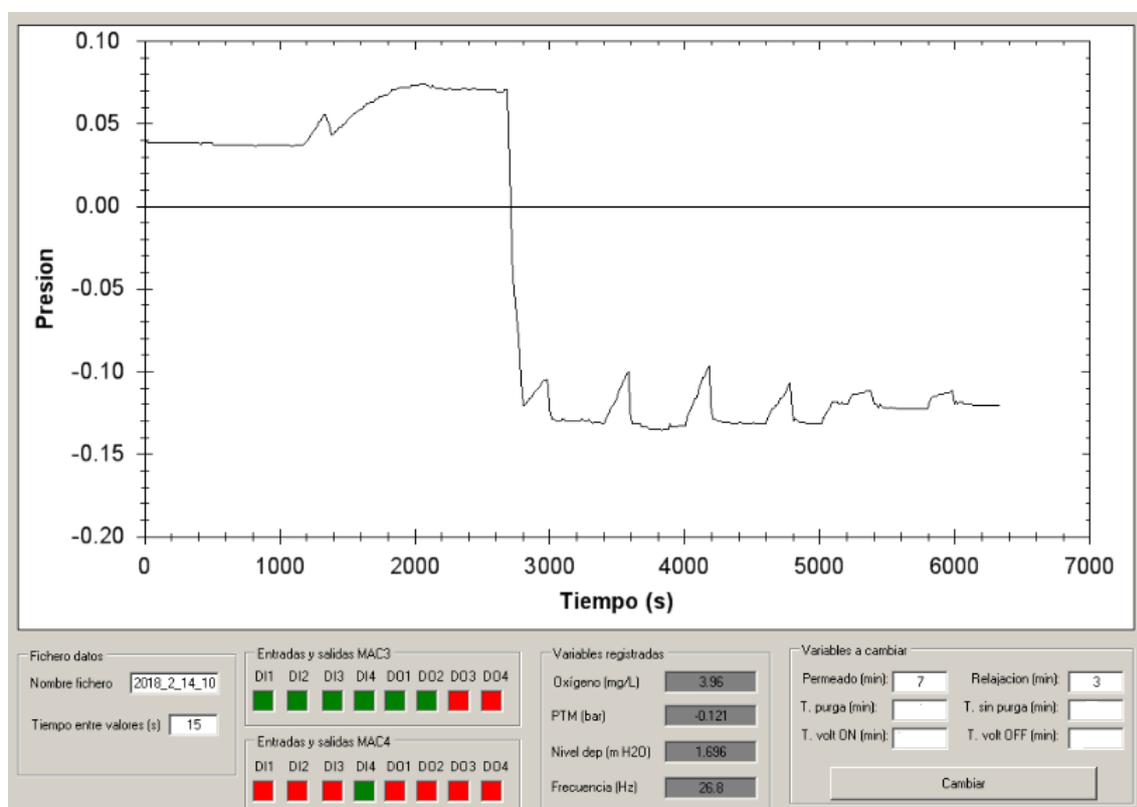
**Tabla 3.11 Caracterización del lodo biológico**

Parámetros	Unidades	EDAR Santomera	EDAR Orgegia
pH	-	8,0	7,0
Conductividad	μS/cm	1800	2460
DQO	mg/L	2400	7170
Sólido en Suspensión Total	g/L	3,2	7,0
Sólido en Suspensión Volátil	g/L	2,6	6,0
Sedimentabilidad (V <sub>30</sub> )	mL/L	880	980
IVF	mL/g	275	163

Con el depósito lleno se procedió al encendido de todos los equipos. Dicho encendido se puede realizar de dos modos: en modo automático, en el que los equipos trabajan en los ciclos programados previamente y que garantizan el funcionamiento autónomo de la planta, o en modo manual, en el que los equipos trabajan de forma continua y saltándose las limitaciones impuestas a la hora de la programación. El sistema normal de operación de la planta es en el modo automático, aunque durante el proceso de puesta en marcha puede operarse en ciertos momentos con alguno de los equipos en modo manual.

Todas las bombas están programadas para activarse y apagarse por un tiempo determinado, excepto la de alimentación cuyos ciclos de funcionamiento están controlados por el medidor de nivel.

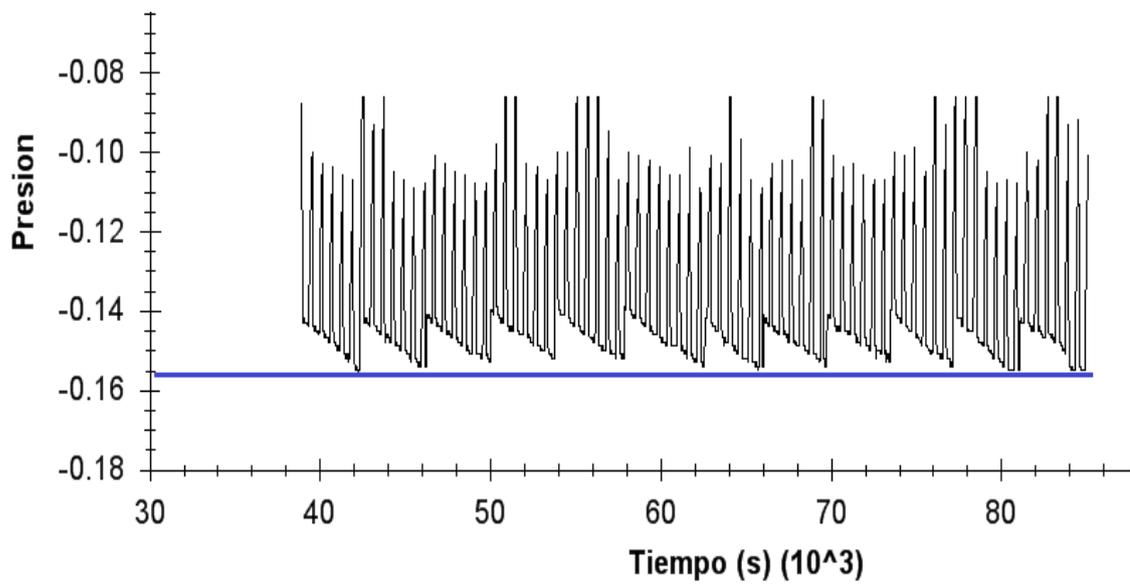
Durante toda la puesta en marcha, estabilización y operación, la planta piloto generó información en continuo de las principales variables del proceso como el caudal del efluente (frecuencia, Hz), el nivel del depósito (metros), la temperatura, el oxígeno disuelto (mg/L) y la presión transmembrana (PTM, bar). El ordenador almacena los datos de estas variables y genera continuamente una gráfica con la evolución de la PTM en el tiempo como se muestra en la Figura 3.19.



**Figura 3.19 Evolución de la PTM en la puesta en marcha de la planta piloto**

Las otras variables como es los ciclos de filtración/relajación, tiempos de purgas y los tiempos de exposición a corriente eléctrica eran introducidas manualmente. La realización de los muestreos para el control analítico del sistema, según lo descrito en la planificación experimental, se procedió tras lograr la estabilización en cada etapa de operación.

# CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN





## **4 Resultados y Discusión**

La experimentación se llevó a cabo durante un total de 443 días. Durante las dos etapas de operación en las EDARs de Santomera y Monte Orgegia, se controlaron los parámetros de operación, se estudió la eliminación de materia orgánica, nutrientes y microcontaminantes, se realizó el seguimiento de la actividad de la biomasa, de los bioindicadores, MLSS, EPS, IVF y se registró la evolución de la PTM.

### **4.1 Principales características operacionales**

El estudio se llevó a cabo durante un total de 290 días en la EDAR de Santomera y de 153 días en la EDAR de Monte Orgegia, considerando el tiempo necesario para la estabilización entre etapas y el mantenimiento de la planta.

La planta trabajó a temperatura ambiente (12 - 30°C) y la operación del sistema EMBR se realizó en cuatro fases diferenciadas: una primera fase operando como un MBR convencional y las posteriores en la que se operó con la electrocoagulación a tres diferentes densidades de corriente (5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>). Los materiales utilizados para los electrodos fueron aluminio para el ánodo y acero inoxidable para el cátodo fijados entre sí a una distancia de 5 cm y tiempos de exposición a corriente eléctrica de 5 min ON/ 10 min OFF.

En todas las fases de operación de la planta EMBR, el tiempo de retención hidráulico (TRH) estuvo alrededor de 14 h, el oxígeno disuelto entre 4 y 7 mg/L, el flujo de permeado se mantuvo en valores cercanos a 6 LMH y se fijaron los ciclos de filtración/relajación en 7/3 minutos.

Al final de cada fase de operación, se realizó una limpieza química ácida y básica, la primera con ácido cítrico (0,2%) y la segunda con hipoclorito sódico (0,2%) para iniciar una nueva fase partiendo de las mismas condiciones de filtración.

La planta operó a edades de lodo cercanas a 30 días, realizando las purgas apropiadas.

La Tabla 4.1 presenta los valores medios de los principales parámetros operacionales obtenidos en las dos EDARs.

Tabla 4.1 Principales parámetros operacionales

Parámetros	Unidades	EDAR Santomera	EDAR Orgegia
Ciclos filtración/relajación	min/min	7/3	7/3
Flujo	LMH	5,0	7,0
TRH	h	16	13
Edad del lodo	días	30	30
OD	mg/L	6,5	4,7
Caudal de oxígeno	NL/h	6.000	6.000

Para los sólidos en suspensión en el efluente, la concentración obtenida fue inferior al límite de detección (1,0 mg/L), por lo que la separación sólido-líquido mediante la membrana fue totalmente efectiva. La turbidez en el efluente estuvo alrededor de 0,5 NTU.

La Figura 4.1 presenta los valores de pH y conductividad obtenidos en cada fase de operación durante la experimentación en la EDAR de Santomera.

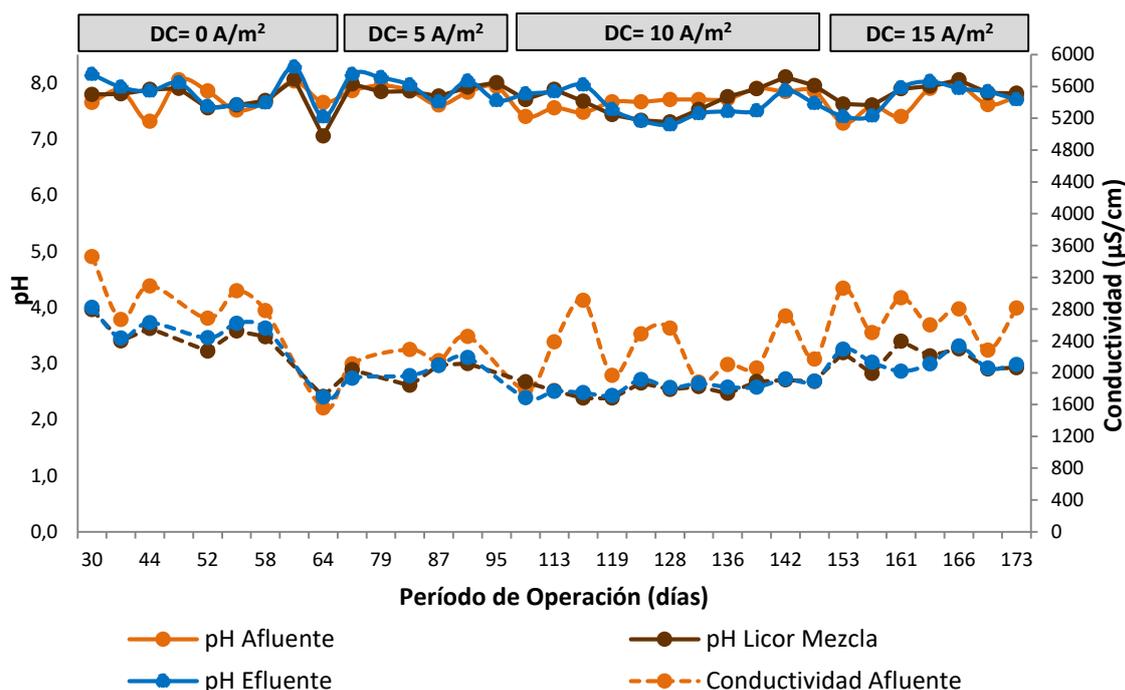


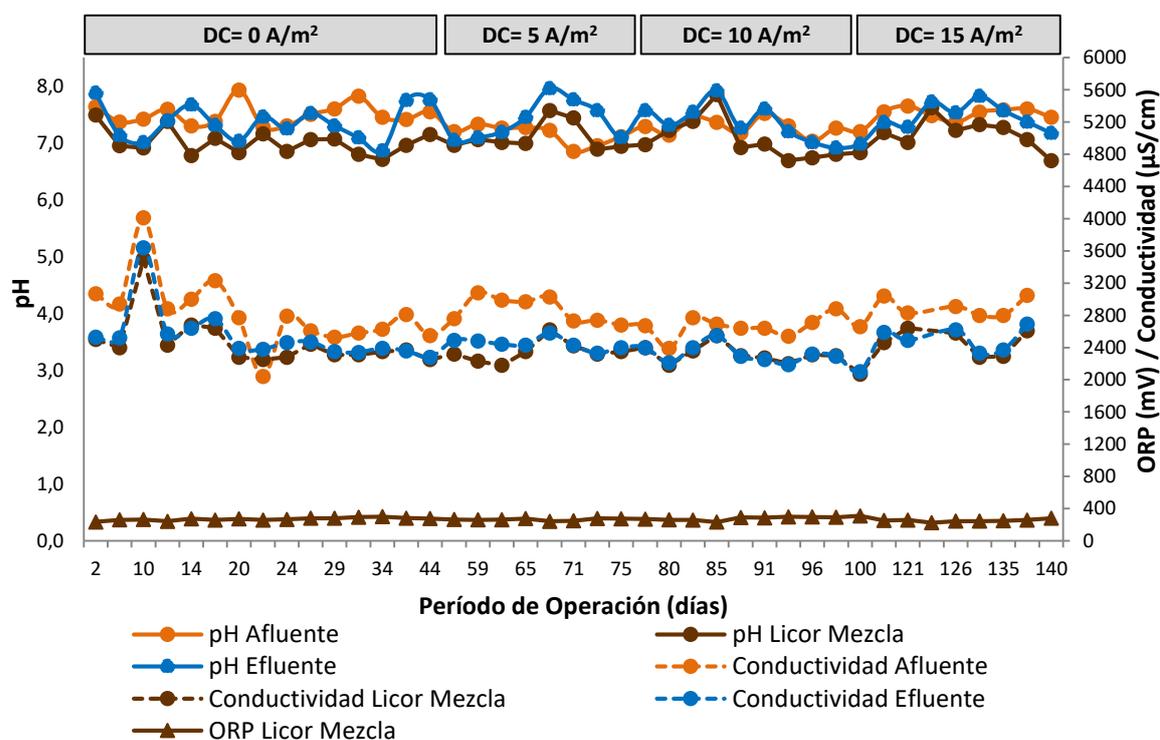
Figura 4.1 Evolución del pH y conductividad en el afluente, licor mezcla y efluente de la planta piloto ubicada en la EDAR de Santomera

Durante todas las fases de operación, los valores de conductividad en el afluente fluctuaron desde 1557 hasta 3460  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en el licor mezcla fluctuaron desde 1679 hasta 2792  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que en el efluente variaron desde 1685 hasta 2820  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Los valores medios de conductividad en el afluente durante las fases de 0, 5, 10 y 15  $\text{A}/\text{m}^2$  fueron de  $2753 \pm 596$ ,

2251±156, 2275±361 y 2714±268, respectivamente, mientras que para el efluente presentaron valores medios de 2456±362, 2043±120, 1814±80 y 2150±119, respectivamente.

Con respecto a los valores de pH en el afluente, durante todas las fases de operación fluctuaron desde 7,28 hasta 8,05, en el licor mezcla desde 7,05 hasta 8,10, mientras que en el efluente desde 7,25 hasta 8,28. Los valores medios de pH en el afluente durante las fases de 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de 7,73±0,24, 7,84±0,13, 7,68±0,16 y 7,64±0,25, respectivamente, mientras que para el efluente presentaron valores medios de 7,82±0,29, 7,93±0,21, 7,60±0,23 y 7,74±0,25, respectivamente.

La Figura 4.2 presenta los valores de pH, conductividad y redox (ORP) obtenidos en cada fase de operación durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.2** Comportamiento del pH, conductividad y ORP en el afluente, licor mezcla y efluente en la EDAR de Orgegia

Durante todas las fases de operación los valores de conductividad en el afluente fluctuaron desde 2040 hasta 4010 µS/cm, en el licor mezcla desde 2070 hasta 3500 µS/cm, mientras que en el efluente desde 2100 hasta 3640 µS/cm. Los valores medios de conductividad en el afluente durante las fases de 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de 2829±431, 2873±160, 2659±138

y  $2870 \pm 140$ , respectivamente, mientras que para el efluente presentaron valores medios de  $2539 \pm 330$ ,  $2448 \pm 73$ ,  $2322 \pm 112$  y  $2456 \pm 204$ , respectivamente.

Con respecto a los valores de pH en el afluente, durante todas las fases de operación fluctuaron desde 6,85 hasta 7,93, en el licor mezcla desde 6,69 hasta 7,85, mientras que en el efluente desde 6,86 hasta 7,96. Los valores medios de pH en el afluente durante las fases de 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de  $7,50 \pm 0,19$ ,  $7,15 \pm 0,17$ ,  $7,28 \pm 0,15$  y  $7,49 \pm 0,14$ , respectivamente, mientras que para el efluente presentaron valores medios de  $7,36 \pm 0,31$ ,  $7,40 \pm 0,34$ ,  $7,37 \pm 0,32$  y  $7,42 \pm 0,27$ , respectivamente.

Según Holman & Warehem (2000) los valores del potencial de oxidación-reducción (ORP) tienen diferentes rangos; por debajo de -200 mV para condiciones anaeróbicas, de -200 a +200 mV para condiciones anóxicas y superior a +200 mV para condiciones aeróbicas. Todos los resultados registrados para el licor mezcla fueron positivos y superiores a 200 mV ( $267 \pm 20$ ), lo que confirma que todas las fases se realizaron en condiciones aeróbicas.

Cuando se aplicó la densidad de corriente, en las dos etapas de operación, se comprobó que se producía una ligera reducción de la conductividad del efluente. Esta tendencia es la opuesta a la que se observa en el proceso de coagulación química convencional. Esta diferencia, que supone una gran ventaja para los procesos de electrocoagulación, se debe a que la adición de sales en la coagulación química contribuye a aumentar este parámetro, mientras que, en la electrocoagulación, el coagulante que se genera está en forma de hidróxido de aluminio insoluble (Cañizares et al. 2010). Además, la conductividad eléctrica es un reflejo de la concentración de iones presentes en una solución. Cuanto mayor sea la DC, más iones se generan a partir de la electrooxidación del ánodo. Los iones generados neutralizan los iones presentes en la solución, puesto que estos están cargados negativamente y, por lo tanto, conduce a una menor conductividad del lodo (Tafti et al. 2015).

En ambas etapas de operación se observó que la aplicación de corriente eléctrica no supuso una reducción o incremento significativo en el pH del efluente. Esto corrobora con los resultados obtenidos por Cañizares et al. (2010), que durante el tratamiento por electrocoagulación de un agua residual urbana (EDAR Ciudad Real) aplicando 10 A/m<sup>2</sup>, no observó cambios significativos en el pH del efluente (6-8). Según Kabdaşlı et al. (2012), el pH del efluente cambia solo ligeramente cuando su valor inicial está en el rango neutral (alrededor de 6-8). Esta situación indica un efecto tampón del pH durante la

electrocoagulación, de forma diferente a lo que ocurre en la coagulación química tradicional. Esta capacidad de amortiguación de pH se puede atribuir al equilibrio entre la producción y el consumo de iones hidroxilo durante la electrocoagulación y a la necesidad de neutralización de carga antes de la transformación final de compuestos solubles de aluminio en hidróxidos de aluminio (Kabdaşlı et al. 2012). Kobyta et al. (2003) también reportó que las reacciones que se producen durante el proceso de electrocoagulación otorgan al medio acuoso capacidad buffer, especialmente en aguas residuales alcalinas.

## 4.2 Efecto de la densidad de corriente en la calidad del efluente

Se estudió el efecto de la densidad de corriente sobre la eliminación de materia orgánica, fósforo total, nitrógeno total, amonio y microcontaminantes.

### 4.2.1 Eliminación de materia orgánica

La eficiencia de eliminación de materia orgánica fue evaluada mediante la determinación de la DQO en el afluente y en el efluente. La Figura 4.3 muestra las variaciones de las concentraciones de DQO en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera.

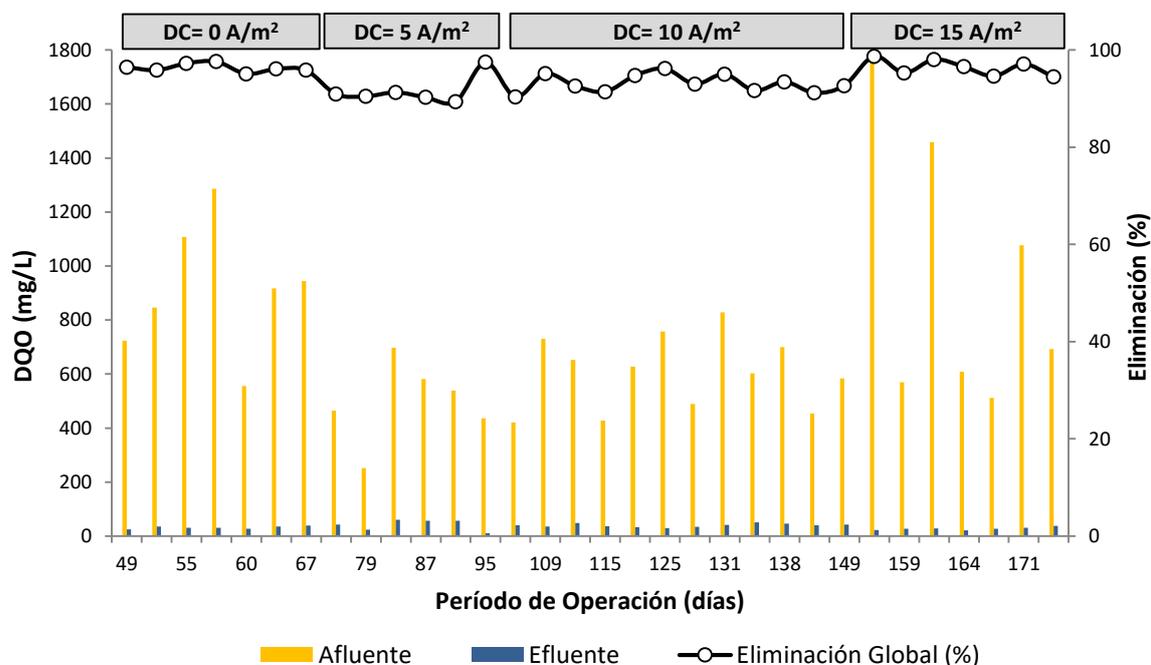
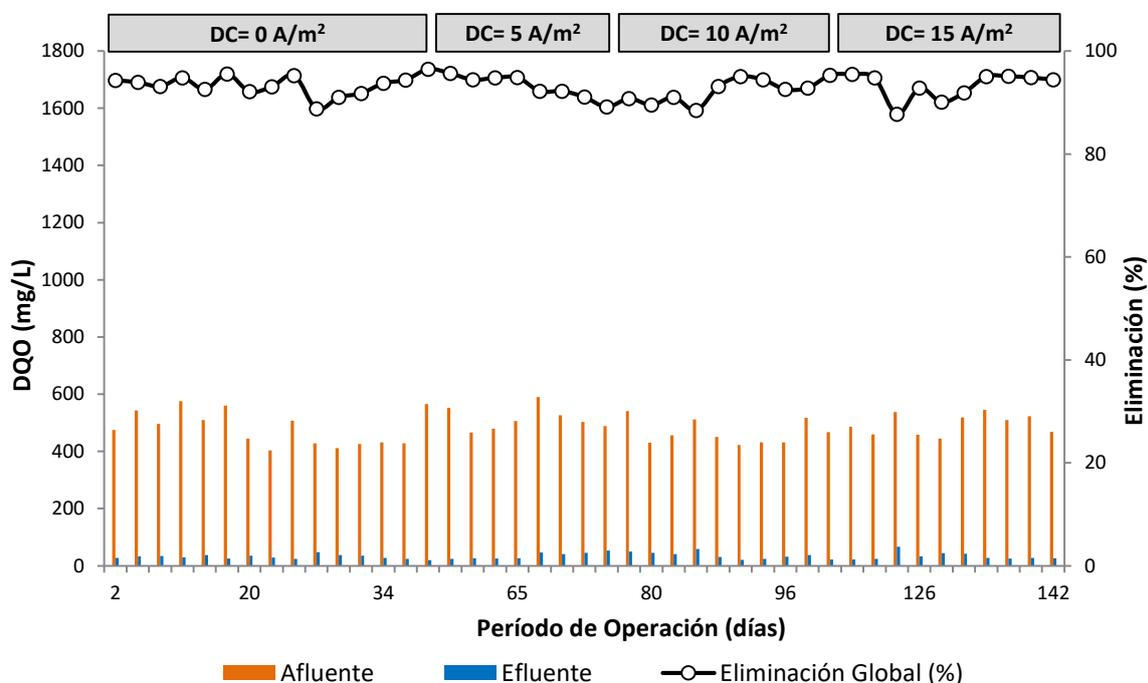


Figura 4.3 Eliminación de materia orgánica durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Santomera

Como se puede apreciar en la Figura 4.3 no se observa un efecto significativo de la DC sobre la eliminación de materia orgánica. Sin aplicación de electricidad (MBR,  $0 \text{ A/m}^2$ ) se alcanzó un porcentaje de eliminación medio de DQO de 96%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$  se obtuvieron eliminaciones de 91,6, 93,1 y 96,4%, respectivamente. Las concentraciones promedio de DQO en el efluente EMBR fueron de 41,9, 39,7 y  $27,9 \text{ mg/L}$  con las densidades de corrientes de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$  respectivamente, mientras que en el MBR fue de  $39,2 \text{ mg/L}$ .

La Figura 4.4 muestra las variaciones de las concentraciones de DQO en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.4 Eliminación de materia orgánica durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia**

Como en la etapa anterior, no se observa un efecto significativo de la DC sobre la eliminación de materia orgánica. En la primera fase, sin aplicación de electricidad (MBR,  $0 \text{ A/m}^2$ ), se alcanzó un porcentaje de eliminación medio de DQO de 93,4%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$  fueron obtenidas eliminaciones de 93,0, 92,0 y 93,4%, respectivamente. Las concentraciones promedio de DQO en el efluente EMBR fueron de 35,8, 37,8 y  $32,5 \text{ mg/L}$  con las densidades de corrientes de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$  respectivamente, mientras que en el MBR fue de  $31,0 \text{ mg/L}$ .

En el afluente de la EDAR de Santomera, de componente doméstico e industrial, se observó una carga orgánica más elevada y fluctuaciones más significativas que en el afluente de la EDAR Monte Orgegia de componente fundamentalmente doméstico.

La eficiencia global media de eliminación de DQO, tras la aplicación de las densidades de corriente de 5 y 10 A/m<sup>2</sup>, fue menor que la observada en el MBR convencional principalmente en la EDAR de Santomera. Esto podría atribuirse por un lado a la reducción en la carga orgánica media del afluente en estas dos fases y, por otro lado, al efecto de la resistencia adicional de filtración ofrecida por la capa de torta formada en la superficie de la membrana, puesto que en el MBR es más gruesa que en el EMBR (Le-Clech et al. 2006). No obstante, con la aplicación de una densidad de corriente más elevada (15 A/m<sup>2</sup>) este comportamiento no se observó ya que la influencia de los procesos electroquímicos pudo ser predominante con respecto a la contribución de la capa de torta. Borea et al. (2017) también observaron este comportamiento cuando compararon las eliminaciones obtenidas en el MBR (98%) y de 97,5 y 98,2 tras aplicar gradientes de voltajes de 1 y 3 V/cm, respectivamente. Según Le-Clech et al. (2006), la permeabilidad de la capa de torta se puede ver afectada principalmente por el flujo, por las interacciones electrostáticas y por el tamaño de la partícula.

Bani-Melhem & Elektorowicz (2011) muestran que el sistema EMBR proporcionó una eliminación de DQO de 85-95%, mientras que la operación del MBR logró una eliminación de 75-90%. Estos autores reportaron que los principales mecanismos de eliminación de DQO durante la electrocoagulación fue la oxidación y adsorción en hidróxidos de aluminio formados por atracción electrostática, así como el atrapamiento físico.

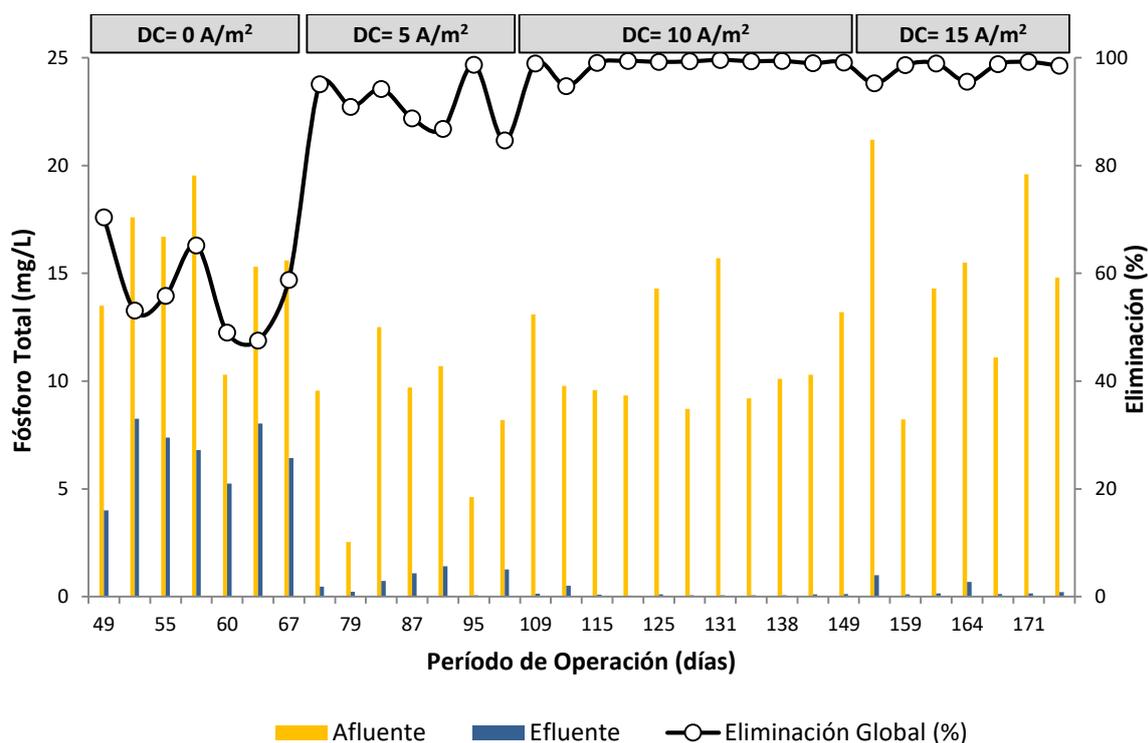
Sillanpää y Shestakova (2017) relataron que cuanto mayor es la cantidad de hidróxido formado, al aplicar las mayores densidades de corriente, mayor será la eficiencia de la eliminación de la materia orgánica. No obstante, Tafti et al. (2015) verificaron en su estudio una reducción a 85% en el rendimiento de eliminación cuando se operó a densidades de corrientes de 20 y 23 A/m<sup>2</sup>, mientras que a densidades más bajas de 5 y 12,5 A/m<sup>2</sup> obtuvieron rendimientos cercanos a 95%.

En base a nuestros resultados, la aplicación de corriente eléctrica no supuso un aumento en la oxidación de la materia orgánica. Con la tecnología MBR ya se alcanzan elevadas eliminaciones de DQO, que pueden ser superiores al 96%, lo que se corrobora en otros

estudios (Rodríguez 2018, Cartagena et al. 2013). Otros autores, con la tecnología EMBR, han logrado un incremento máximo de 5% en la eliminación de DQO (Borea et al. 2017, Tafti et al. 2015, Hosseinzadeh et al. 2015).

#### 4.2.2 Reducción de fósforo total

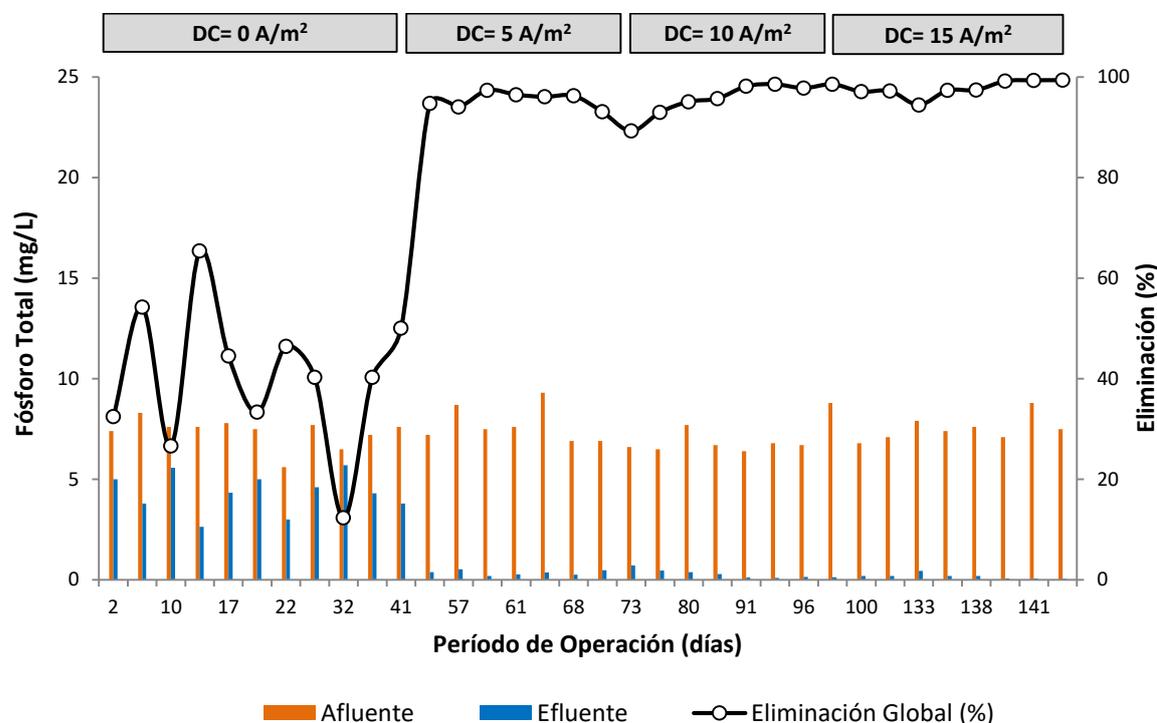
Las variaciones de las concentraciones de fósforo total en el afluente y en el efluente de la planta piloto ubicada en la EDAR de Santomera se muestran en la Figura 4.5.



**Figura 4.5 Eliminación de fósforo total durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Santomera**

Se puede observar que las concentraciones de fósforo total en el afluente variaron desde 2,5 hasta 21,2 mg/L y en el efluente variaron desde 0,05 hasta 8,3 mg/L. Se observó una influencia muy significativa de la electrocoagulación sobre la eliminación del fósforo total. En la primera etapa sin aplicación de corriente eléctrica, el MBR alcanzó un porcentaje de eliminación medio de fósforo total de 61,4%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvieron eliminaciones medias de 92,4, 97,7 y 97,9%, respectivamente.

Las variaciones de las concentraciones de fósforo total en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia se muestran en la Figura 4.6.



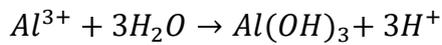
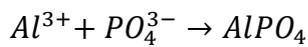
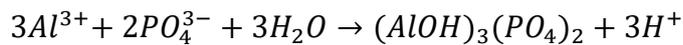
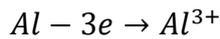
**Figura 4.6 Eliminación de fósforo total durante las cuatro fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia**

Las concentraciones de fósforo total en el afluente variaron desde 5,6 hasta 9,3 mg/L y en el efluente variaron desde 0,05 hasta 5,7 mg/L. Como en la etapa anterior se observó una influencia determinante de la electrocoagulación sobre la eliminación del fósforo total. En la primera fase sin aplicación de corriente eléctrica, el MBR alcanzó un porcentaje de eliminación medio de fósforo total de 40,5%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvieron eliminaciones medias de 94,6, 96,7 y 97,6%, respectivamente.

Otros estudios también reportan una significativa eliminación del fósforo mediante el sistema EMBR. Hasan et al. (2014) y Bani-Melhem & Elektorowicz (2011) con el sistema EMBR lograron eliminar más del 98%. Wei et al. (2012) alcanzaron eliminaciones superiores al 90% en el EMBR, en comparación con el 47-61% de eliminación en el MBR.

En el estudio realizado por Tafti et al. (2015), el MBR convencional presentó una eliminación de fósforo de 38%, mientras que este valor alcanzó el 85% con una densidad de corriente de 12,5 A/m<sup>2</sup> y tiempos de exposición de 3,1 min ON/6,9 min OFF.

Wei et al. (2012) y Chen (2004) describieron las principales reacciones químicas que ocurren en el ánodo de aluminio durante la electrocoagulación, que explican la elevada eliminación del fósforo en el sistema EMBR:

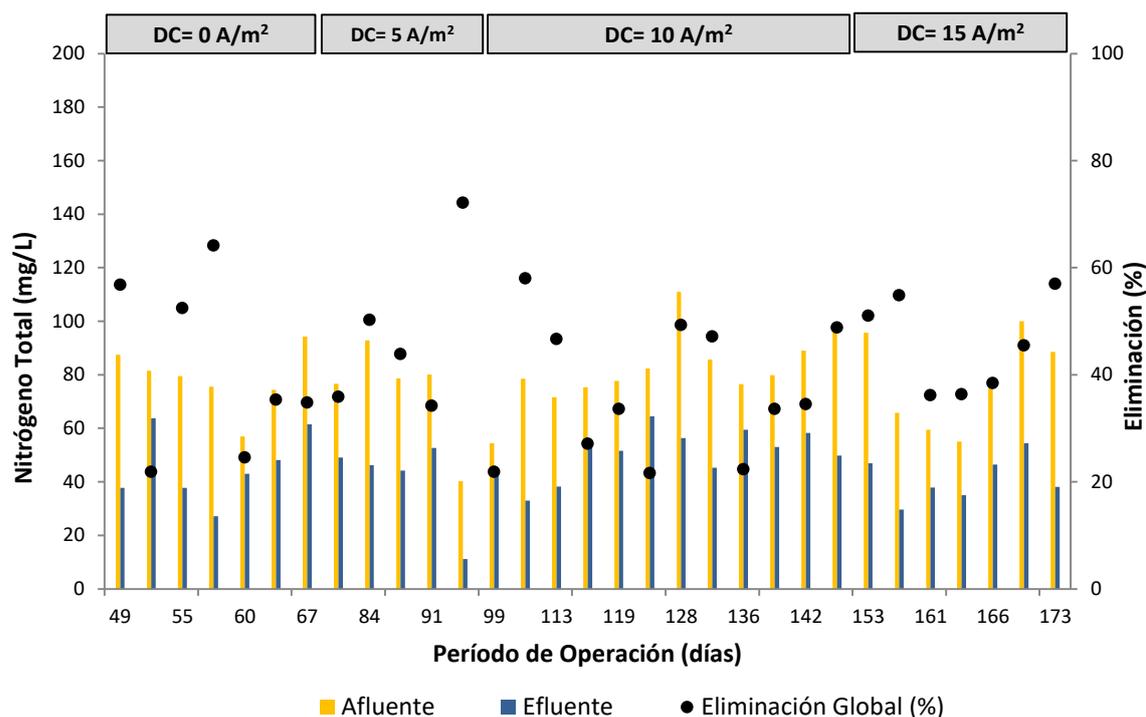


Con la aplicación de corriente eléctrica se genera Al<sup>3+</sup> debido a la electroxidación del ánodo de aluminio. Los iones de aluminio recién generados entran en contacto con el fósforo presente en la biomasa precipitándolo como (AlOH)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y AlPO<sub>4</sub> o adsorbiéndolo por el fuerte agente de adsorción producido Al(OH)<sub>3</sub>. El hidróxido de aluminio formado tiene una solubilidad muy baja (K<sub>ps</sub>= 3×10<sup>-34</sup>) y, por tanto, se produce un precipitado amorfo para pH cercano a la neutralidad (Martínez 2007).

Los rendimientos de fósforo obtenidos en esta investigación corroboran que la tecnología EMBR es altamente eficiente en la eliminación de este nutriente, logrando incrementarse hasta un 57% en comparación al MBR y alcanzando valores medios de eliminación de 95% y superiores.

#### **4.2.3 Reducción de nitrógeno total**

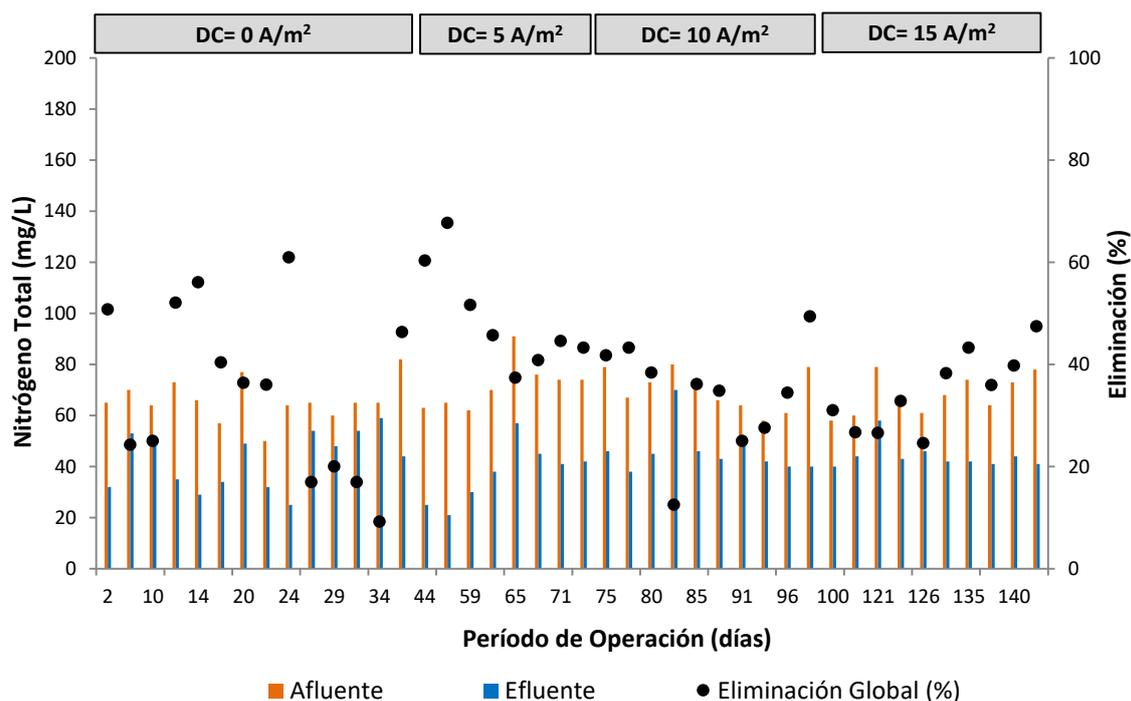
La evolución de las concentraciones de nitrógeno total en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera se muestran en la Figura 4.7.



**Figura 4.7 Comportamiento del nitrógeno total durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera**

Las concentraciones de nitrógeno total en el afluente variaron desde 40,2 hasta 111,0 mg/L y en el efluente variaron desde 11,2 hasta 64,5 mg/L. La eliminación de nitrógeno total en el MBR alcanzó un porcentaje de eliminación medio de 42,5%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvieron eliminaciones medias de 47,3, 37,0 y 43,2%, respectivamente.

Las variaciones de las concentraciones de nitrógeno total en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia se muestran en la Figura 4.8.



**Figura 4.8 Comportamiento del nitrógeno total durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia**

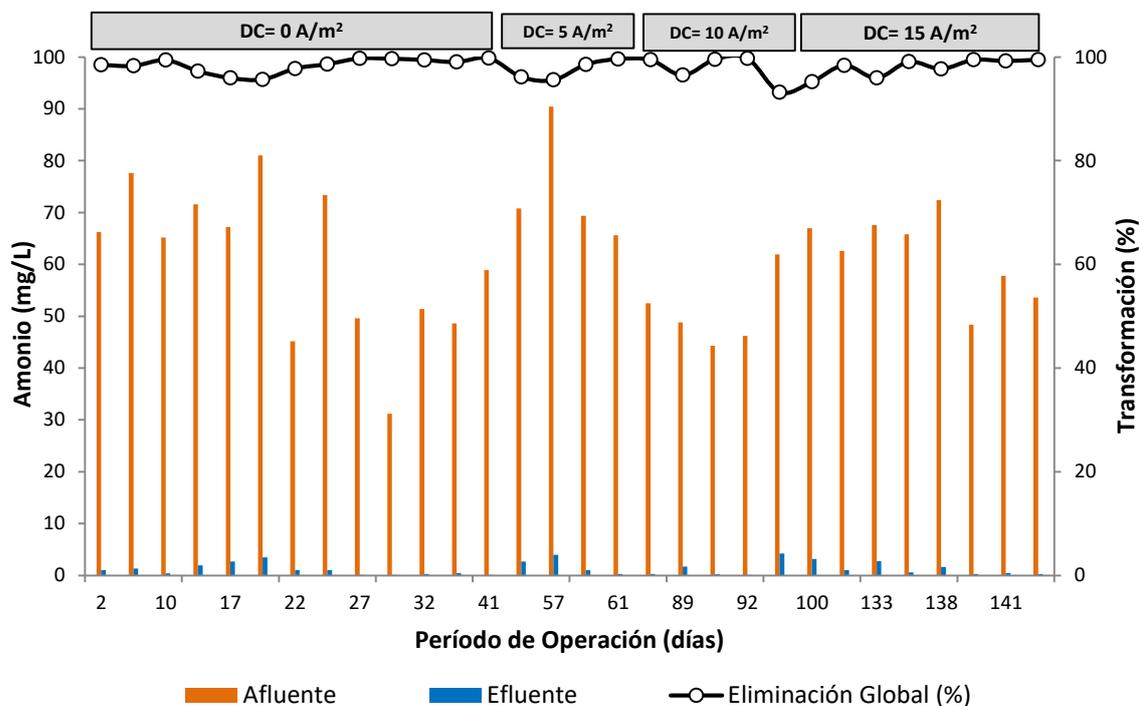
Las concentraciones de nitrógeno total en el afluente variaron desde 50,0 hasta 91,0 mg/L y en el efluente variaron desde 21,0 hasta 70,0 mg/L. En el MBR se alcanzó un porcentaje de eliminación medio de 35,1%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvieron eliminaciones medias de 48,9, 34,3 y 34,6%, respectivamente.

Rodríguez (2018) y Domínguez (2010), en condiciones similares de operación del MBR, también reportaron bajos porcentajes de eliminación de nitrógeno total, con un promedio de 26 y 34%, respectivamente.

En ambas etapas de operación los mejores rendimientos promedios se obtuvieron con la densidad de corriente más baja, 5 A/m<sup>2</sup>. En la EDAR de Santomera se observó un ligero incremento en la eliminación de nitrógeno total (5%) y en la EDAR de Monte Orgegia este incremento fue superior (14%). Sin embargo, debido a las fluctuaciones del afluente, se requirió un análisis estadístico para verificar si este incremento observado era significativo (apartado 4.3.5).

El sistema MBR utilizado en esta investigación no fue diseñado específicamente para eliminación de nutrientes, careciendo de una zona anóxica. En el afluente, de las formas de nitrógeno encontradas, se observó que predominaba el nitrógeno en forma de amonio,

mientras que la fracción de nitratos era muy reducida. Sin embargo, en el efluente, prácticamente no se detectó amonio debido a su transformación a nitrato, que era la forma de nitrógeno encontrada mayoritariamente. La Figura 4.9 presenta las variaciones de las concentraciones de amonio en el afluente y en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.9** Comportamiento del amonio durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

Las concentraciones de amonio en el afluente variaron desde 31,2 hasta 90,4 mg/L y en el efluente variaron desde 0,10 hasta 4,2 mg/L. El MBR alcanzó un porcentaje de transformación medio del 98,4%, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvieron transformaciones medias del 97,5, 97,7 y 98,1%, respectivamente. Así pues, la electrocoagulación no aportó cambios significativos en el rendimiento de transformación de amonio a nitrato, que es ya muy elevado en el MBR. Estos resultados se corresponden con los reportados por Wei et al. (2012) que alcanzaron elevada transformación de amonio (> 99%) tanto en el sistema MBR cuanto tras la aplicación de un gradiente de voltaje de 1,2 V/cm (~3,2 A/m<sup>2</sup>).

Por otro lado, Tafti et al. (2015) aplicando una densidad de corriente de 12,5 A/m<sup>2</sup> y con tiempos de exposición ON/OFF de 1,7/8,3 min lograron aumentar la transformación del

nitrógeno amoniacal a valores cercanos al 90%, siendo 22% superior al obtenido en la operación del sistema MBR.

Bani-Melhem & Elektorowicz (2011) y Tafti et al. (2015) reportaron una disminución de los rendimientos tras la aplicación de elevadas densidades de corriente (37,6 – 57,7 A/m<sup>2</sup> y superior a 20 A/m<sup>2</sup>, respectivamente). Concluyeron que los bajos rendimientos obtenidos a densidades de corriente más altas puede ser el resultado de una muerte parcial de la comunidad microbiana, puesto que, si se libera un exceso de aluminio, los precipitados pueden formar una barrera que bloquea los nutrientes y la transferencia de enzimas a través de la membrana celular.

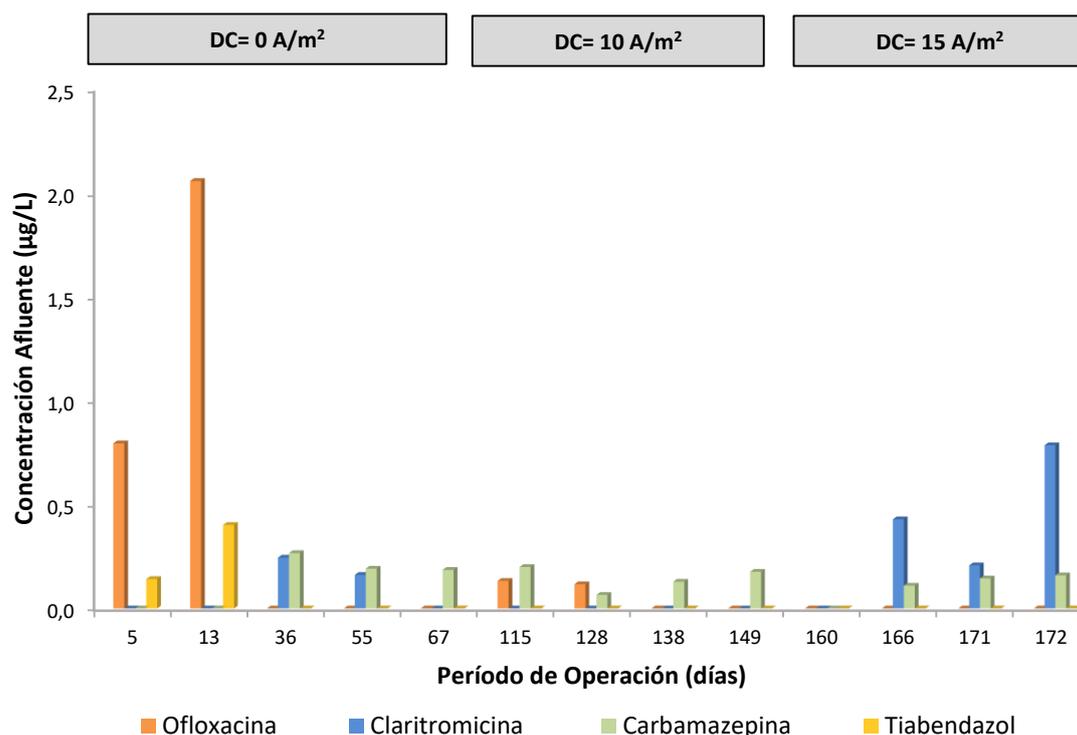
### **4.2.4 Eliminación/degradación de microcontaminantes**

#### **4.2.4.1 Etapa 1: Experimentación en la EDAR de Santomera**

Durante la experimentación en la EDAR de Santomera se analizaron en las fases 0, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> un total de 10 microcontaminantes, MCs, siendo 8 pertenecientes a la familia de los fármacos (eritromicina, trimetoprim, ofloxacina, claritromicina, acetaminofeno, diclofenaco, carbamazepina y cafeína) y 2 a la familia de los pesticidas (tiabendazol y acetamiprid).

A efectos de evaluar la presencia y comportamiento de estos microcontaminantes cabe distinguir tres grupos: un primer grupo de compuestos que no se detectaron en ningún momento de la investigación (trimetoprim, eritromicina y acetamiprid), con valores de concentración por debajo del límite de detección 0,05 µg/L, un segundo grupo de compuestos detectados solo en algunos de los muestreos (ofloxacina, claritromicina, carbamazepina y tiabendazol), y un tercer grupo de compuestos que fueron detectados en todos los muestreos (acetaminofeno, diclofenaco y cafeína).

Las concentraciones de los MCs detectados únicamente en algunos muestreos se muestran en la Figura 4.10.



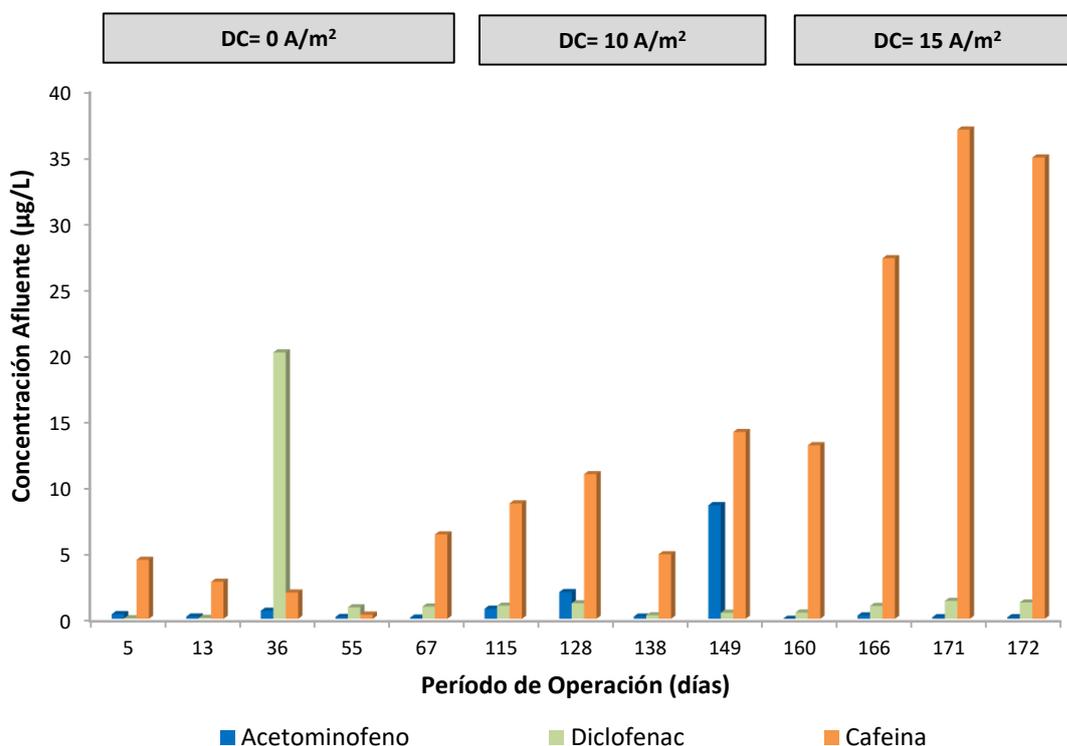
**Figura 4.10** Microcontaminantes detectados en algunos muestreos en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera

Las concentraciones de los MCs en el afluente en orden decreciente fueron: ofloxacina (<0,05 – 2,06 µg/L), claritromicina (<0,05 – 0,79 µg/L), tiabendazol (<0,05 – 0,40 µg/L) y carbamazepina (<0,05 – 0,27 µg/L). Las concentraciones más elevadas fueron detectadas en primavera y verano.

Bernabeu et al. (2011) analizaron el afluente de una EDAR del este de España y también encontraron bajas concentraciones de los compuestos acetamiprid y eritromicina (<0,05 µg/L) y menores que 0,17 µg/L para los compuestos carbamazepina, tiabendazol, trimetoprim, ofloxacina y claritromicina.

Tiabendazol y acetamiprid son pesticidas utilizados en la producción de cítricos para la protección pre y pos cosecha (Jiménez et al. 2015). El tiabendazol suele ser utilizado en el pos cosecha donde se realiza un lavado del fruto con la finalidad de desinfectar su superficie. En el mes de julio coincide la recolección de dos variedades de limones (El limonar 2018), siendo este el cítrico de mayor producción y comercialización de la zona, explicando así la aparición puntual del tiabendazol en el agua residual en el mes de agosto (días 5 y 13 de operación).

Las concentraciones de los MCs detectados en todos los muestreos se muestran en la Figura 4.11.



**Figura 4.11** Microcontaminantes detectados en todos los muestreos en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera

Las concentraciones de los MCs en el afluente en orden decreciente fueron: cafeína (0,32 – 37,00 µg/L), diclofenaco (0,04 – 20,20 µg/L) y acetaminofeno (0,09 – 8,64 µg/L).

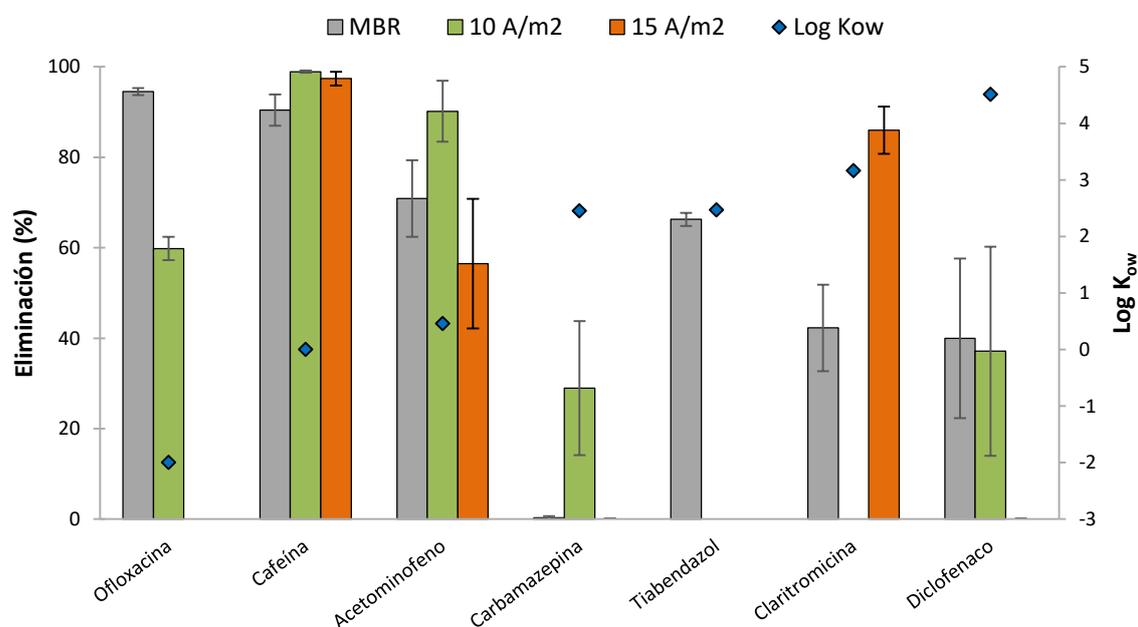
Bueno et al. (2012) evaluaron la presencia de diversos MCs en cinco EDARs municipales ubicadas en Almería, Cantabria, Madrid y Barcelona. Los rangos de concentración encontrados durante dos años de muestreos fueron: diclofenaco (0,030 – 25,552 µg/L), cafeína (0,019 – 18,173 µg/L), ofloxacina (0,043 – 16,574), eritromicina (0,099 – 6,316 µg/L), acetaminofeno (0,003 – 2,308 µg/L), carbamazepina (0,014 – 1,593 µg/L), trimetoprim (0,029 – 1,416 µg/L) y claritromicina (nd – 0,589 µg/L). A diferencia del presente estudio, en los resultados reportados por Bueno et al. (2012), el trimetoprim y la eritromicina fueron constantemente detectados y las concentraciones máximas de los compuestos ofloxacina y carbamazepina presentaron valores superiores.

En la Tabla 4.2 se presentan las concentraciones mínimas, medias y máximas de los MCs detectados en el efluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera (Etapa 1).

**Tabla 4.2 Concentración de los microcontaminantes en el efluente de la planta piloto durante la primera etapa de experimentación en la EDAR de Santomera**

Microcontaminantes	Concentración Mínima (µg/L)	Concentración Media (µg/L)	Concentración Máxima (µg/L)
Ofloxacina	<0,050	0,062	0,097
Claritromicina	<0,050	0,075	0,118
Acetaminofeno	<0,050	0,051	0,056
Diclofenaco	<0,010	0,851	2,28
Carbamazepina	<0,050	0,166	0,292
Cafeína	<0,015	0,360	1,770
Tiabendazol	<0,050	0,09	0,130

En la Figura 4.12 se muestran los rendimientos alcanzados en la eliminación de estos microcontaminantes en la fase 1 (operación del MBR convencional), en las fases 3 y 4 (con la aplicación de las densidades de corriente de 10 y 15 A/m<sup>2</sup>) y los coeficientes de hidrofobicidad de cada MC.



**Figura 4.12 Eliminación de los MCs seleccionados en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera**

Mediante MBR, los MCs ofloxacina, cafeína, acetaminofeno, carbamazepina, tiabendazol, claritromicina y diclofenaco presentaron rendimientos medios de eliminación de 94,5, 90,4, 70,9, 0,3, 66,3, 42,3 y 40,0%, respectivamente, mientras que con el sistema EMBR a DC de 10 A/m<sup>2</sup>, para los mismos compuestos se alcanzaron rendimientos de 59,8, 98,9, 90,2, 28,9, nd, nd y 37,1%, respectivamente y a DC de 15 A/m<sup>2</sup> se redujeron un nd, 97,4, 56,5, 0, nd, 86 y 0%, respectivamente (Figura 4.12). A partir de estos datos cabe hacer las siguientes observaciones:

- El compuesto ofloxacina presentó aparentemente un mayor porcentaje de eliminación en la fase MBR (94,5%) que cuando se aplicó la densidad de corriente de 10 A/m<sup>2</sup> (59,8%). Ahora bien, hay que tener en cuenta que la concentración de ofloxacina en el efluente en ambas fases fue por debajo del límite de detección, o sea, se logró su eliminación total. Por tanto, como la concentración de este contaminante en el afluente cuando se aplicó la densidad de corriente de 10 A/m<sup>2</sup> (promedio de 0,125 µg/L) fue menor que en la fase MBR (promedio de 1,43 µg/L), el cálculo del porcentaje de eliminación condujo a un valor más pequeño. Eliminación cercana al 95% de ofloxacina fue reportada por Radjenovic et al. (2009) con tratamiento MBR.
- Para la cafeína los porcentajes de eliminación fueron muy elevados en las tres fases contempladas, siendo mayor cuando se aplicó la electrocoagulación. Eliminación superior al 98% de la cafeína, con tratamiento MBR, fue reportada por Cartagena et al. (2013).
- El compuesto acetaminofeno presentó una eliminación media en el MBR inferior al reportado por otros autores (Cartagena et al. 2013, Radjenovic et al. 2009). Cuando se aplicó la DC de 10 A/m<sup>2</sup> su eliminación aumentó, en cambio se registró menor porcentaje de eliminación a 15 A/m<sup>2</sup>.
- Para la carbamazepina se encontraron rendimientos de eliminación muy bajos. Kovalova et al. (2012) y Bo et al. (2009) tampoco observaron eliminación de la carbamazepina.
- Para el tiabendazol no se pudo encontrar su eliminación en el sistema EMBR, dado que en estas fases de operación (10 y 15 A/m<sup>2</sup>) no se detectó en el afluente. En la fase MBR su eliminación fue moderada (66,3%), y estuvo dentro del rango reportado por Čelić et al. (2018).

- Para la claritromicina se obtuvieron rendimientos medios de eliminación del 42,3% en la fase MBR y de 86% con la aplicación de 15 A/m<sup>2</sup>. Una baja eliminación de la claritromicina (35%) también fue reportada por Čelić et al. (2018) en EDARs con tratamiento convencional de lodos activados, sin embargo, Zheng et al. (2019) reportaron una eliminación más elevada (85%) en el sistema MBR.
- Para el diclofenaco se obtuvieron eliminaciones del 40% (fase MBR) y 37,1% (fase con 10 A/m<sup>2</sup>). Trinh et al. (2012) también reportaron una eliminación del diclofenaco alrededor del 40%.
- En general, la aplicación de la densidad de corriente de 10 A/m<sup>2</sup> supuso mejores rendimientos de eliminación, incrementando la eliminación media de los microcontaminantes cafeína, acetaminofeno, carbamazepina y claritromicina en un 8,5, 19,3, 28,6 y 43,7%, respectivamente. Sin embargo, debido a las elevadas desviaciones obtenidas, principalmente en el caso de la carbamazepina y del diclofenaco, se requirió un análisis estadístico para verificar se el incremento observado tras la aplicación de una DC era significativo (apartado 4.2.5).

#### 4.2.4.2 Etapa 2: Experimentación en la EDAR de Monte Orgegia

Durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia se analizaron en las fases 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> un total de 15 microcontaminantes, siendo 4 pertenecientes a la familia de los fármacos (ibuprofeno, carbamazepina, diclofenaco y cafeína), 4 parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno), 3 hormonas (estrona, 17- $\alpha$ -etinilestradiol y 17- $\beta$ -estradiol), 2 surfactantes (4-t-OP y 4-OP), el plastificante bisfenol A y el producto de higiene personal triclosan.

En esta etapa de operación, todos los compuestos fueron constantemente detectados en el afluente, excepto la estrona que ocasionalmente presentó valores por debajo del límite de detección (<0,008  $\mu\text{g/L}$ ).

Las Figuras 4.13 y 4.14 presentan la variación de la concentración de los parabenos en el afluente durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.

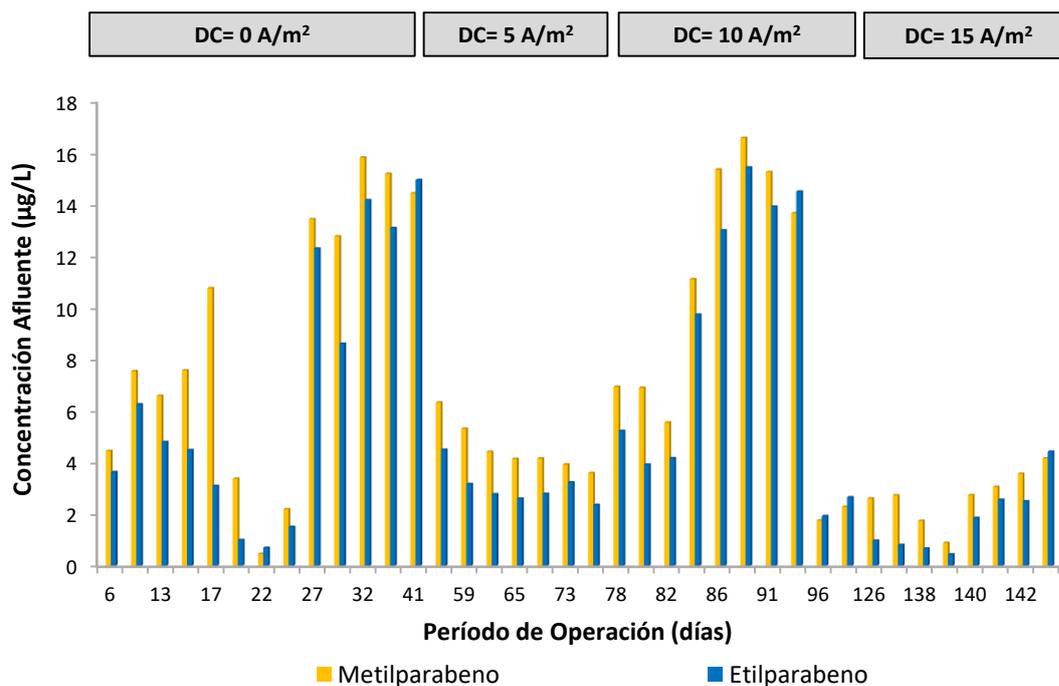


Figura 4.13 Concentración del metilparabeno y etilparabeno en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

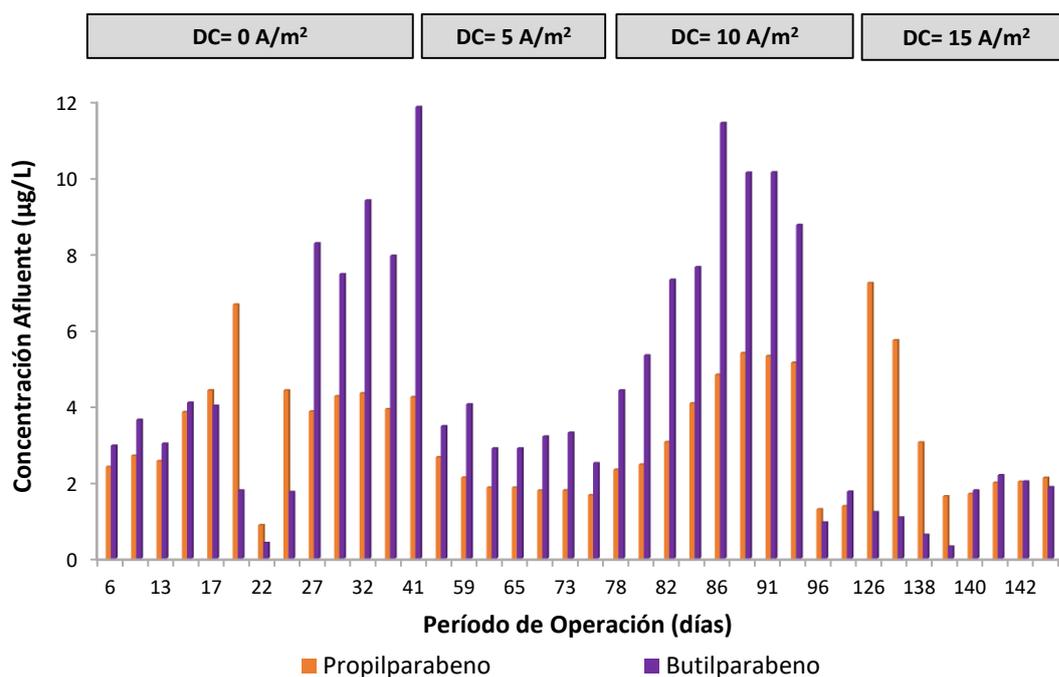


Figura 4.14 Concentración del propilparabeno y butilparabeno en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

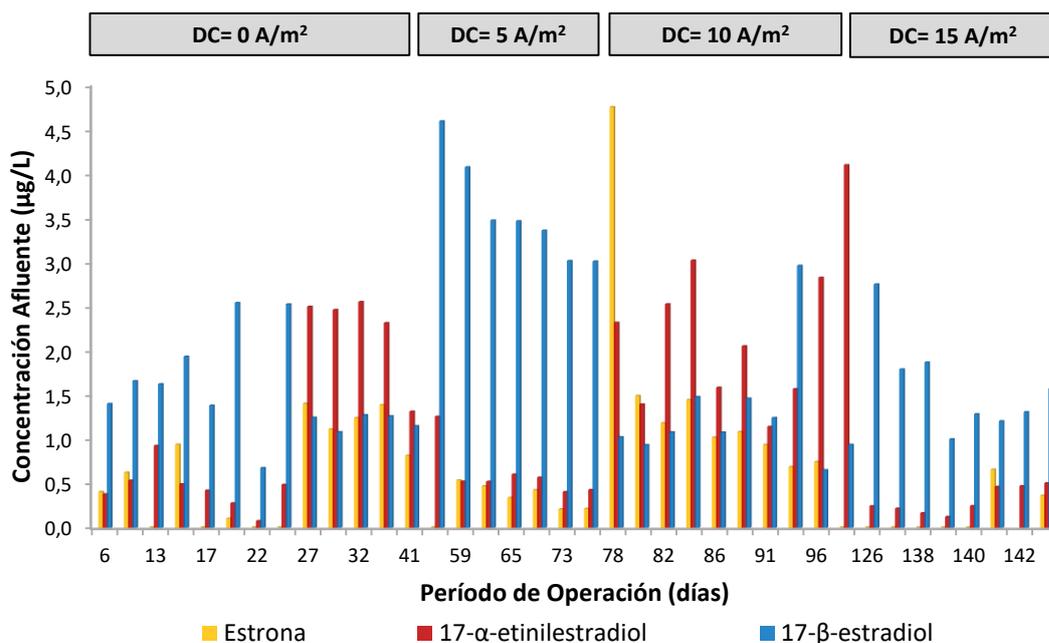
La presencia de los parabenos en el afluente en orden decreciente fue: metilparabeno (0,47 – 16,60 µg/L), etilparabeno (0,44 – 15,46 µg/L), butilparabeno (0,32 – 11,86 µg/L) y propilparabeno (0,88 – 7,25 µg/L).

Los parabenos se utilizan principalmente como conservantes en cosméticos, alimentos y productos farmacéuticos. Sin embargo, también se pueden utilizar en otros productos como cigarrillos, barnices, piensos y toallitas sanitarias (Liao & Kannan 2014, Andersen 2008, Soni et al. 2005).

Bratkowska et al. (2011) analizaron muestras puntuales de afluentes de dos EDARs situadas en las proximidades del río Ebro y encontraron concentraciones de 3,88, 0,77 y 1,89  $\mu\text{g/L}$  de los compuestos metilparabeno, etilparabeno y propilparabeno, respectivamente. En otro estudio realizado por González-Mariño et al. (2011), analizaron un total de 11 muestras de afluentes de tres EDARs ubicadas en el área metropolitana del noroeste de España (18.000, 15.000 y 125.000 habitantes) y encontraron concentraciones máximas de 10,0, 1,6 y 2,8 y 0,27  $\mu\text{g/L}$  de los compuestos metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno, respectivamente.

Teerlink et al. (2012) analizaron las aguas residuales de diferentes alcantarillas en el área metropolitana de Denver. En una de ellas, que sirve a 400 estudiantes, encontraron concentraciones máximas aproximadas de 15,0 y 9,0  $\mu\text{g/L}$  de los compuestos metilparabeno y propilparabeno, respectivamente. En la otra, un tanque séptico pequeño de 32 usuarios, verificaron una elevada variabilidad y concentraciones máximas por la mañana que alcanzaron 459 y 129  $\mu\text{g/L}$  de los compuestos metilparabeno y propilparabeno, respectivamente.

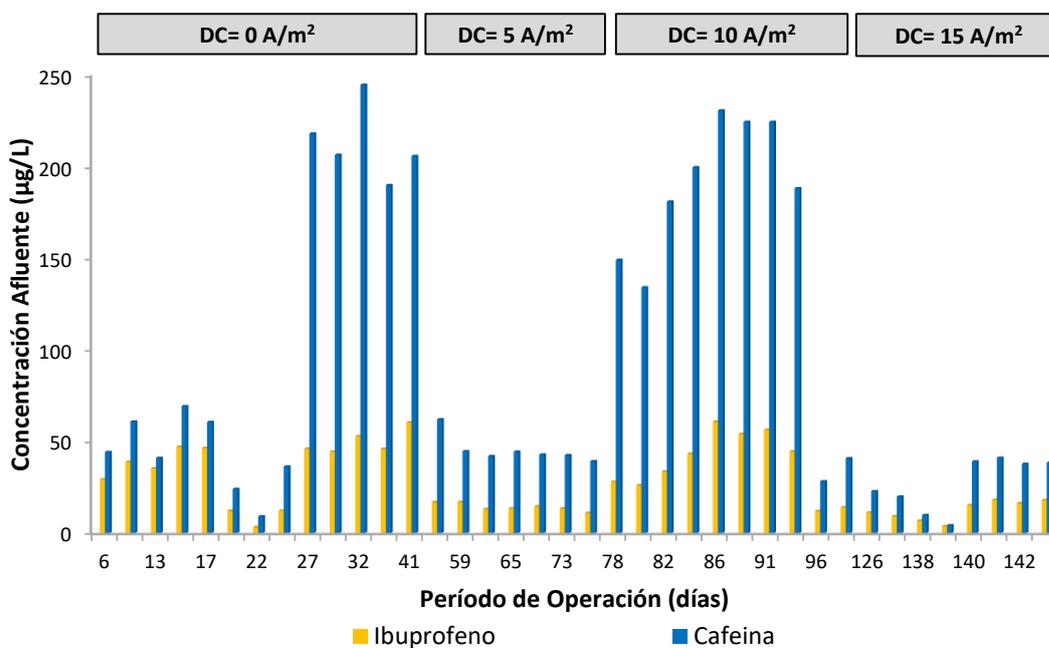
En la Figura 4.15 se muestra las concentraciones de las hormonas encontradas en el afluente durante las cuatro fases de operación.



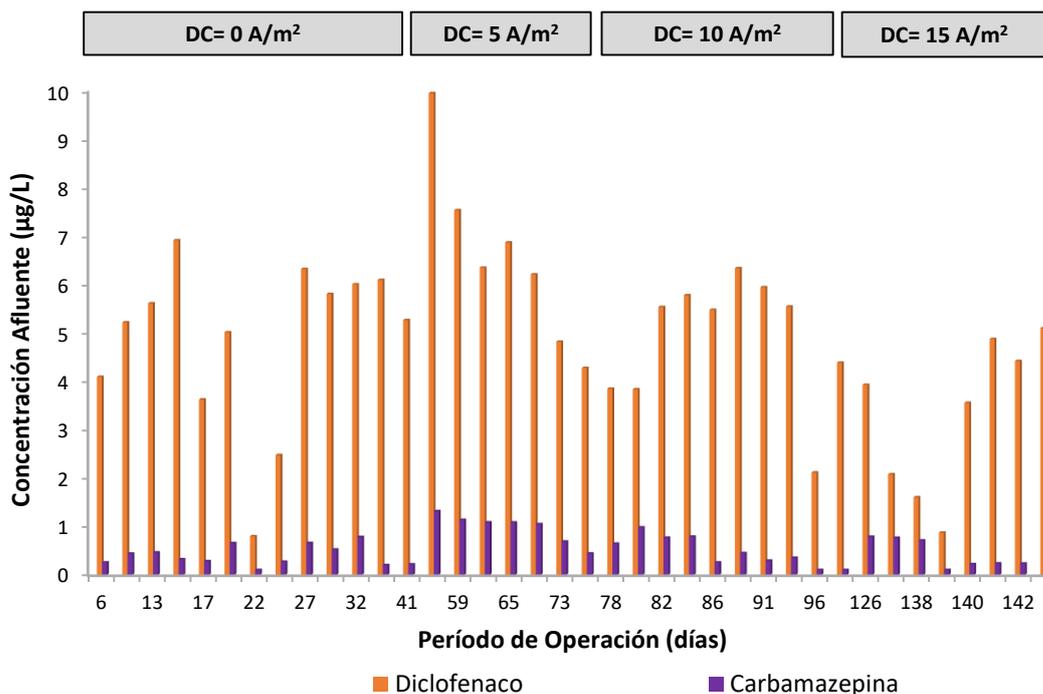
**Figura 4.15** Concentración de las hormonas en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

La presencia de hormonas en el afluente en orden decreciente fue: estrona (<0,008 – 4,76 µg/L), 17-β-estradiol (0,66 – 4,60 µg/L) y 17-α-etinilestradiol (0,08 – 4,10 µg/L).

En las Figuras 4.16 y 4.17 se muestran las concentraciones de los fármacos encontradas en el afluente durante la experimentación.



**Figura 4.16** Concentración del ibuprofeno y de la cafeína en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia



**Figura 4.17** Concentración del diclofenaco y de la carbamazepina en el afluente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

La presencia de estos fármacos en el afluente en orden decreciente fue: cafeína (4,26 – 244,70 µg/L), ibuprofeno (3,16 – 61,17 µg/L), diclofenaco (0,80 – 9,96 µg/L) y carbamazepina (0,10 – 1,33 µg/L). Čelić et al. 2018 analizaron el afluente de dos EDARs ubicadas en las mediaciones del Delta del Ebro y verificaron concentraciones máximas de 45,3 y 43,0 µg/L de los compuestos ibuprofeno y acetaminofeno, respectivamente.

En el caso de los productos de higiene personal, surfactantes y plastificantes, las concentraciones encontradas en el afluente de la EDAR de Monte Orgegia se muestran en las Figuras 4.18 y 4.19.

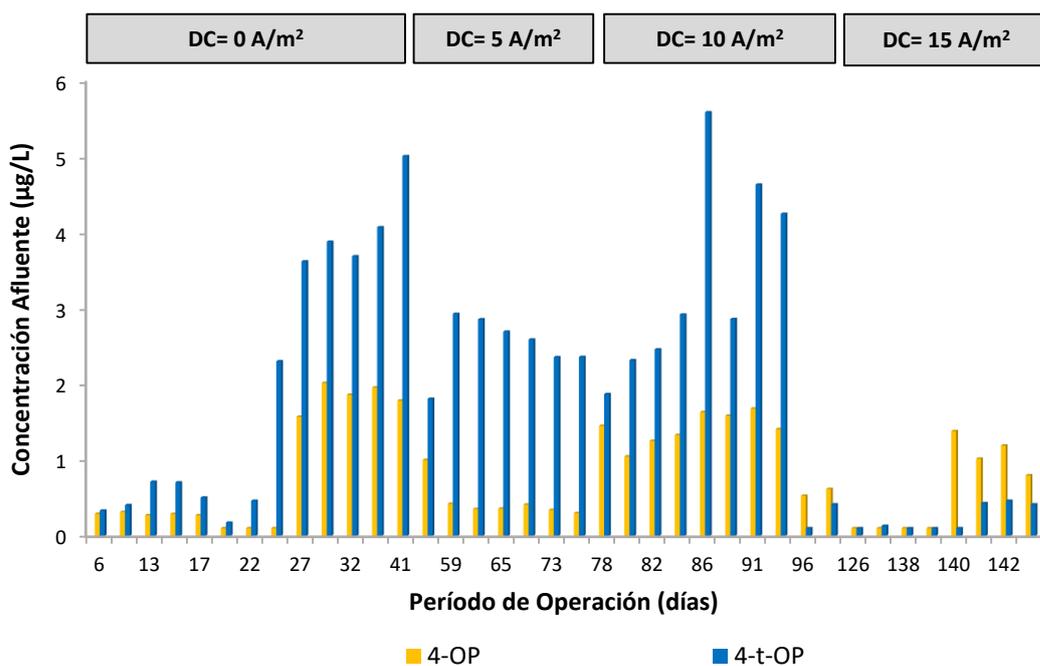


Figura 4.18 Concentración de los surfactantes en el afluyente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

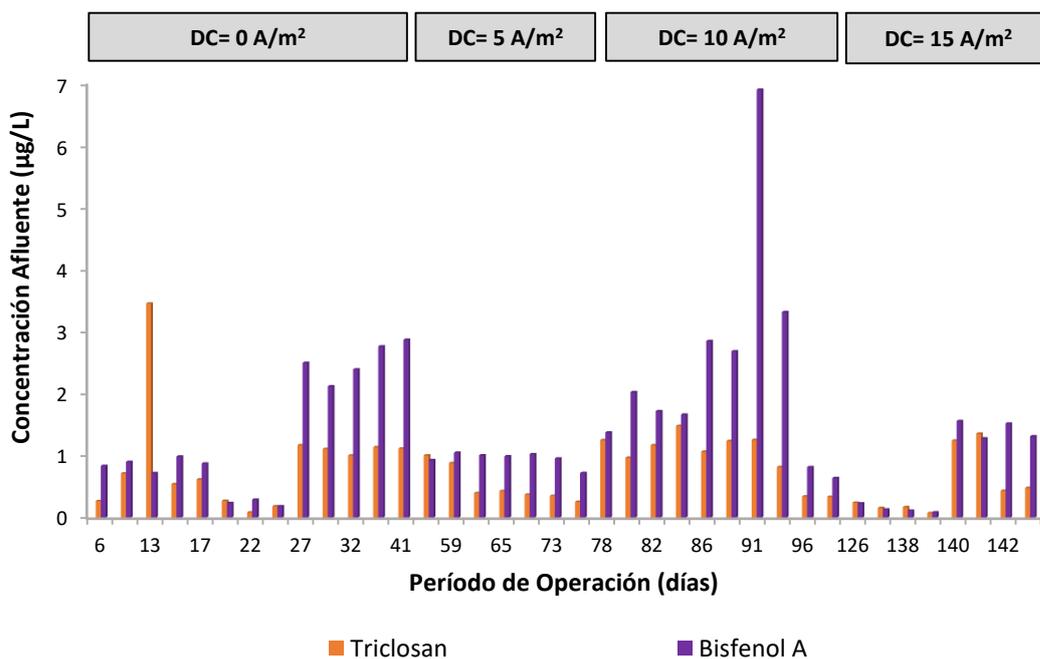


Figura 4.19 Concentración del producto de higiene personal y del plastificante en el afluyente de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

La presencia de estos microcontaminantes en el afluyente en orden decreciente fue: bisfenol A (0,09 – 6,90 µg/L), 4-t-OP (<0,10 – 5,58 µg/L), triclosan (0,07 – 3,45 µg/L) y 4-OP (<0,10 – 2,01 µg/L).

Canal et al. (2018) detectó durante el año de 2010 en un total de 31 muestras del afluente de la EDAR de Galindo (Sestao), la cafeína, el ibuprofeno, el 17- $\alpha$ -etinilestradiol y la carbamazepina en concentraciones medias de 131,7, 41,0, 10,4 y 5,9  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Las concentraciones del 17- $\alpha$ -etinilestradiol y de la carbamazepina son más elevadas que las obtenidas en el presente estudio.

En un estudio realizado en la EDAR de Rincón de León (Alicante), Cartagena et al. (2013) encontró los siguientes rangos de concentración: cafeína (7,92 – 26,05  $\mu\text{g/L}$ ), ibuprofeno (3,95 – 13,08  $\mu\text{g/L}$ ), 4-t-OP (nd – 1,81  $\mu\text{g/L}$ ), bisfenol A (0,51 – 1,50  $\mu\text{g/L}$ ), diclofenaco (nd – 1,34  $\mu\text{g/L}$ ), carbamazepina (0,23 – 0,36  $\mu\text{g/L}$ ), 4-OP (0,06 – 0,16  $\mu\text{g/L}$ ) y triclosan (0,12 – 0,16  $\mu\text{g/L}$ ). Las concentraciones encontradas por Cartagena et al. (2013) son inferiores a las detectadas en el presente estudio. Sin embargo, es importante resaltar que el periodo de experimentación en la EDAR de Monte Orgegia coincidió con fiestas locales de Semana Santa y con las Hogueras de San Juan en Alicante, lo que probablemente contribuyó a aumentar la concentración de los microcontaminantes estudiados.

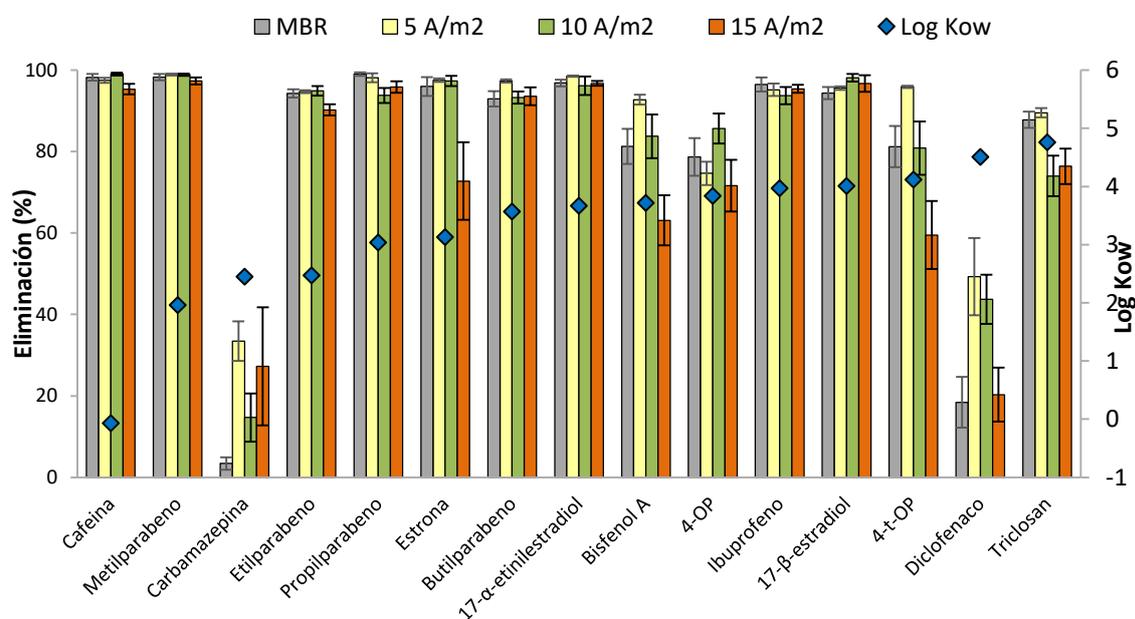
Las fluctuaciones en las concentraciones de los microcontaminantes encontradas en este estudio también fueron reportadas por otras investigaciones. En la EDAR de Quart-Benager ubicada en Valencia, Carmona et al. (2014) reportaron variaciones significativas entre los días de la semana, siendo que el domingo fueron detectados los valores más elevados para los compuestos butilparabeno, diclofenaco, ibuprofeno, metilparabeno y propilparabeno.

En la Tabla 4.3 se muestran las concentraciones mínimas, medias y máximas encontradas en el efluente de la planta piloto durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia (Etapa 2).

**Tabla 4.3 Concentración de los microcontaminantes en el efluente de la planta piloto durante la segunda etapa de operación**

Microcontaminantes	Concentración Mínima (µg/L)	Concentración Media (µg/L)	Concentración Máxima (µg/L)
Metilparabeno	<0,015	0,063	0,190
Etilparabeno	<0,050	0,223	0,613
Ibuprofeno	0,039	1,101	10,797
4-t-OP	<0,100	0,252	1,913
Propilparabeno	<0,015	0,112	0,886
Butilparabeno	<0,015	0,213	1,178
4-OP	<0,100	0,141	0,500
Cafeína	0,050	0,938	2,273
Triclosan	<0,008	0,123	0,531
Bisfenol A	<0,050	0,180	1,006
Carbamazepina	0,180	0,549	1,086
Diclofenaco	0,813	3,302	6,907
Estrona	<0,008	0,033	0,305
17-b-estradiol	<0,008	0,080	0,461
17-a-etinilestradiol	<0,008	0,027	0,337

La Figura 4.20 presenta los rendimientos medios de eliminación de los microcontaminantes, en cada fase de operación, y los coeficientes de hidrofobicidad de cada MC.



**Figura 4.20 Eliminación de los MCs seleccionados en la EDAR de Monte Orgegia**

Para el grupo de los fármacos; cafeína, carbamazepina, ibuprofeno y diclofenaco, mediante MBR, se obtuvieron rendimientos medios de eliminación de 98,2, 3,4, 96,5, y 18,4%, respectivamente, mientras que con el sistema EMBR a DC de 5 A/m<sup>2</sup>, para los mismos compuestos se alcanzaron rendimientos de 97,5, 33,5, 95,2 y 49,3%, respectivamente, a DC de 10 A/m<sup>2</sup> se redujeron un 99,0, 14,7, 93,7 y 43,7%, respectivamente, y a DC de 15 A/m<sup>2</sup> se eliminaron un 95,3, 27,3, 95,4 y 20,3, respectivamente.

Para el grupo de los parabenos; metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno, mediante MBR, se alcanzaron rendimientos medios de eliminación de 98,3, 94,3, 99,1, y 93,0%, respectivamente, mientras que con el sistema EMBR a DC de 5 A/m<sup>2</sup>, para los mismos compuestos se obtuvieron rendimientos de 98,9, 94,7, 98,1 y 97,4%, respectivamente, a DC de 10 A/m<sup>2</sup> se redujeron un 98,9, 94,9, 93,8 y 93,3%, respectivamente, y a DC de 15 A/m<sup>2</sup> se eliminaron un 97,4, 90,2, 95,8 y 93,6, respectivamente.

Con respecto al grupo de las hormonas; estrona, 17- $\alpha$ -etinilestradiol y 17- $\beta$ -estradiol, mediante MBR, se lograron rendimientos medios de eliminación de 96,0, 96,8 y 94,4%, respectivamente, mientras que con el sistema EMBR a DC de 5 A/m<sup>2</sup>, para los mismos compuestos se alcanzaron rendimientos de 97,5, 98,5 y 95,6%, respectivamente, a DC de 10 A/m<sup>2</sup> se redujeron un 97,3, 96,2 y 98,1%, respectivamente, y a DC de 15 A/m<sup>2</sup> se eliminaron un 72,8, 96,8 y 96,7, respectivamente.

A partir de estos datos cabe hacer las siguientes observaciones:

- Para la fase MBR, se han encontrado elevados porcentajes de eliminación (>93%) de los compuestos cafeína, ibuprofeno, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, estrona, 17 $\beta$ -estradiol y 17 $\alpha$ -etinilestradiol, que también fueron reportados por diversos estudios (Rodríguez 2018, Trinh et al. 2012, Tadkaew et al. 2011, Radjenovic et al. 2009).
- Como en la etapa anterior en la EDAR de Santomera se registra una escasa eliminación de la carbamazepina y del diclofenaco, que también ha sido reportada por muchos autores (Li et al. 2015, Fan et al. 2014, Radjenović et al. 2009).
- Con respecto al grupo de los surfactantes (4-t-OP y 4-OP), el plastificante bisfenol A y el producto de higiene personal triclosan, mediante MBR, se obtuvieron rendimientos medios de eliminación de 81,2, 78,7, 81,3, y 87,8%, respectivamente.

Los rendimientos de eliminación del triclosan y del 4-OP obtenidos en el presente estudio fueron superiores al promedio (64%) reportado por Cartagena et al. (2013), y son inferiores para el bisfenol A y el 4-t-OP (92%). Con el sistema EMBR a DC de 5 A/m<sup>2</sup>, para los mismos compuestos se alcanzaron rendimientos de 95,9, 74,7, 92,7 y 89,5%, respectivamente, a DC de 10 A/m<sup>2</sup> se redujeron un 80,9, 85,7, 83,8 y 74,0%, respectivamente, y a DC de 15 A/m<sup>2</sup> se eliminaron un 59,5, 71,6, 63,1 y 76,4%, respectivamente.

- En general, la aplicación de la densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup> supuso mejores rendimientos de eliminación, incrementando la eliminación media de la carbamazepina y del diclofenaco en un 30%. La eliminación de la carbamazepina y del diclofenaco obtenida en el presente estudio corrobora con el resultado reportado por Ensano et al. (2017), que lograron un incremento de 25% con respecto al MBR, tras aplicar una densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup>. Otros MCs como el bisfenol A, el 4-OP y el 4-t-OP incrementaron sus eliminaciones medias hasta un 15% en el sistema EMBR. Se ha realizado un análisis estadístico para verificar si esta diferencia observada era significativa (ver apartado 4.2.5).

#### **4.2.4.3 Comentarios generales sobre la eliminación/degradación de los MCs en las dos etapas de operación**

Para predecir la probabilidad de que un microcontaminante pueda acumularse en la matriz de los lodos se deben tener en cuenta la sorción (sobre partículas sólidas/asociación con grasas y aceites), la degradación química (procesos abióticos, por ejemplo, hidrólisis), la biodegradación y la volatilización (Rogers 1996). Según Jones et al. (2005) si un producto químico es más hidrofóbico, mayor es la cantidad que se acumulan en la fase sólida (biosólidos), y si es más hidrófilo, mayor será la cantidad que permanecerá en la fase acuosa. Rogers (1996), para definir el potencial de sorción utilizando el coeficiente de partición octanol-agua (Log K<sub>ow</sub>), distinguió tres rangos:

- Log K<sub>ow</sub> < 2,5 Bajo potencial de sorción
- Log K<sub>ow</sub> > 2,5 pero <4,0 potencial de sorción medio
- Log K<sub>ow</sub> > 4,0 Alto potencial de sorción

La elevada eliminación observada para los parabenos puede estar relacionada a la retención en la fase sólida debido a su moderada hidrofobicidad (Albero et al. 2012) y su capacidad para adherirse a la fracción orgánica (Liao et al. 2013) y también pueden sufrir una rápida biodegradación, ya que poseen una vida media en aguas residuales entre 9,6 y 35,2 h (González-Mariño et al 2011). Yamamoto et al. (2007) sugirió que la interacción hidrófoba del butilparabeno desempeñó un papel predominante en la sorción a pH neutro.

El triclosan es un compuesto no volátil, relativamente soluble en agua y posee un  $\log K_{ow}$  de 4,8, siendo un compuesto persistente y bioacumulativo (Zhao et al. 2010). Aranami & Readman (2007) verificaron, bajo una fuente de luz blanca artificial de baja intensidad, una fotodegradación sustancial del triclosan tanto en agua dulce como en muestras de agua de mar y que su principal producto de degradación producido eran las dioxinas. Asumiendo una reacción de primer orden, Aranami & Readman (2007) reportaron que la vida media del triclosan en el agua dulce y en el agua de mar fue de aproximadamente 8 y 4 días, respectivamente.

Los compuestos ofloxacina, acetaminofeno y cafeína, a pesar de su marcado carácter hidrofílico, se eliminaron de manera eficiente, posiblemente por biodegradación ya que no presentan grupos funcionales aceptores de electrones o persistentes (Wijekoon et al. 2013). Wijekoon et al. (2013) reportaron que el principal destino de las hormonas (estrona, 17- $\alpha$ -etinilestradiol y 17- $\beta$ -estradiol), 4-t-OP e ibuprofeno durante el tratamiento MBR fue la biodegradación/transformación.

Los posibles mecanismos de eliminación de la claritromicina fueron la biodegradación, la adsorción en el lodo por ser un compuesto moderadamente hidrofóbico ( $\log K_{ow}$  de 3,16) y los efectos electroquímicos que generan coagulantes absorbentes.

El diclofenaco a pesar de su elevada hidrofobicidad, su tasa media de reducción no pasó del 50%, tanto en el MBR como en el sistema EMBR. Esto puede ser debido a que este compuesto es ionizable, y la eficiencia de remoción depende del pH (preferiblemente a pH=5) (Tadkaew et al. 2010), ya que permanece en su forma hidrófoba y permite su adsorción en el lodo. Esto justifica la baja eliminación en nuestro trabajo, ya que el MBR fue operado en pH entre 6,8 y 8,3. También la baja eliminación observada en este compuesto podría ser probablemente atribuido a grupos funcionales persistentes en su estructura

molecular (Kimura et al. 2005). Buser et al. (1998) verificó una rápida degradación del diclofenaco tras exposición de la muestra de agua a la luz solar.

La eliminación media de carbamazepina no pasó del 50%, tanto en el MBR como en el sistema EMBR. La carbamazepina posee una biodegradabilidad muy débil a baja concentración (Li et al. 2015), por lo que es difícil para la biomasa realizar una biodegradación efectiva. Stamatelatou et al. (2003) observaron que la carbamazepina no sufrió biodegradación en una concentración inicial de 0,5 mg/L tanto en agua de mar cuanto en agua dulce. La carbamazepina es un caso especial porque las concentraciones en el efluente frecuentemente fueron mayores que las obtenidas en el afluente. Esto se puede explicar por la presencia de conjugados glucurónidos de la carbamazepina, que no están incluidos en la cuantificación original del fármaco (Cartagena et al. 2013). Miao et al. (2005) verificaron que el metabolito 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina fue el predominante en la fase acuosa, y las concentraciones de 2-hidroxicarbamazepina y 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina aumentaron significativamente en el efluente en relación al afluente. Los metabolitos hidroxilados de la carbamazepina se producen principalmente en formas conjugadas y estos podrían haber sido transformados a la forma libre por la actividad microbiana durante el tratamiento. Los metabolitos de la carbamazepina tienen un bajo potencial de adsorción sobre partículas (Log  $K_{ow}$  entre 0,13 y 2,41) y como resultado, es posible detectar este compuesto en el efluente (Miao et al. (2005).

En el EMBR, el incremento en el rendimiento de eliminación de los microcontaminantes, principalmente, la carbamazepina, la claritromicina y el diclofenaco, se debió a la sinergia obtenida entre la degradación biológica, la acción electroquímica y la filtración de membrana. La aplicación de la electrocoagulación genera coagulantes que son capaces de absorber productos farmacéuticos orgánicos disueltos y otros complejos, además también los neutralizan permitiéndoles unirse para formar partículas más grandes. El aumento de sus tamaños crea un impedimento estérico y son retenidos por la membrana (Ensano et al. 2017, Yehya et al. 2015).

### **4.2.5 Análisis estadístico del efecto de la electrocoagulación en la calidad del efluente**

Para evaluar la influencia de la aplicación de las tres densidades de corriente en la calidad del efluente se realizó un análisis estadístico utilizando el programa GraphPad Prism

(Graphpad software Inc, California, Estados Unidos) mediante análisis de varianza (ANOVA) unifactorial y test de comparación múltiple de Bonferroni. Con el análisis estadístico se comparó cada DC con el MBR convencional (control, 0 A/m<sup>2</sup>) y también se verificó la diferencia existente entre ellas. En la Etapa 1, cuando se comparó solamente una DC con el MBR, se realizó el t-test no pareado.

La Tabla 4.4 presenta los valores obtenidos tras el análisis estadístico de los parámetros DQO, NT, PT y amonio.

**Tabla 4.4 Análisis estadístico de los parámetros DQO, NT, PT y amonio frente a las DC aplicadas**

Parámetros	0 A/m <sup>2</sup>	5 A/m <sup>2</sup>	10 A/m <sup>2</sup>	15 A/m <sup>2</sup>
<b>Etapa 1: Experimentación en la EDAR de Santomera (media ± desviación estándar)</b>				
DQO	96,32 ± 0,88	91,65 ± 2,94****	93,13 ± 1,82 <sup>b</sup> **	96,41 ± 1,67 <sup>ab</sup>
Nitrógeno total	42,51 ± 16,74	47,26 ± 15,31	37,04 ± 12,55	45,64 ± 8,84
Fósforo total	61,36 ± 9,79	92,42 ± 4,40 ***	97,64 ± 4,31 ***	97,86 ± 1,69 ***
<b>Etapa 2: Experimentación en la EDAR de Monte Orgegia (media ± desviación estándar)</b>				
DQO	93,39 ± 1,96	93,06 ± 2,25	91,97 ± 2,18	93,40 ± 2,54
Nitrógeno total	35,10 ± 16,59	48,91 ± 10,35	34,34 ± 10,50	34,62 ± 7,62
Amonio	98,40 ± 13,80	97,50 ± 3,65	97,70 ± 10,70	98,07 ± 7,48
Fósforo total	40,52 ± 40,52	95,37 ± 37,85 ***	96,66 ± 18,90 ***	97,65 ± 29,84 ***

Los resultados del test de comparación múltiple de Bonferroni se muestran: 1) con asterisco para mostrar la diferencia significativa existente de cada DC con el control, siendo \* diferencia significativa con un 95% de confianza, \*\* con un 99% de confianza y \*\*\* con un 99,9% de confianza. 2) como superíndices cuando las DC son comparadas entre ellas, siendo significativamente diferentes las DC que tienen las mismas letras ( $p < 0,05$ ).

Como se puede observar en la Tabla 4.4, las eliminaciones de DQO en las DC de 5 y 10 A/m<sup>2</sup> presentaron diferencias significativas respecto al MBR, no obstante, esta diferencia es debida a la reducción de la carga orgánica aportada al sistema (afluente) durante estas fases de operación, como se ha indicado anteriormente. En general, el análisis estadístico confirmó que las aplicaciones de las densidades de corriente no afectaron significativamente las eliminaciones de nitrógeno total, amonio y DQO. Sin embargo, presentaron diferencias significativas ( $p < 0,001$ ) respecto al MBR convencional (0 A/m<sup>2</sup>) en cuanto a la reducción del fósforo total.

La Tabla 4.5 presenta los valores obtenidos, tras el análisis estadístico de las eliminaciones de los microcontaminantes, en ambas etapas de operación.

Tabla 4.5 Análisis estadístico de los microcontaminantes frente a las DC aplicadas

Microcontaminantes	0 A/m <sup>2</sup>	5 A/m <sup>2</sup>	10 A/m <sup>2</sup>	15 A/m <sup>2</sup>
<b>Etapa 1 : Experimentación en la EDAR de Santomera (media ± desviación estándar)</b>				
Ofloxacina#	94,50 ± 1,13	-	59,85 ± 3,61 **	-
Cafeína	90,44 ± 7,75	-	98,93 ± 0,50	97,40 ± 3,00
Acetaminofeno	70,88 ± 18,95	-	90,15 ± 13,53	56,50 ± 24,77
Claritromicina#	42,25 ± 13,51	-	-	86,00 ± 9,04 *
Carbamazepina#	0,33 ± 0,577	-	28,95 ± 29,65	-
Diclofenaco#	39,96 ± 39,50	-	37,13 ± 46,22	-
<b>Etapa 2: Experimentación en la EDAR de Monte Orgegia (media ± desviación estándar)</b>				
Metilparabeno	98,28 ± 2,76	98,91 ± 0,64	98,92 ± 0,89	97,36 ± 2,42
Etilparabeno	94,29 ± 3,57	94,71 ± 1,01	94,94 ± 3,67 <sup>a</sup>	90,23 ± 3,86 <sup>a</sup>
Propilparabeno	99,08 ± 1,54	98,13 ± 2,92	93,80 ± 5,82 *	95,84 ± 4,00
Butilparabeno	92,97 ± 6,78	97,37 ± 1,09	93,27 ± 4,75	93,58 ± 6,12
Estrona	96,00 ± 6,95	97,55 ± 1,00 <sup>b</sup>	97,33 ± 3,09 <sup>c</sup>	72,75 ± 13,51 <sup>bc ***</sup>
17 $\alpha$ -etinilestradiol	96,85 ± 3,07	98,56 ± 0,44	96,18 ± 7,23	96,75 ± 1,65
17 $\beta$ -estradiol	94,40 ± 5,42	95,59 ± 1,10	98,17 ± 3,07	96,70 ± 5,75
Cafeína	98,23 ± 2,68	97,49 ± 1,65	99,04 ± 1,01 <sup>d</sup>	95,35 ± 3,72 <sup>d</sup>
Ibuprofeno	96,49 ± 6,20	95,17 ± 4,06	93,73 ± 6,37	95,43 ± 2,77
Carbamazepina	3,40 ± 5,33	33,45 ± 11,98 *	14,69 ± 16,69	27,28 ± 35,53
Diclofenaco	18,43 ± 21,57	49,26 ± 25,13 *	43,73 ± 18,03	20,30 ± 17,51
4-OP	78,67 ± 14,62	74,64 ± 7,53	85,66 ± 9,72	71,63 ± 12,68
4-t-OP	81,21 ± 18,29	95,93 ± 0,71 <sup>e</sup>	80,87 ± 19,60	59,53 ± 14,44 <sup>e</sup>
Bisfenol A	81,28 ± 15,49	92,74 ± 3,18 <sup>f</sup>	83,74 ± 16,91 <sup>g</sup>	63,11 ± 17,49 <sup>fg</sup>
Triclosan	87,83 ± 7,26	89,51 ± 2,94 <sup>h</sup>	74,01 ± 14,05 <sup>h</sup> *	76,39 ± 12,27

Los resultados del test de comparación múltiple de Bonferroni y del t-test (#) se muestran: 1) con asterisco para mostrar la diferencia significativa existente de cada DC con el control, siendo \* diferencia significativa con un 95% de confianza, \*\* con un 99% de confianza y \*\*\* con un 99,9% de confianza. 2) como superíndices cuando las DC son comparadas entre ellas, siendo significativamente diferentes las DC que tienen las mismas letras ( $p < 0,05$ ).

Como se puede observar en la Tabla 4.5, durante la etapa 1 la cafeína, el acetaminofeno, la carbamazepina y el diclofenaco no presentaron diferencias significativas tras la aplicación de la corriente eléctrica. Aunque los valores promedios de la DC de 10 A/m<sup>2</sup> fueron superiores a las eliminaciones alcanzadas en el MBR, estos no fueron significativos debido a los elevados valores de desviación estándar obtenidos, principalmente en el caso de los compuestos más recalcitrantes como la carbamazepina y el diclofenaco. La menor eliminación del compuesto ofloxacina se debió a la reducción de este contaminante en el

afluente durante la aplicación de la DC como comentado anteriormente. En cuanto a la claritromicina, se observó diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) respecto al MBR.

Con respecto a la etapa 2, los compuestos metilparabeno, etilparabeno, butilparabeno,  $17\alpha$ -etinilestradiol,  $17\beta$ -estradiol, cafeína e ibuprofeno fueron igualmente eliminados en el sistema EMBR y MBR, es decir, no presentaron diferencias significativas. Las DC más elevadas de 10 y 15  $A/m^2$  presentaron reducciones significativas en las eliminaciones de los compuestos propilparabeno, estrona y triclosan. A pesar de que los compuestos bisfenol A, 4-OP y 4-t-OP presentaron rendimientos promedios superiores al MBR tras las aplicaciones de las DC de 5 y 10  $A/m^2$ , estos no resultaron ser estadísticamente significativos. Cuanto a los rendimientos de eliminación de la carbamazepina y del diclofenaco, con la DC de 5  $A/m^2$ , se verificaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) respecto al MBR.

Los resultados estadísticos confirman que la aplicación de una baja DC (5  $A/m^2$ ) puede mejorar la eliminación de los compuestos más recalcitrantes como la claritromicina, la carbamazepina y el diclofenaco, además de no afectar a los demás microcontaminantes estudiados, manteniendo los rendimientos alcanzados en el sistema MBR elevados.

### **4.3 Efecto de la densidad de corriente en las propiedades del lodo**

Para evaluar la influencia de la aplicación de las tres densidades de corriente en las propiedades del lodo se analizaron los parámetros biocinéticos, bioindicadores, la morfología flocular, la concentración de sólidos suspendidos (MLSS), el índice volumétrico (IVF) y las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en cada fase de operación.

#### **4.3.1 Parámetros biocinéticos y bioindicadores**

##### **4.3.1.1 Parámetros biocinéticos del licor mezcla**

Se realizaron pruebas respirométricas del licor mezcla para medir la actividad de la biomasa heterótrofa, con muestras del MBR y del EMBR para las tres densidades de corriente aplicadas, con el fin de comparar el comportamiento cinético de los microorganismos durante el período experimental. Estos ensayos se realizaron para la etapa 2 (Monte Orgegia).

La actividad biológica de los lodos se estudió en condiciones endógenas mediante los parámetros de velocidad de consumo de oxígeno (OUR), velocidad específica de consumo de oxígeno (SOUR), la constante de descomposición endógena ( $k_d$ ) y la producción de biomasa heterótrofa ( $Y_H$ ).

En la Tabla 4.6 se presentan los valores medios de los parámetros biocinéticos obtenidos en cada fase de operación.

**Tabla 4.6 Parámetros biocinéticos obtenidos durante la etapa 2**

Fases	MLSSV (g/L)	OUR (mgO <sub>2</sub> /L·h)	SOUR (mgO <sub>2</sub> /gSSVLM·h)	$k_d$ (d <sup>-1</sup> )	$Y_H$ (mgSSV/mgDQO)
<b>MBR</b>	9,0	4,96	0,55	0,01	0,456
<b>DC= 5 A/m<sup>2</sup></b>	10,5	6,33	0,60	0,01	0,469
<b>DC= 10 A/m<sup>2</sup></b>	2,3	1,24	0,54	0,01	0,466
<b>DC= 15 A/m<sup>2</sup></b>	7,8	3,68	0,47	0,01	0,361

Las concentraciones de MLVSS presentaron valores entre 8 y 10 g/L. No obstante, en el periodo que se aplicó la DC de 10 A/m<sup>2</sup>, la carga orgánica del afluente disminuyó, afectando los MLVSS que se redujeron hasta 2,3 g/L.

En la Tabla 4.6 se puede observar que la aplicación de las DC de 5 y 10 A/m<sup>2</sup> no supuso cambios notables en los parámetros cinéticos SOUR y  $Y_H$ , no obstante, con la DC de 15 A/m<sup>2</sup> se observó una reducción de estos parámetros. Hosseinzadeh et al. 2015, tras la aplicación de densidades de corriente que variaron de 2,5 a 20 A/m<sup>2</sup>, concluyeron que la densidad de corriente máxima a aplicar para no perturbar la actividad biológica de los microorganismos fue de 10 A/m<sup>2</sup>. Tafti et al. (2015) reportaron un aumento del SOUR tras aplicar una DC de 5 A/m<sup>2</sup>, sin embargo, una reducción significativa de este parámetro a densidades de corriente de 20 y 23 A/m<sup>2</sup>. Por otro lado, Hua et al. 2015 no encontraron reducciones notables del SOUR entre las DC de 10, 20 y 30 A/m<sup>2</sup>, sin embargo, a DC de 40 A/m<sup>2</sup> verificaron una reducción significativa.

Según Hua et al. 2015, la disminución del SOUR a elevadas DC se debió posiblemente a la sensibilidad de los microorganismos al campo eléctrico, o al aumento de la concentración del aluminio en el licor mezcla, o a la toxicidad de los subproductos generados electroquímicamente (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>), que pueden inhibir y reducir la actividad de los microorganismos. Por otro lado, un aumento del SOUR a bajas DC (5 A/m<sup>2</sup>), puede indicar

que una baja corriente eléctrica estimuló el metabolismo microbiano, incrementando la actividad de la biomasa (Tafti et al. 2015).

Con respecto a la producción de biomasa heterótrofa, los resultados del MBR son similares a los reportados por Leyva-Díaz et al. (2013) ( $Y_H = 0,504 \text{ mgSSV/mgDQO}$ ), valores que comúnmente se suelen determinar en sistemas MBR. La cantidad de biomasa heterotrófica producida por sustrato oxidado en el reactor EMBR con DC de  $15 \text{ A/m}^2$  ( $Y_H = 0,361 \text{ mgVSS/mgDQO}$ ) fue menor que la biomasa producida en el mismo reactor con densidades de corriente de 5 y  $10 \text{ A/m}^2$ , con valores de 0,469 y 0,466  $\text{mgVSS/mgDQO}$ , respectivamente, como se muestra en la Tabla 4.6. En consecuencia, la producción de lodo utilizando una CD de  $15 \text{ A/m}^2$  debería ser menor que utilizando densidades más bajas. Por lo tanto, la cantidad de lodo residual también sería menor y podría implicar un ahorro económico con respecto a la gestión de lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales convencionales. En contraposición, estos resultados demuestran que aumentar la densidad de corriente por encima de  $15 \text{ A/m}^2$  puede afectar negativamente la producción de la biomasa heterótrofa.

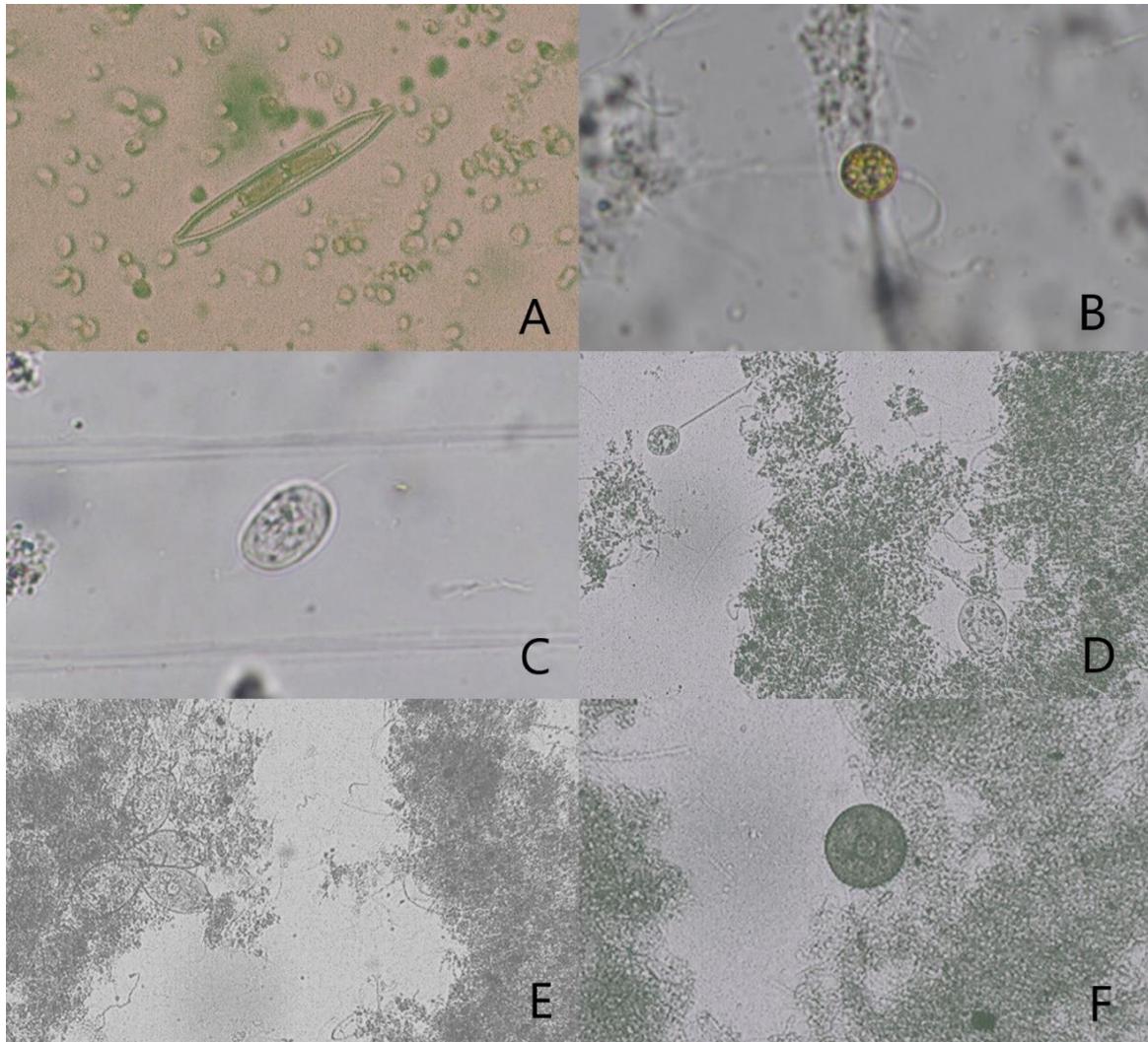
Finalmente, los valores de  $k_d$  obtenidos fueron iguales en las cuatro fases de operación de la planta piloto. El campo eléctrico conduce a un cambio en el ambiente microbiano, por lo tanto, los microorganismos necesitan un período de tiempo para ajustarse a los cambios sufridos en su entorno.

#### 4.3.1.2 Bioindicadores

El análisis de bioindicadores fue realizado en las instalaciones del Laboratorio del Ciclo Integral del Agua de AMAEM, ubicado en la EDAR de Monte Orgegia, por la directora técnica Carmen Moreno Camacho. Para la caracterización de la microfauna presente en el lodo durante las fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia, una parte del sedimento obtenido por decantación de la muestra se observó directamente al microscopio.

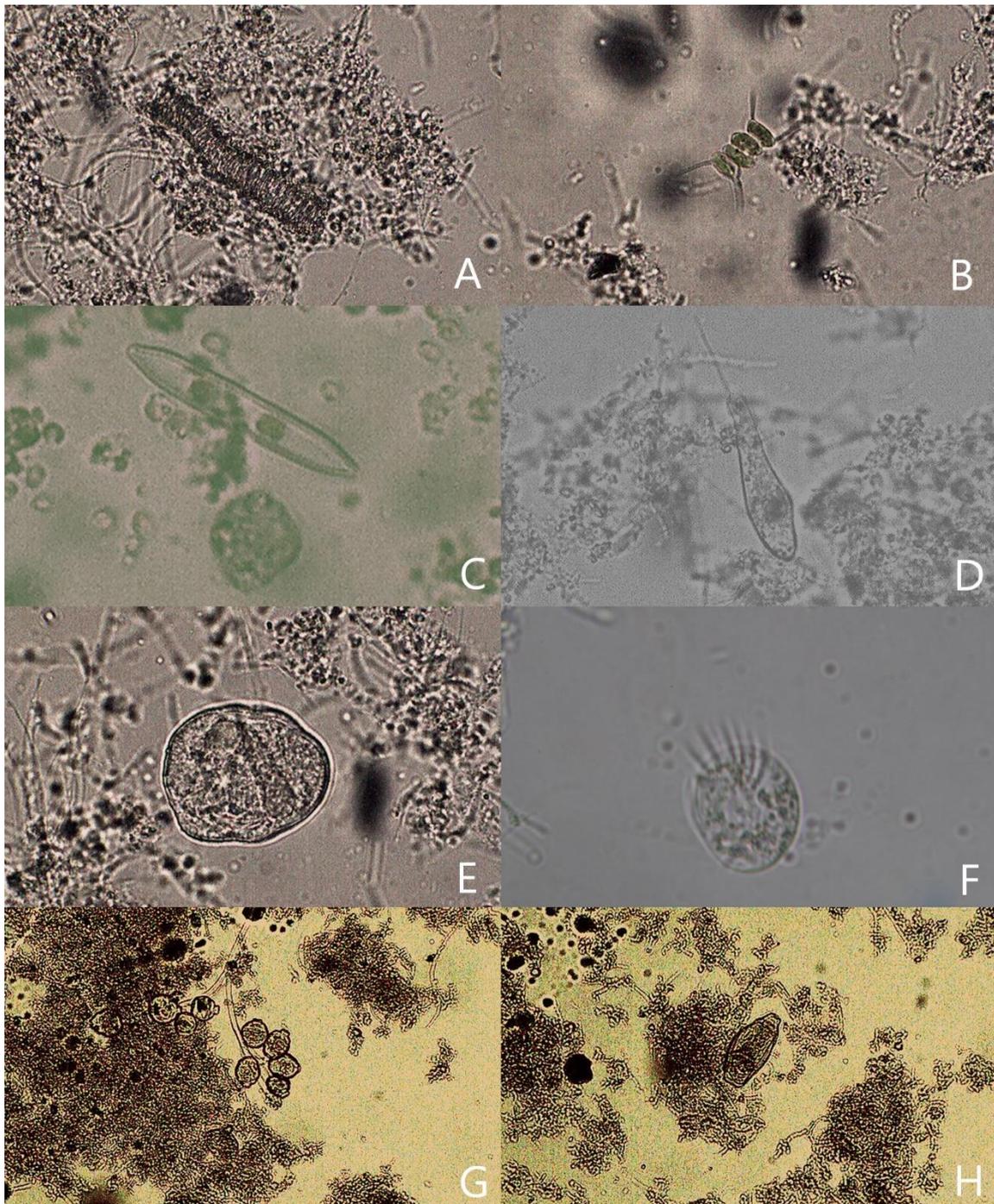
Durante la experimentación sin aplicación de corriente eléctrica, como se puede observar en la Figura 4.21, se detectó la presencia de algas diatomeas tipo *Navicula sp* y algas verdes flageladas del género *Chlamydomonas sp*, ambos géneros a baja concentración. Se identificaron también en la muestra abundantes protozoos flagelados pequeños, característicos de estados transitorios, y fitoflagelados del género *Entosiphon sp*, asociados

a condiciones de baja carga orgánica, pero compatibles con buenos rendimientos en la depuración. Además, se observaron algunas especies de protozoos ciliados sésiles estresados y amebas testáceas del género *Arcella sp*, características de edades elevadas del lodo.



**Figura 4.21** Microfauna presente durante la operación sin electrocoagulación: A-*Navicula sp*, B-*Chlamydomonas sp*, C-*Entosiphon sp*, DE-Protozoos ciliados sésiles y F-*Arcella sp*. Campo claro 40x. Fotografías de Moreno (2018).

Durante la aplicación de las DC de 10 y 15 A/m<sup>2</sup>, como se muestra en la Figura 4.22, se encontraron traqueidas vegetales, algas verdes unicelulares del género *Scenedesmus sp*, algas diatomeas del género *Navicula sp*, protozoos flagelados del género *Peranema sp* que se suele encontrar en fases iniciales de colonización del lodo y ciliados sésiles estresados del género *Vorticella sp* asociados también a condiciones transitorias pero compatibles con una buena depuración. Además, se identificaron en la muestra metazoos rotíferos del género *Rotaria sp* y protozoos ciliados de los géneros *Aspidisca sp* y *Zoothamnium sp*, ambas especies indicadoras de estabilidad del lodo.



**Figura 4.22** Microfauna presente durante la operación con electrocoagulación: A-Traqueidas vegetales, B- Scenedesmus sp, C-Navicula sp, D-Peranema sp, E-Vorticella sp, F-Aspidisca sp, G- Zoothamnium sp y H- Rotaria sp. Campo claro 40x. Fotografías de Moreno (2018).

En todas las muestras se observó la coexistencia de especies asociadas a estados inestables y otras especies características de estabilidad. La microfauna que se encontró en esta investigación coincide con la reportada en otros estudios que señalaron estas especies en sistemas MBR (Parada-Albarracín et al. 2017, Arévalo et al. 2009) y en EDARs (Hu et al. 2013, Pérez-Uz et al. 2010).

Los análisis de estos bioindicadores demuestran que las aplicaciones de las DC no afectaron negativamente la microfauna, y en cierto grado, pudo incluso estimular el metabolismo microbiano. No obstante, aunque la DC de  $15\text{ A/m}^2$  no inhibió la presencia de los bioindicadores, esta presentó una baja producción de biomasa ( $Y_H$ ), según los ensayos respirométricos.

#### 4.3.2 Evolución de la concentración de MLSS, IVF y cambios en la morfología flocular

Las variaciones de las concentraciones de IVF y MLSS en el licor mezcla de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Santomera se muestran en la Figura 4.23.

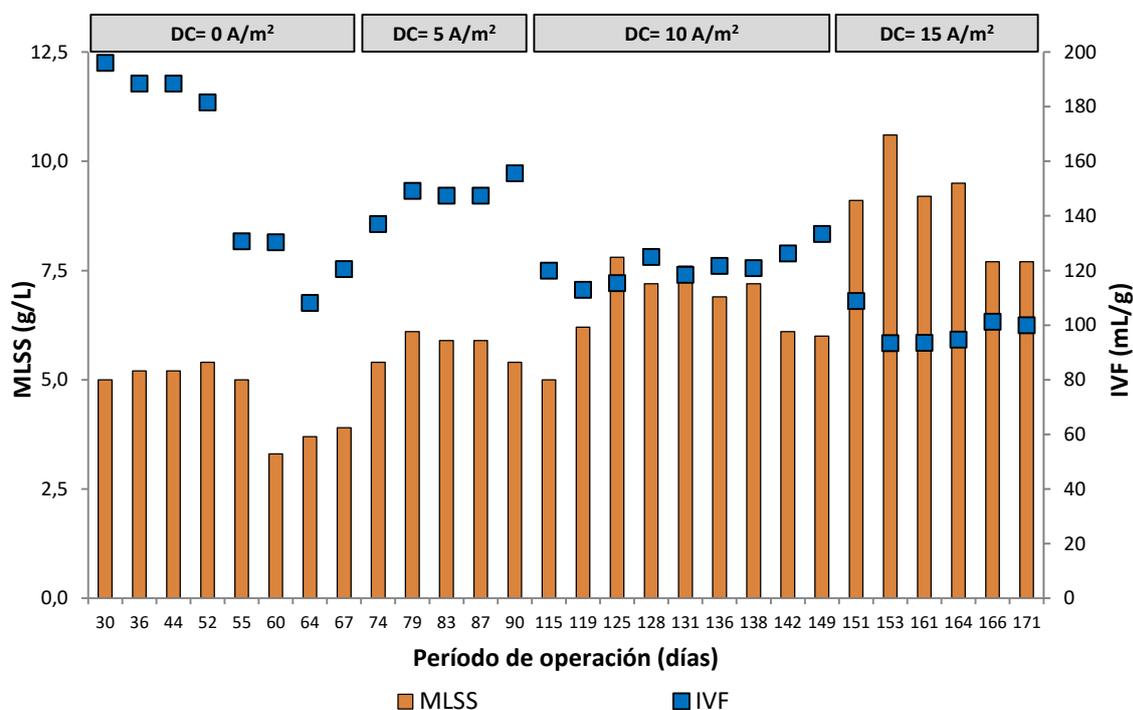


Figura 4.23 Comportamiento del IVF y MLSS durante las cuatro fases de operación en la experimentación realizada en la EDAR de Santomera

El IVF fue utilizado como un indicador de las características de sedimentación del lodo. Un valor de IVF bajo, especialmente por debajo de  $120\text{ mL/g}$ , sugiere una mejor sedimentación (Hosseinzadeh et al. 2015). Sin la aplicación de la electrocoagulación se alcanzó un IVF medio de  $155\text{ mL/g}$ , mientras que, con las densidades de corrientes de  $5$ ,  $10$  y  $15\text{ A/m}^2$  fueron

obtenidos IVF medios de 147, 122 y 97 ml/g, respectivamente. Así pues, al aplicar la electrocoagulación mejoran las características de sedimentación del lodo.

Con respecto al comportamiento de los MLSS, en la operación del MBR convencional (0 A/m<sup>2</sup>) los MLSS variaron de 3,3 hasta 5,4 g/L y con la aplicación de las densidades de corriente de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>, las concentraciones de MLSS variaron de 5,4 a 6,1 g/L, 5,0 a 7,8 g/L y 7,7 a 10,6 g/L, respectivamente (Figura 4.23). Este aumento de concentración en cada fase se atribuyó a las fluctuaciones estacionales del afluente y también al fenómeno electrocinético, puesto que la EC aumenta la concentración de componentes inorgánicos. El aumento en la concentración de MLSS tras aplicar la corriente eléctrica también se ha reportado por Bani-Melhem & Elektorowicz (2010), que observaron un incremento de 2,1 a 3,5 g/L en la operación del MBR convencional y de 3,5 a 5,0 g/L en el sistema EMBR y por Hasan et al. (2014) que reportaron un incremento de 2,4 a 5,0 g/L

Las variaciones de las concentraciones de IVF y MLSS en el licor mezcla de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia se muestran en la Figura 4.24.

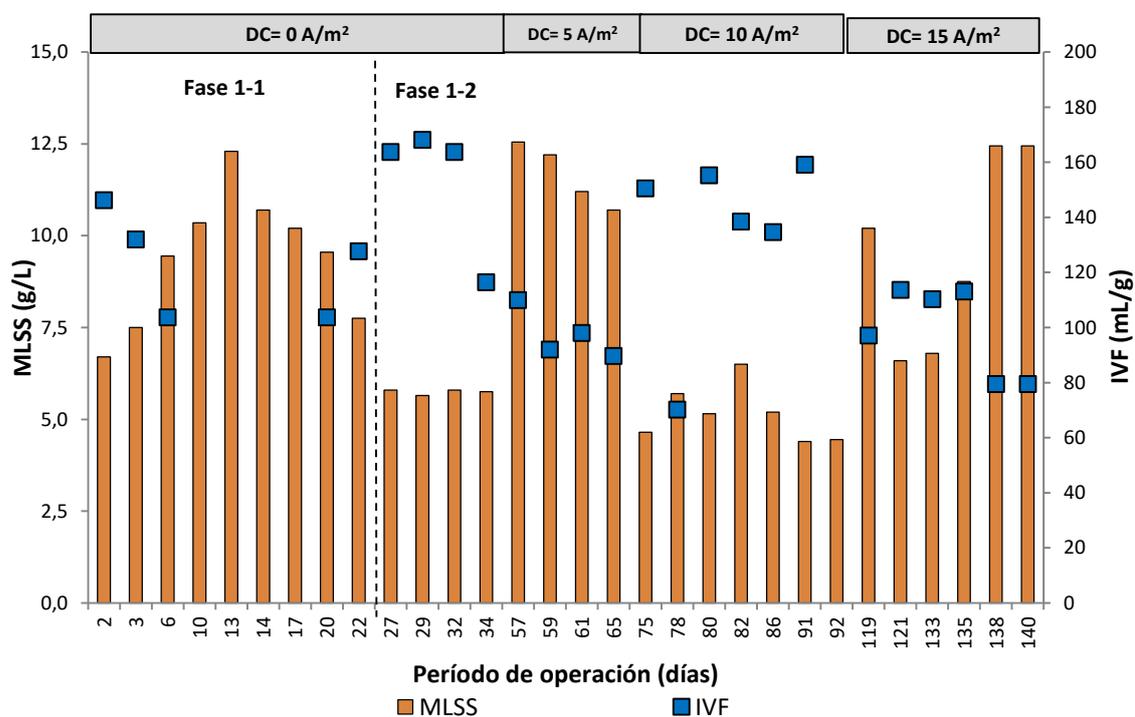


Figura 4.24 Comportamiento del IVF y MLSS durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia

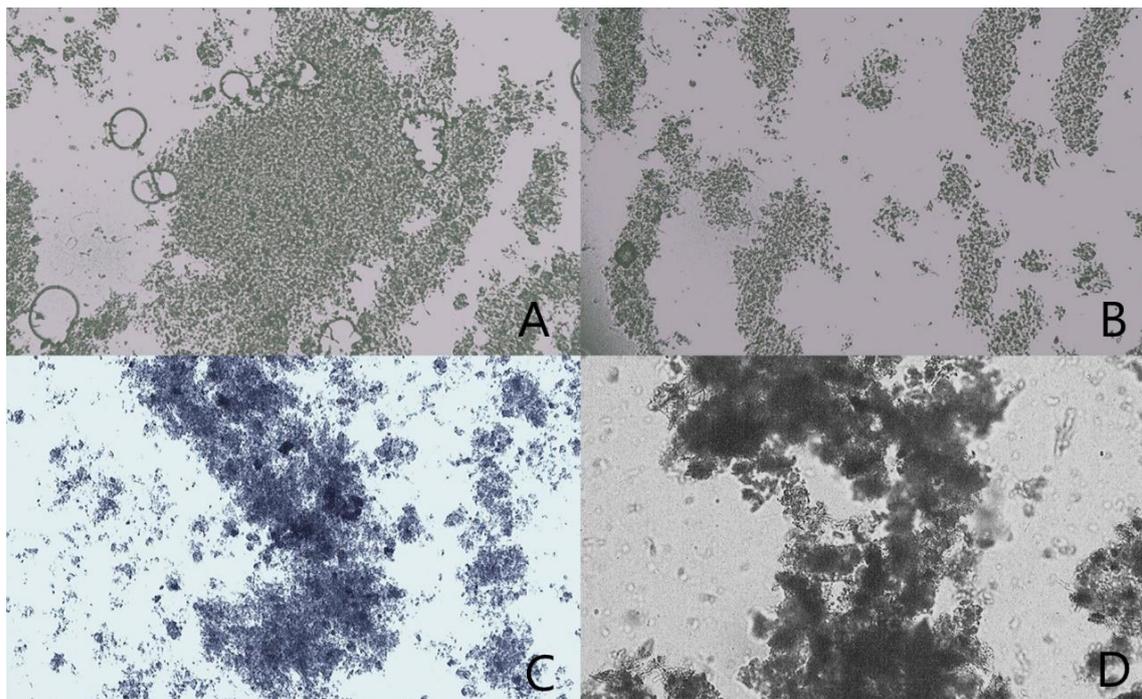
En esta etapa de operación, la fase sin la aplicación de la electrocoagulación ( $0 \text{ A/m}^2$ ) se realizó en dos periodos, Fase 1-1 y Fase 1-2, en los que se trabajó a rangos distintos de MLSS. Teniendo en cuenta los valores de MLSS, la experimentación con DC de 5 y  $15 \text{ A/m}^2$  se puede comparar con la primera fase 1-1, mientras que la experimentación con DC  $10 \text{ A/m}^2$  se puede comparar con la fase 1-2.

Los valores registrados de los MLSS, en la operación del MBR convencional ( $0 \text{ A/m}^2$ ) variaron de 6,7 hasta 12,3 g/L en la Fase 1-1 y de 5,6 a 5,8 g/L en la Fase 1-2. Con la aplicación de las densidades de corriente de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$ , las concentraciones de MLSS variaron de 10,7 a 12,5 g/L, 4,6 a 6,5 g/L y 6,6 a 12,4 g/L, respectivamente.

Sin la aplicación de la electrocoagulación el IVF varió desde 104 hasta 168 ml/g, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y  $15 \text{ A/m}^2$  fueron obtenidos IVF medios de 98, 135 y 96 ml/g, respectivamente. Así pues, se verificó que la corriente eléctrica, principalmente a DC de 5 y  $15 \text{ A/m}^2$ , redujo el valor del IVF.

Otros autores reportaron también una mejora en la sedimentación del lodo tras aplicar una corriente eléctrica. Hua et al. (2015) utilizando ambos electrodos de aluminio fijados a una distancia de 5 cm, aplicando una densidad de corriente de  $20 \text{ A/m}^2$  y con tiempos de exposición de 15 min ON/ 45 min OFF, reportaron valores promedio de IVF en el rango de 44-47 ml/g y 143-181 ml/g para el EMBR y MBR, respectivamente. Con la aplicación de densidades de corriente de 12,5 y  $20 \text{ A/m}^2$ , Tafti et al. (2015) alcanzaron un IVF de 33 y 36 ml/g, respectivamente, valores inferiores al 135 ml/g obtenido en la operación del MBR. No obstante, aplicando una densidad de corriente superior a  $20 \text{ A/m}^2$ , observaron una peor sedimentación del lodo.

Por otra parte, se analizó la morfología flocular del licor mezcla obtenido en las fases sin y con la aplicación de la electrocoagulación. Este análisis se realizó en las instalaciones del Laboratorio del Ciclo Integral del Agua de AMAEM, ubicado en la EDAR de Monte Orgegia, por la directora técnica Carmen Moreno Camacho. En la Figura 4.25 se muestran algunas de las fotografías obtenidas.



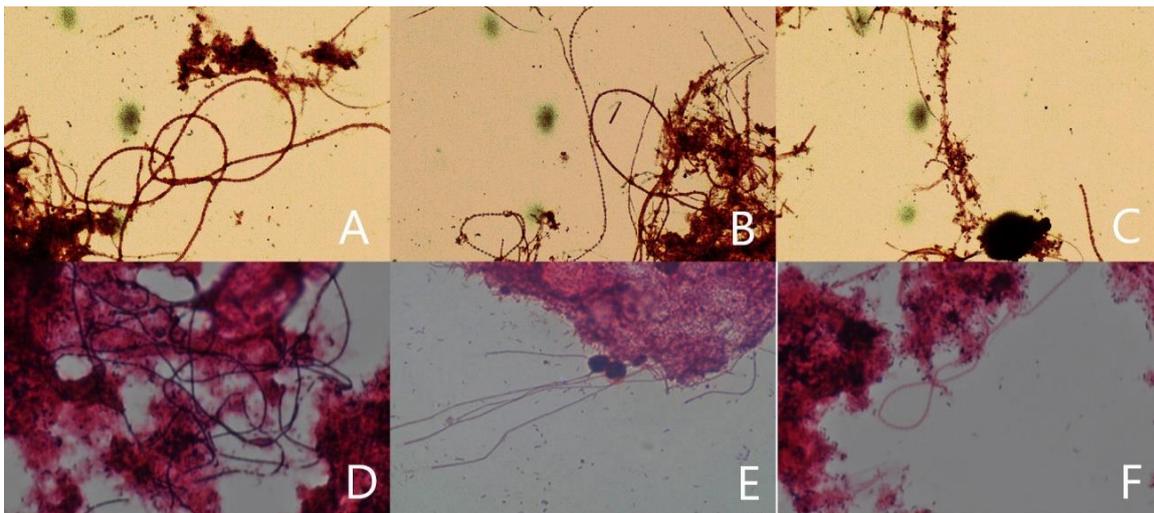
**Figura 4.25 Estructura flocular: A-lodo de la EDAR de Monte Orgegia (inóculo de la planta EMBR), B-licor mezcla MBR y CD-licor mezcla a DC de 15 A/m<sup>2</sup>. Campo claro 10x. Fotografías de Moreno (2018).**

Como se puede apreciar en las imágenes, la morfología flocular varía en función del tipo de lodo. En la Figura 4.25A, correspondiente al lodo de la EDAR de Monte Orgegia, se observaron flóculos de forma redonda, de tamaño grande y mediano, algunos de estructura compacta y otros abierta, algunos de consistencia firme y otros débiles. En la Figura 4.25B, correspondiente al licor mezcla del MBR, se observaron flóculos de forma irregular, en cabellera, de tamaño mediano, de estructura abierta y consistencia débil. Los flóculos observados en las Figuras 4.25C y D, correspondientes al licor mezcla para DC de 15 A/m<sup>2</sup>, eran en su mayoría redondos, de consistencia compacta, de tamaños medianos y grandes, cohesión firme, polinucleados y perímetro flocular delimitado. Estos resultados son acordes con la reducción del IVF observado tras la aplicación de la electrocoagulación.

Por otro lado, Satyawali y Balakrishnan (2009) informaron que un alto valor de IVF normalmente se atribuye al crecimiento de bacterias filamentosas. Según Narbona et al. (2000) si las bacterias filamentosas crecen en el interior de los flóculos, éstos presentan una estructura abierta o disgregada, poco compacta, haciéndose necesario un tiempo de decantación mayor, con lo que se incrementa el parámetro IVF. No obstante, la ausencia de materias filamentosas impide la formación de un flóculo de tamaño suficiente y su exceso produce *bulking* o hinchamiento del fango (Trapote 2013), además de promover una

liberación mucho mayor de EPS (Meng et al. 2006). Por lo tanto, para una buena operación del sistema MBR se requiere un crecimiento equilibrado de filamentos.

Para identificar la presencia de bacterias filamentosas se tomó una porción del sedimento obtenido por decantación de licor mezcla y se sometió a tinciones para posteriormente observarlo al microscopio óptico. En la Figura 4.26 se muestran algunas de las fotografías obtenidas. Las Figuras 4.26A, B y C corresponden a muestra del licor mezcla sin electrocoagulación y las Figuras 4.26D, E y F con la aplicación de la DC de 15 A/m<sup>2</sup>.



**Figura 4.26 Bacterias filamentosas observadas en el microscopio óptico: A- *Nostocoida limícola* I y Tipo 1702, B- *Nostocoida limícola* I y Tipos 1863 y 1702, C- *Nostocoida limícola* I y Tipo 0675, D- *Nostocoida limícola* I, E- Tipo 1702, F- Tipo 1863. Campo claro 100x. Fotografías de Moreno (2018).**

Se encontraron filamentos Gram positivos con células de morfología oval situados en el interior del flóculo o libres en los espacios interfloculares, correspondientes a la especie *Nostocoida limícola* I. Otro tipo de filamentos Gram negativos visualizados era de localización libre, forma celular cocobacilar, con septos celulares visibles y constricciones, pertenecientes al tipo 1863. También se identificaron filamentos Gram negativos, delgados, rectos, sin septos celulares visibles ni constricciones, correspondientes al tipo 1702 y por último se observaron filamentos Gram negativos, de diámetro de tricoma inferior a 1  $\mu\text{m}$ , rectos o ligeramente curvados con crecimiento epifítico, de longitud de tricoma entre 50-150  $\mu\text{m}$ , identificado como Tipo 0675.

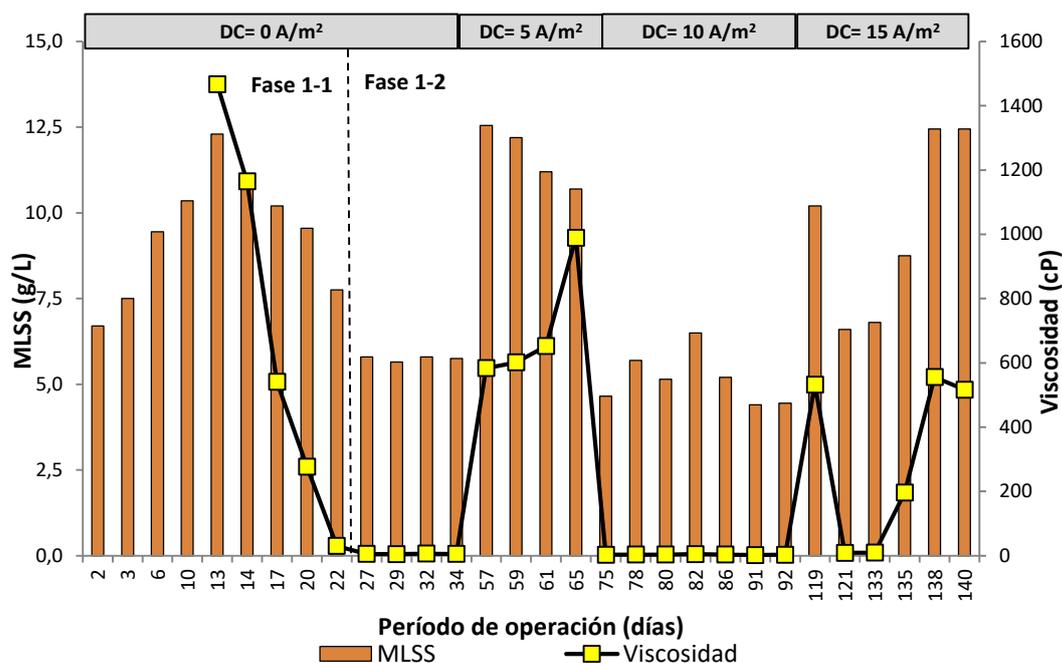
Los tipos de bacterias filamentosas encontrados en esta investigación coinciden con los normalmente detectados en EDARs y sistemas MBR (Parada-Albarracín et al 2012, Jenkins et al. 2003, Salazar et al. 2003, Narbona et al. 2000).

Para la realización del análisis cuantitativo de las especies y de las características del flóculo, Jenkins et al. (2003) establecieron una valoración subjetiva de la abundancia de filamentos con un valor numérico de índice de filamento de 1 a 6 (0: ninguno, 1: pocos, 2: algunos, 3: frecuentes, 4: muy frecuentes, 5: abundantes, 6: excesivos). Durante la experimentación sin aplicación de corriente eléctrica, el filamento *Nostocoida limícola* I se clasificó con un índice de “2”, mientras que los morfotipos 0675, 1702 y 1863 obtuvieron el valor de Jenkins de “1”. Con la DC de 15 A/m<sup>2</sup>, al filamento *Nostocoida limícola* I se adjudicó un valor de índice de Jenkins de “3”, y a los morfotipos 1863 y 1702, ambos con un valor de índice de Jenkins de “1”. Así pues, se observó que la aplicación de una corriente eléctrica propició un crecimiento más equilibrado de filamentos que dio lugar a la formación de flóculos bien cohesionados, lo que corrobora con los resultados reportados por Hua et al. (2015).

Los valores de IVF analizados en paralelo con la morfología flocular y la presencia de bacterias filamentosas confirman que la producción de coagulantes catiónicos en el sistema EMBR promovió la formación de flóculos de mayor tamaño y más cohesionados, mejorando la sedimentabilidad del lodo. Otros autores como Ho et al. (2017), Hosseinzadeh et al. (2015) y Hasan et al. (2014) también reportaron una mejor sedimentabilidad y compacidad del lodo en el sistema EMBR.

### **4.3.3 Comportamiento de la viscosidad**

En la Figura 4.27 se muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la concentración de MLSS en el licor mezcla de la planta piloto durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.27** Comportamiento de la viscosidad frente a los MLSS durante la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegía

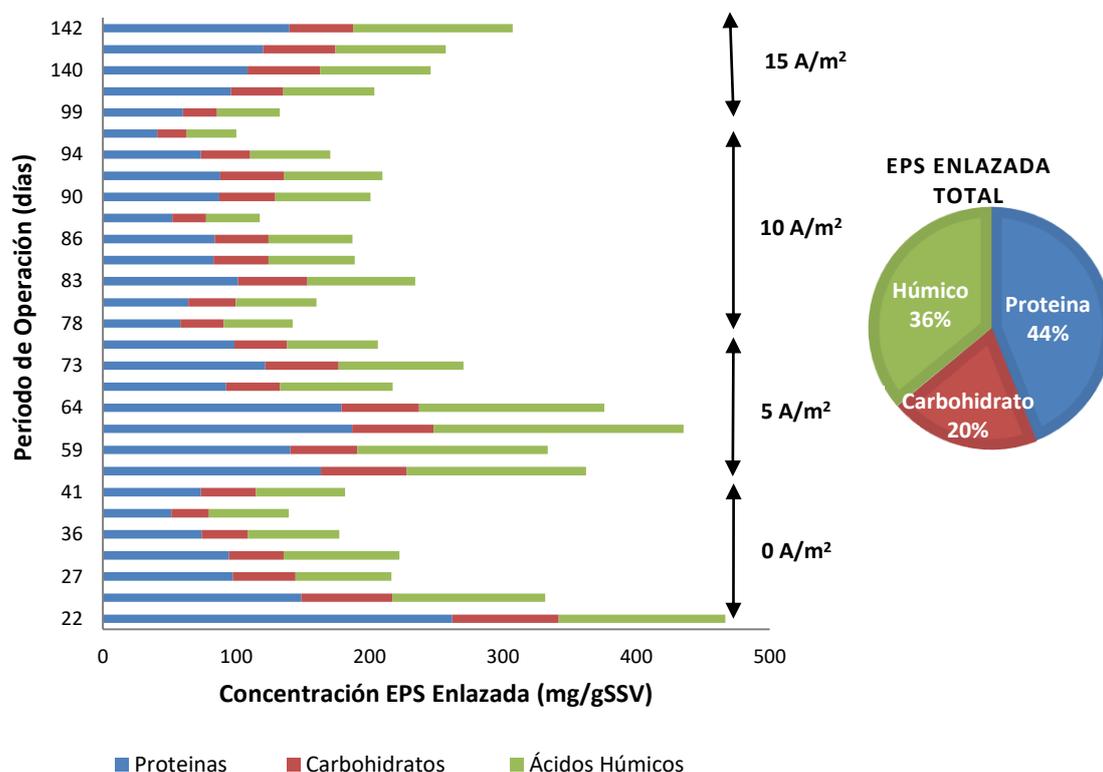
Como se puede apreciar en la Figura 4.27 la viscosidad del licor mezcla está relacionada con los MLSS. Un valor alto de MLSS se corresponde con un valor elevado de viscosidad. Sin embargo, esta relación no es proporcional en las distintas fases de operación, puesto que al aplicar una corriente eléctrica los flóculos aumentan de tamaño y la viscosidad tiende a disminuir.

Durante las dos primeras fases sin aplicación de corriente eléctrica, la viscosidad varió desde 541 hasta 1467 cP (en un rango de MLSS de 10,2 a 12,3 g/L) en la Fase 1-1 y desde 5 hasta 6 cP (en un rango de MLSS de 5,6 a 5,8 g/L) en la Fase 1-2, mientras que con la aplicación de las densidades de corriente de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>, las viscosidades variaron de 583 a 989 cP (en un rango de MLSS de 10,7 a 12,5 g/L), de 3 a 5 cP (en un rango de MLSS de 4,6 a 6,5 g/L) y de 516 a 556 Cp (en un rango de MLSS de 10,2 a 12,4 g/L), respectivamente (Figura 4.27).

Domínguez (2010) reportó una variación en la viscosidad de 2 a 4 cP con un rango de MLSS de 4,0 a 7,0 g/L, además observó un aumento exponencial en la viscosidad tras incrementar los MLSS de 10 a 14 g/L. Günder (2000) sugirió que la existencia de EPS y microorganismos filamentosos aumenta la viscosidad del lodo. Domínguez (2010) verificó que un incremento en la concentración de las EPS enlazadas, aumentó la viscosidad del lodo.

### 4.3.4 Comportamiento de la concentración de EPS

En la experimentación realizada en la EDAR de Monte Orgegia se determinaron las concentraciones de EPS enlazada y soluble en el licor mezcla. Las concentraciones de EPS enlazadas se muestran en la Figura 4.28.



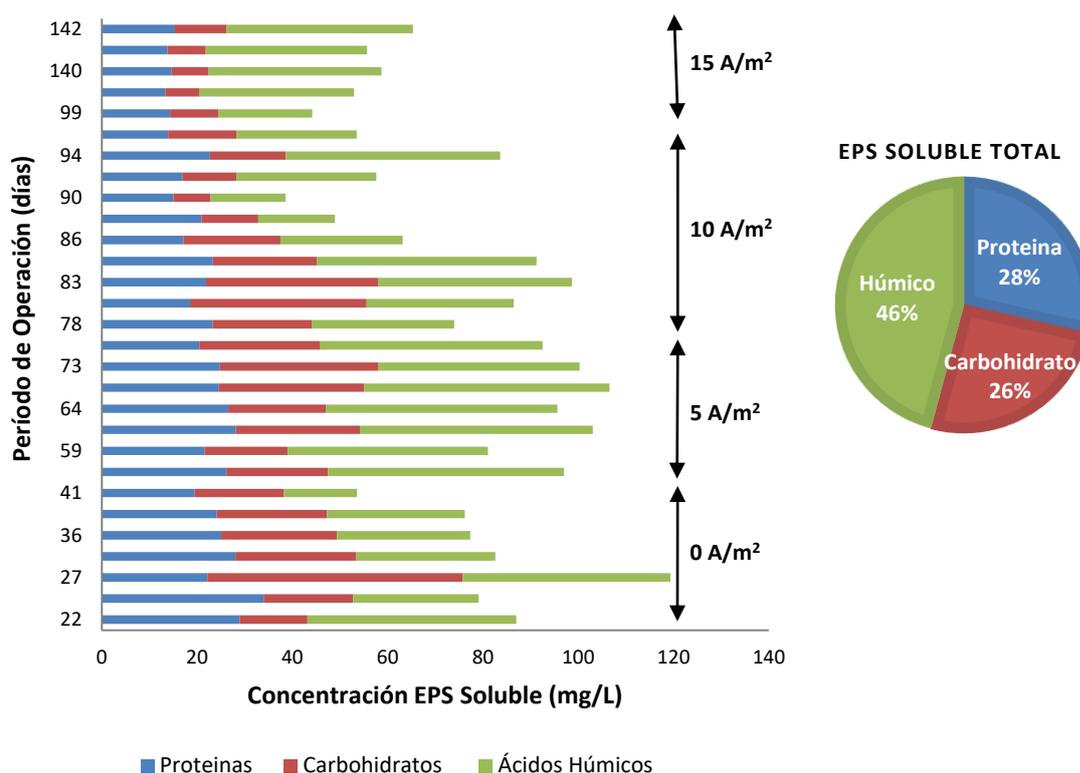
**Figura 4.28** Concentración de proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos relativa a las EPS enlazadas durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia

En la primera fase de operación, las EPS enlazadas totales presentaron un promedio de 248,0 mg/gSSV, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m² fueron obtenidos valores promedios de 314,6, 171,2 y 229,4 mg/gSSV, respectivamente. Las EPS enlazadas están compuestas mayoritariamente por proteínas con un 44%, un 36% de sustancias húmicas y un 20% de carbohidratos. Esta proporción fue similar a la reportada por Domínguez (2010) que encontró un 46% de proteínas, un 29% de sustancias húmicas y un 25% de carbohidratos en un MBR.

La tendencia general de las EPS enlazadas en el MBR convencional es aumentar a medida que se incrementan los MLSS (Domínguez 2010). Sin embargo, en el EMBR, este aumento puede no ser directamente proporcional debido a la influencia electrocinética.

Los valores de las EPS enlazadas para la DC de 5 A/m<sup>2</sup> fueron superiores a las demás fases, puesto que en esta fase se operó con valores de MLSS más elevados (10,7 a 12,5 g/L). Domínguez (2010), en la operación del MBR, también observó un aumento significativo en la concentración de EPS enlazada cuando trabajó a concentraciones de MLSS mayores de 12 g/L. Cualquier variación brusca de los parámetros de operación del sistema conlleva una sobreproducción de EPS como mecanismo de defensa (Delgado 2015).

Las concentraciones de EPS solubles en el licor mezcla se muestran en la Figura 4.29.



**Figura 4.29 Concentración de proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos relativa a las EPS solubles durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia**

En la primera fase de operación, las EPS solubles totales presentaron un promedio de 84,2 mg/L, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron obtenidos valores promedios de 96,6, 69,6 y 55,3 mg/L, respectivamente. Para la fracción de proteínas de las EPS solubles, sin aplicación de la electrocoagulación se obtuvo un promedio de 26,0 mg/L, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron obtenidos valores promedios de 24,6, 19,4 y 14,3 mg/L, respectivamente. Con respecto a la fracción de carbohidratos, sin aplicación de la electrocoagulación se obtuvo un promedio de 25,5 mg/L, mientras que, con las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron obtenidos

valores promedios de 24,9, 19,8 y 8,8 mg/L, respectivamente. Se observó que las EPS solubles estaban compuestas mayoritariamente por ácidos húmicos con un 46%, un 28% de proteínas y un 26% de carbohidratos. Esta proporción fue similar a la reportada por Domínguez (2010) que encontró un 37% de sustancias húmicas, un 32% de proteínas y un 31% de carbohidratos. Se verificó que las concentraciones de EPS solubles fueron afectadas por la corriente eléctrica, principalmente tras la aplicación de las densidades de corriente de 10 y 15 A/m<sup>2</sup>.

Las EPS enlazadas juegan un papel importante en la formación adecuada de los flóculos, formando matrices sólido-agua que influyen en la filtrabilidad del lodo (Laspidou & Rittman, 2002). Consecuentemente, en el MBR convencional, Domínguez (2010) observó que los EPS solubles y partículas coloidales presentes en el sobrenadante, van agrupándose y formando parte de estas matrices; en su investigación encontró una reducción en la concentración de EPS solubles tras 70 días de operación mientras aumentaban los MLSS. En el sistema EMBR, esta reducción puede ser acelerada por los efectos electrocinéticos.

En condiciones adecuadas, los efectos electrocinéticos en el EMBR tienen una contribución considerable en la reducción de la EPS, puesto que se promueve un crecimiento equilibrado de las bacterias filamentosas. La reducción de EPS en el EMBR también se puede atribuir a la neutralización de la carga y la adsorción de foulants solubles u oxidación electroquímica en foulants enlazados (Hua et al., 2015). Los EPS solubles, en su mayoría proteínas, llevan cargas negativas que reaccionan electrostáticamente con los cationes presentes (Al<sup>3+</sup>) para formar flóculos estables (Tafti et al. 2015, Hasan et al. 2014).

Liu et al. (2012a) observaron que entre los efectos positivos de la aplicación de corriente eléctrica al MBR estaba la disminución de las EPS. En otras investigaciones, Wei et al. (2012) y Hasan et al. (2014) reportaron una reducción en las EPS soluble en la operación del EMBR de 36% y 63%, respectivamente, con respecto al MBR. Eliminaciones más elevadas fueron obtenidas por Ibeid et al. (2017) operando un EMBR a una densidad de corriente de 10 A/m<sup>2</sup> y tiempos de exposición de 5 min ON/20 min OFF, que lograron eliminar 55% de las proteínas y 90% de los carbohidratos.

En la investigación realizada por Tafti et al. (2015), al aplicar una densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup> y un tiempo de exposición de 3,3 min ON/6,7 min OFF, lograron una reducción aproximada de 51% y 59% para proteínas y carbohidratos, respectivamente. Por otro lado,

al aplicar una densidad de 20 A/m<sup>2</sup> y largos tiempos de activación, observó un mayor contenido de EPS debido a la lisis celular causada por el campo eléctrico.

### **4.3.5 Evolución de la concentración de aluminio**

Un aspecto importante que debe ser considerado en la operación del EMBR es el consumo del electrodo, que tras un determinado tiempo de operación debe ser reemplazado. La vida útil del ánodo depende de su material, espesor, densidad de corriente y tiempos de exposición aplicados. La vida útil del ánodo de aluminio en las dos etapas de esta investigación fue de 3 meses, dos meses menos del calculado por Hasan et al. (2014). Para el cátodo de acero inoxidable simplemente se realizó una limpieza física después de 4 meses de operación.

La cantidad instantánea de aluminio disuelto por oxidación anódica (m, mg/s) se calculó teóricamente utilizando la ley de Faraday según la Ec.1.17. Siendo la intensidad (I) para las DC de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> de 8,5, 17 y 25,5 A, respectivamente, el tiempo de la electrocoagulación (t, segundos), M el peso molecular (26,98 g/mol), z el número de valencia (3) y F la constante de Faraday (96500 C/mol).

Para obtener el consumo del ánodo (gAl/m<sup>3</sup>) se calculó el cociente de la cantidad de aluminio disuelto (mg/h) entre el caudal del efluente (38,5 y 47,6 L/h en la etapa 1 en la EDAR de Santomera y en la etapa 2 en la EDAR de Monte Orgegia, respectivamente) y el resultado se multiplicó por el tiempo total de aplicación de la corriente eléctrica (5 min ON/ 10 min OFF, operando así 20 min en cada hora). Los consumos del ánodo de aluminio calculado a partir de la ley de Faraday para las DC de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de 24,7, 49,4 y 74,10 gAl/m<sup>3</sup>, respectivamente, durante la experimentación en la EDAR de Santomera y de 20, 40 y 60 gAl/m<sup>3</sup>, respectivamente, durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia. Resultado similar reportaron Hasan et al. (2014), que con una DC de 12 A/m<sup>2</sup> y tiempos de exposición de 5 min ON/ 10 min OFF verificaron un consumo de 46 gAl/m<sup>3</sup>.

### **4.3.6 Análisis estadístico del efecto de la electrocoagulación en las propiedades del lodo**

Para evaluar la influencia de la aplicación de las tres densidades de corriente en las propiedades del lodo se realizó un análisis estadístico utilizando el programa GraphPad Prism (Graphpad software Inc, California, Estados Unidos) mediante análisis de varianza

(ANOVA) unifactorial y test de comparación múltiple de Bonferroni. Con el análisis estadístico se comparó cada DC con el MBR convencional (control, 0 A/m<sup>2</sup>) y también se verificó la diferencia existente entre ellas como se presenta en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7 Análisis estadístico de las propiedades del lodo frente a las DC aplicadas**

Parámetros	0 A/m <sup>2</sup>	5 A/m <sup>2</sup>	10 A/m <sup>2</sup>	15 A/m <sup>2</sup>
<b>Etapla 1: Operación en la EDAR de Santomera (media ± desviación estándar)</b>				
MLSS	4,53 ± 0,86	5,74 ± 0,32 <sup>a</sup>	6,67 ± 0,90 <sup>b ***</sup>	8,97 ± 1,12 <sup>ab ***</sup>
IVF	155,50 ± 36,27	147,30 ± 6,65 <sup>c</sup>	122,30 ± 6,22 <sup>**</sup>	97,03 ± 6,92 <sup>c ***</sup>
<b>Etapla 2: Operación en la EDAR de Monte Orgegia (media ± desviación estándar)</b>				
MLSS	9,39 ± 1,78 5,75 ± 0,07	11,66 ± 0,86 <sup>f</sup>	5,15 ± 0,76 <sup>fg</sup>	9,27 ± 2,21 <sup>g</sup>
Viscosidad	1058,00 ± 472,30 5,56 ± 0,51	706,60 ± 190,60 <sup>h</sup>	3,29 ± 0,90 <sup>hi</sup>	534,80 ± 19,80 <sup>i *</sup>
IVF	136,3 ± 25,45	97,50 ± 9,00	134,70 ± 33,06 <sup>j</sup>	95,75 ± 16,08 <sup>j *</sup>
Soluble - proteínas	25,98 ± 4,80	24,61 ± 2,73 <sup>kl</sup>	19,36 ± 3,51 <sup>k **</sup>	14,29 ± 0,78 <sup>l ***</sup>
Soluble - carbohidratos	25,46 ± 13,03	24,93 ± 5,63 <sup>m</sup>	19,77 ± 9,98	8,83 ± 1,63 <sup>m *</sup>
Soluble - húmicos	32,76 ± 13,80	47,06 ± 3,65 <sup>n</sup>	30,46 ± 10,70 <sup>n</sup>	32,24 ± 7,48
Enlazadas - proteínas	114,60 ± 71,82	140,50 ± 37,85 <sup>o</sup>	73,27 ± 18,90 <sup>o</sup>	105,00 ± 29,84
Enlazadas - carbohidratos	48,58 ± 18,60	52,66 ± 9,74	37,61 ± 9,30	44,28 ± 12,16
Enlazadas - húmicos	84,82 ± 25,46	121,40 ± 41,42 <sup>p</sup>	60,32 ± 13,99 <sup>p</sup>	80,08 ± 26,42

Los resultados del test de comparación múltiple de Bonferroni se muestran: 1) con asterisco para mostrar la diferencia significativa existente de cada DC con el control, siendo \* diferencia significativa con un 95% de confianza, \*\* con un 99% de confianza y \*\*\* con un 99,9% de confianza. 2) como superíndices cuando las DC son comparadas entre ellas, siendo significativamente diferentes las DC que tienen las mismas letras (p < 0,05).

Como se puede observar en la Tabla 4.7, las EPS solubles con la aplicación de las DC de 10 y 15 A/m<sup>2</sup> presentaron diferencias significativas respecto al MBR en cuanto a la reducción de la fracción de proteínas, mientras que en cuanto a la reducción de la fracción de carbohidratos únicamente la DC de 15 A/m<sup>2</sup> presentó diferencia significativa. La aplicación de las DC no afectó a la fracción de ácidos húmicos. Las EPS enlazadas no presentaron reducciones significativas tras la aplicación de una corriente eléctrica.

El índice volumétrico de fango (IVF) y la viscosidad presentaron una reducción significativa (p < 0,05) respecto al MBR (0 A/m<sup>2</sup>) tras aplicación de la DC de 15 A/m<sup>2</sup>. La aplicación de una corriente eléctrica más elevada supuso una mejora en la sedimentabilidad del lodo en ambas etapas de operación.

De acuerdo con la discusión anterior, se concluye que la aplicación de la DC de 15 A/m<sup>2</sup> contribuyó más significativamente a la reducción de los valores de EPS solubles, IVF y viscosidad.

#### 4.4 Efecto de la densidad de corriente en el ensuciamiento de la membrana

Para analizar el ensuciamiento de la membrana se evaluó el incremento de PTM a lo largo del tiempo ( $\Delta\text{PTM}/dt$ ) cuando se logró la estabilización en cada fase de operación, como se muestra en la Figura 4.30.

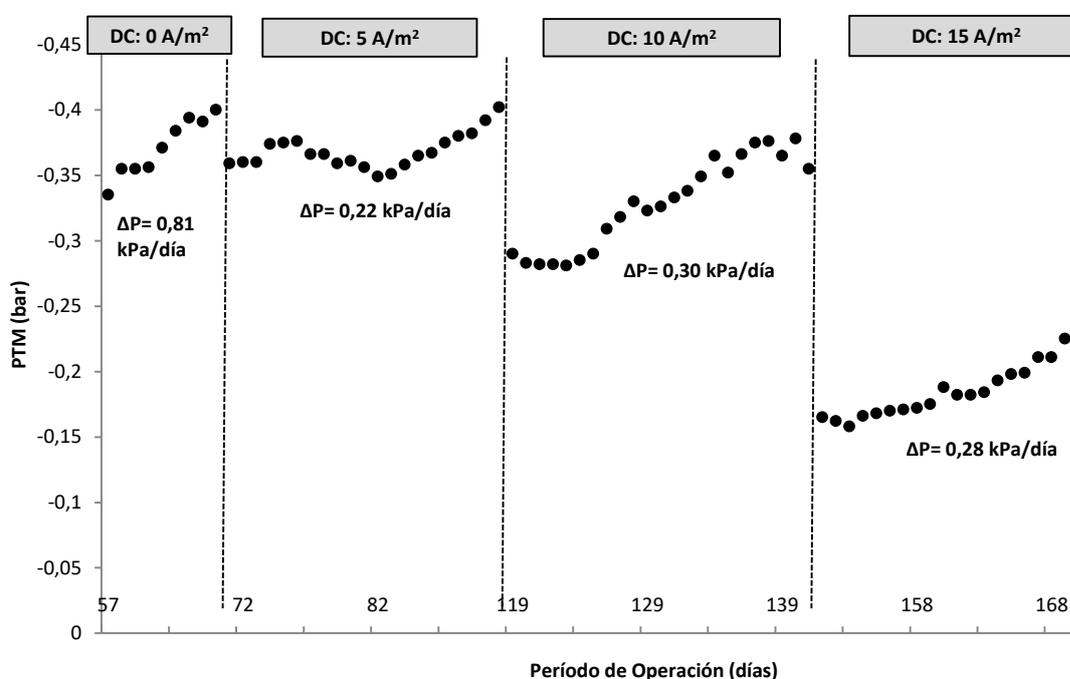


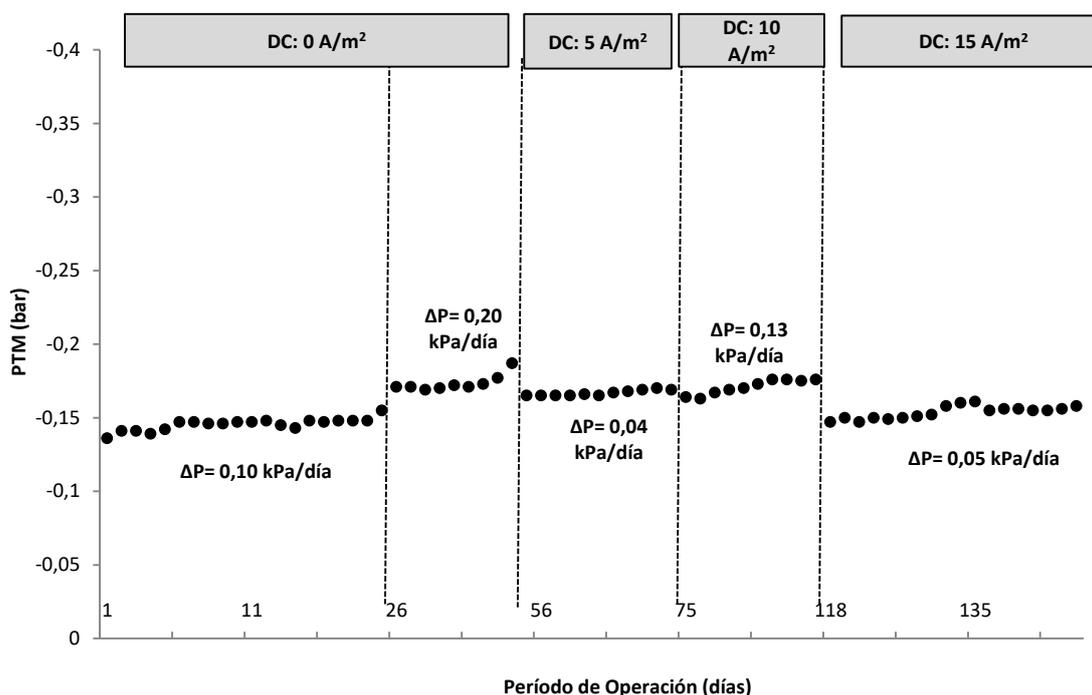
Figura 4.30 Evolución de la PTM durante la operación en la EDAR de Santomera

La Figura 4.30 muestra que en la primera fase del estudio (MBR convencional, 0 A/m<sup>2</sup>) la PTM sufrió un incremento significativo de 0,81 kPa/día durante 9 días de operación. Con la aplicación de la densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup>, la PTM se incrementó 0,22 kPa/día tras 20 días de operación y en la DC de 10 A/m<sup>2</sup>, la PTM se incrementó 0,30 kPa/día tras 22 días de operación. Cuando la PTM alcanzaba el valor de -0,40 bar, era necesario realizar una limpieza química. Para iniciar la operación de la cuarta fase, fue realizada una limpieza ácida y básica, una con ácido cítrico (0,2%) y otra con hipoclorito sódico (0,2%), lo que condujo

al descenso en la presión inicial de operación respecto a las anteriores fases. Con la aplicación de la densidad de corriente de  $15 \text{ A/m}^2$ , la PTM se incrementó  $0,28 \text{ kPa/día}$  tras 20 días de operación.

Así pues, en esta etapa de la investigación realizada en la EDAR de Santomera se obtuvo la reducción más significativa de la PTM tras la aplicación de la DC de  $5 \text{ A/m}^2$ .

La evolución de la PTM durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia se muestra en la Figura 4.31.



**Figura 4.31 Evolución de la PTM durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia**

Como se puede apreciar, se encontraron variaciones de la presión más reducidas con respecto a la etapa 1 realizada en la EDAR de Santomera, probablemente debido al componente industrial presente en el afluente de Santomera.

En la primera fase del estudio (MBR convencional) la PTM sufrió un incremento de  $0,10 \text{ kPa/día}$  durante 19 días de operación y posteriormente de  $0,20 \text{ kPa/día}$  durante 8 días de operación. Con la aplicación de la densidad de corriente de  $5 \text{ A/m}^2$ , la PTM se incrementó  $0,04 \text{ kPa/día}$  tras 10 días de operación, en la DC de  $10 \text{ A/m}^2$ , la PTM se incrementó  $0,13 \text{ kPa/día}$  tras 9 días de operación y en la DC de  $15 \text{ A/m}^2$ , la PTM se incrementó  $0,05 \text{ kPa/día}$  tras 24 días de operación.

También en esta etapa de la investigación realizada en la EDAR de Monte Orgegia se obtuvo la reducción más significativa de la PTM tras la aplicación de la DC de 5 A/m<sup>2</sup>, aunque con un valor muy parecido al obtenido tras la aplicación de la DC de 15 A/m<sup>2</sup>.

Un estudio análogo en una planta piloto EMBR de 235L con un agua residual municipal, pero de carga orgánica baja (entre 70-300 mg/L de DQO) fue realizado por Hasan et al. (2012). Tras operar por más de 7 semanas aplicando una densidad de corriente de 12 A/m<sup>2</sup> y tiempo de exposición de 5 min ON/10 min OFF alcanzó una tasa de ensuciamiento en EMBR y MBR de 0,018 y 0,371 kPa/d, respectivamente.

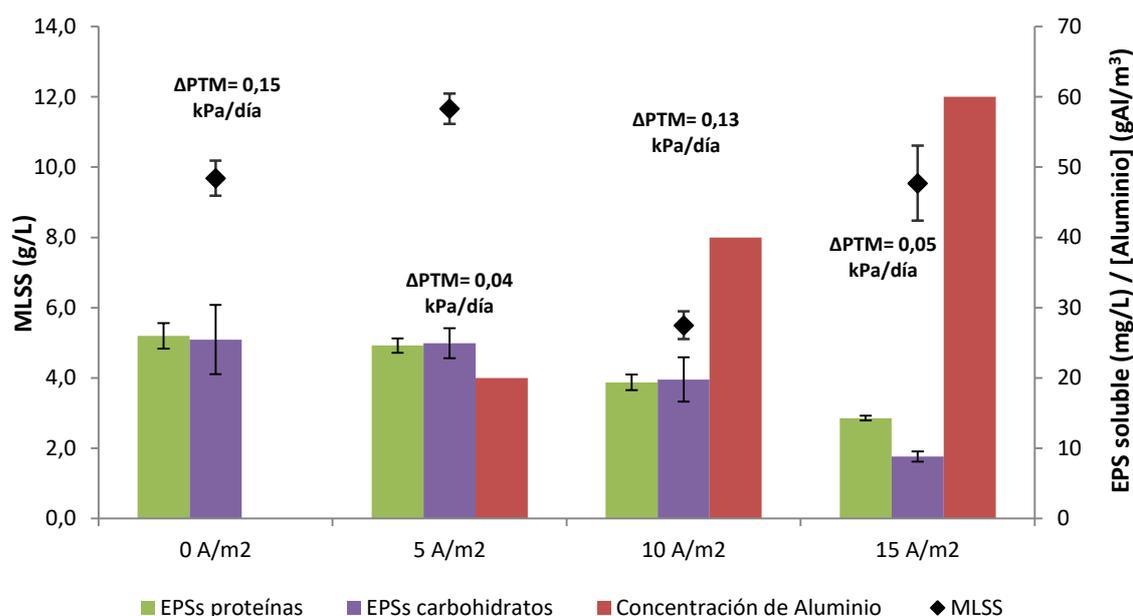
Otros estudios reportaron la eficiencia del EMBR frente a reducción del ensuciamiento de la membrana con respecto al obtenido en la operación del MBR. Bani-Melhem & Elektorowicz (2011) lograron un promedio de 16,3% de reducción y Ibeid et al. (2013) alcanzaron un ensuciamiento tres veces inferior. Tafti et al. (2015) observaron un ensuciamiento inferior tras aplicar una densidad de corriente de 12,5 A/m<sup>2</sup> con un tiempo de exposición de 3,1 min ON/6,9 min OFF. Borea et al. (2017), aplicando un gradiente de voltaje de 3 V/cm, lograron reducir la tasa de ensuciamiento de la membrana en un 54,33%.

En nuestro caso las tres densidades de corriente aplicadas presentaron una reducción de la  $\Delta$ PTM respecto al MBR convencional. La densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup> presentó una reducción más significativa en las dos etapas de la investigación. El incremento de la  $\Delta$ PTM con las DC de 10 y 15 A/m<sup>2</sup> respecto a la DC de 5 A/m<sup>2</sup> sugiere que las mayores concentraciones de Al<sup>3+</sup> en el licor mezcla influyeron en la variación del  $\Delta$ PTM.

La eficiencia del aluminio como coagulante para minimizar el ensuciamiento de las membranas es muy reportada en la literatura (Chellam & Sari 2016, Ben-Sasson et al. 2013, Kimura et al. 2008, Lee et al. 2001), sin embargo, dado que la coagulación se logra neutralizando la carga y desestabilizando los coloides con carga negativa a través de la generación de iones Al<sup>3+</sup>, Mouedhen et al. (2008) informaron que la dosis excesiva de aluminio puede dar la inversión de carga y la reestabilización de los coloides.

En un análisis más minucioso para entender el ensuciamiento observado en la operación de los sistemas MBR y EMBR, Hosseinzadeh et al. (2015) investigaron los cambios en la morfología de la superficie de las membranas. Los resultados revelaron que la materia orgánica y las partículas coloidales contribuyeron mayoritariamente para obstruir las membranas. En la membrana MBR se encontró materiales orgánicos y óxido de calcio en

mayores concentraciones, mientras que en la membrana EMBR se detectó un mayor porcentaje de óxido de aluminio como era esperado. Dado que las membranas estaban constituidas del material de polietersulfona (PES), su estructura molecular presenta algunas cargas negativas, que hacen un mejor trabajo de adsorción de los cationes trivalente (aluminio) en comparación con los cationes bivalentes (calcio). Zhu y Elimelech (1995) observaron que el ensuciamiento por coloides de óxido de aluminio parecía ser reversible y la contaminación se atribuyó a la deposición de partículas en la superficie de la membrana y sin obstrucción de poros, lo que puede explicar, en nuestro caso, el ligero aumento detectado con la DC de 15 A/m<sup>2</sup> cuando se compara con la DC de 5 A/m<sup>2</sup>. Por tanto, el efecto sobre el ensuciamiento de la membrana provocado por materiales orgánicos y por partículas coloidales de aluminio dependerá de la intensidad de corriente aplicada. En la Figura 4.32 se muestran los valores medios de proteínas y carbohidratos de las EPS solubles y de la concentración de aluminio en las 4 fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.32** Valores medios de la PTM y valores medios de proteínas y carbohidratos de las EPS solubles y de la concentración de aluminio en las 4 fases de operación en la EDAR de Monte Orgegia

Como se observa en la Figura 4.32, aunque la DC de 15 A/m<sup>2</sup> añadió a la biomasa una cantidad de aluminio superior, no hubo prácticamente cambio en la  $\Delta$ PTM comparado con la DC de 5 A/m<sup>2</sup>, puesto que a la vez se redujo significativamente las EPS solubles como se ha comentado en los apartados anteriores. Por otro lado, la DC de 10 A/m<sup>2</sup> presentó un  $\Delta$ PTM más elevado puesto que operó a menores concentraciones de MLSS y la reducción de EPS

lograda no fue suficiente, frente a la concentración de aluminio, para disminuir el ensuciamiento. En ambas etapas de la investigación (Santomera y Monte Orgegia) se observó que la DC de 5 A/m<sup>2</sup>, aunque no presentó una reducción significativa de las EPS, logró un mejor equilibrio entre el efecto de los componentes orgánicos y el aluminio presente, minimizando el ensuciamiento de la membrana.

### **4.5 Análisis estadístico del efecto de las propiedades del lodo y la DC sobre el ensuciamiento de la membrana**

Como se ha comentado en los apartados anteriores, muchos factores físicos, químicos y biológicos del lodo contribuyen al ensuciamiento de la membrana, aumentando la PTM. Con el objetivo de clarificar el grado de contribución de las características del lodo y la corriente aplicada sobre el ensuciamiento de las membranas, dado que las interacciones que ocurren en la planta EMBR son complejas, se realizó un análisis estadístico utilizando el programa SPSS (Statistical Package for the Social Science), versión 21.0, mediante un análisis de correlación bivariable. Para realizar las correlaciones entre parámetros se utilizó el coeficiente del producto-momento de Pearson ( $r_p$ ) que establece una correlación lineal entre variables. Este coeficiente se encuentra entre -1 y +1, mostrando una perfecta correlación negativa o positiva, respectivamente, entre las variables analizadas. El valor de cero indica que no hay relación alguna entre ellas.

La Tabla 4.8 muestra los coeficientes de Pearson ( $r_p$ ) y los valores de “p” obtenidos al correlacionar la PTM y las DC (5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>) con algunos parámetros asociados a la biomasa.

**Tabla 4.8 Correlaciones entre las propiedades del lodo, la densidad de corriente y la presión transmembrana**

<b>Etapa 2</b>	<b>PTM</b>		<b>DC</b>	
<b>Parámetros</b>	<b>r<sub>p</sub></b>	<b>p</b>	<b>r<sub>p</sub></b>	<b>p</b>
PTM	1	-	-0,558*	0,02
Densidad de corriente	-0,558*	0,02	1	-
Soluble - proteínas	0,318	0,093	-0,774**	0,00
Enlazadas - proteínas	-0,205	0,286	-0,268	0,160
Soluble - carbohidratos	0,230	0,230	-0,510**	0,005
Enlazadas - carbohidratos	-0,115	0,551	-0,269	0,159
Soluble - húmicos	-0,359	0,056	-0,180	0,351
Enlazadas - húmicos	-0,344	0,068	-0,278	0,145
MLSS	-0,324	0,086	-0,098	0,612

\* correlación estadísticamente significativa para un intervalo de confianza del 95% ( $p < 0,05$ )

\*\* correlación estadísticamente significativa para un intervalo de confianza del 99% ( $p < 0,01$ )

Como se observa en la Tabla 4.8, la PTM presentó una débil correlación inversa con los MLSS ( $r_p = -0,324$ ), indicando que los valores de MLSS más bajos contribuyeron al aumento de la PTM. Domínguez (2010), en el MBR con membranas de microfiltración, también reportó una correlación inversa, no obstante, más elevada ( $r_p = -0,743$ ). Por otro lado, Hasan (2011) mostró que la PTM tuvo una débil correlación directa con el MLSS ( $r_p = 0,1940$ ) en el MBR.

El impacto real de los MLSS en el ensuciamiento de la membrana es aún es muy discutido por la comunidad científica. Se pueden citar controvertidos hallazgos encontrados en la literatura sobre la influencia de los MLSS en el ensuciamiento de la membrana, Rosenberger et al. (2005) reportaron una tendencia general de los MLSS: menos incrustaciones a muy bajas concentraciones MLSS ( $< 6$  g/L), sin impacto a concentraciones medias de MLSS (8-12 g/L), y más incrustaciones a concentraciones MLSS muy altas ( $> 15$  g/L). Le-Clech et al. (2003) no observaron diferencia significativa cuando la concentración de MLSS aumentó de 4 a 8 g/L, no obstante, a concentración de 12 g/L verificó un doble impacto en el flujo de permeado. Cho et al. (2005) concluyeron que el valor de resistencia específica de la torta no cambió significativamente a pesar del aumento de 4 a 10 g/L de los MLSS. Por otro lado, Le-Clech et al. (2006) relataron que la concentración de MLSS puede no jugar un papel significativo en la propensión al ensuciamiento cuando el MBR es operado a bajo flujo.

Una reciente investigación realizada por Ibeid et al. (2017) resaltó que una predicción mucho más precisa de la propensión al ensuciamiento de la membrana se logra informando las concentraciones de MLVSS junto con las concentraciones de EPS, ya que el enfoque convencional de correlacionar el ensuciamiento directamente con la concentración de MLVSS puede causar equívocos. Estos autores demostraron que la tasa de contaminación de la membrana era aproximadamente cuatro veces mayor en MLVSS de 3,0 g/L que de 4,75 g/L, pero debido a que las concentraciones de proteínas en el sobrenadante del lodo eran 3,2 veces más altas en MLVSS de 3,0 g/L. Sin embargo, a valores de MLSS de 6, 10 y 14 g/L, Dvořák et al. (2011) verificaron concentraciones similares de EPS totales enlazadas.

En nuestro estudio, la PTM mostró correlaciones directas con la fracción de proteínas ( $r_p = 0,318$ ) y de carbohidratos ( $r_p = 0,230$ ) de las EPS solubles, lo que infiere que ambas fracciones contribuyeron a ensuciar la membrana. Estos valores corroboran con los reportados por Hasan (2011) y Domínguez (2010) que verificaron correlaciones directas más elevadas de las proteínas solubles ( $r_p = 0,6923$ ) y de las EPS solubles ( $r_p = 0,920$ ), respectivamente.

Las EPS enlazadas presentaron correlaciones inversas débiles con la PTM, puesto que éstas están directamente relacionadas con los MLSS. Las EPS solubles influyeron de manera notable en el ensuciamiento de las membranas, mientras que las EPS enlazadas no presentaron tal influencia, conclusiones también reportadas por Rosenberger et al. (2006) y Geng & Hall (2007). Muchos autores coinciden que las EPS solubles, principalmente las proteínas y carbohidratos, son consideradas como el factor de mayor impacto en el ensuciamiento de la membrana (Urkiaga et al. 2015, Santos et al. 2011, Meng et al. 2009a). Otros estudios reportaron que los carbohidratos son los que contribuyen más significativamente al ensuciamiento (Dvořák et al. 2011, Le-Clech et al. 2006) debido a su carácter hidrofílico (Liu & Fang 2003) y, por lo tanto, pueden interactuar más fuertemente con la membrana.

La PTM presentó una moderada correlación inversa con la DC ( $r_p = -0,558$ ), lo que confirma que la aplicación de una corriente eléctrica redujo el ensuciamiento de la membrana. Por su parte, la DC presentó correlaciones inversas con las EPS, confirmando el impacto de la corriente eléctrica en la reducción de las EPS, especialmente en las fracciones de proteínas ( $r_p = -0,774$ ) y carbohidratos ( $r_p = -0,510$ ) de las EPS solubles.

## 4.6 Consumo energético

El consumo energético es un factor clave en la operación del MBR. Según datos aportados por Iglesias et al. (2014), en las plantas con MBR, el consumo en el propio biorreactor supera el 50% del total de la energía consumida de la EDAR, por lo que cualquier mejora en el mismo repercutirá significativamente en la eficiencia energética del tratamiento.

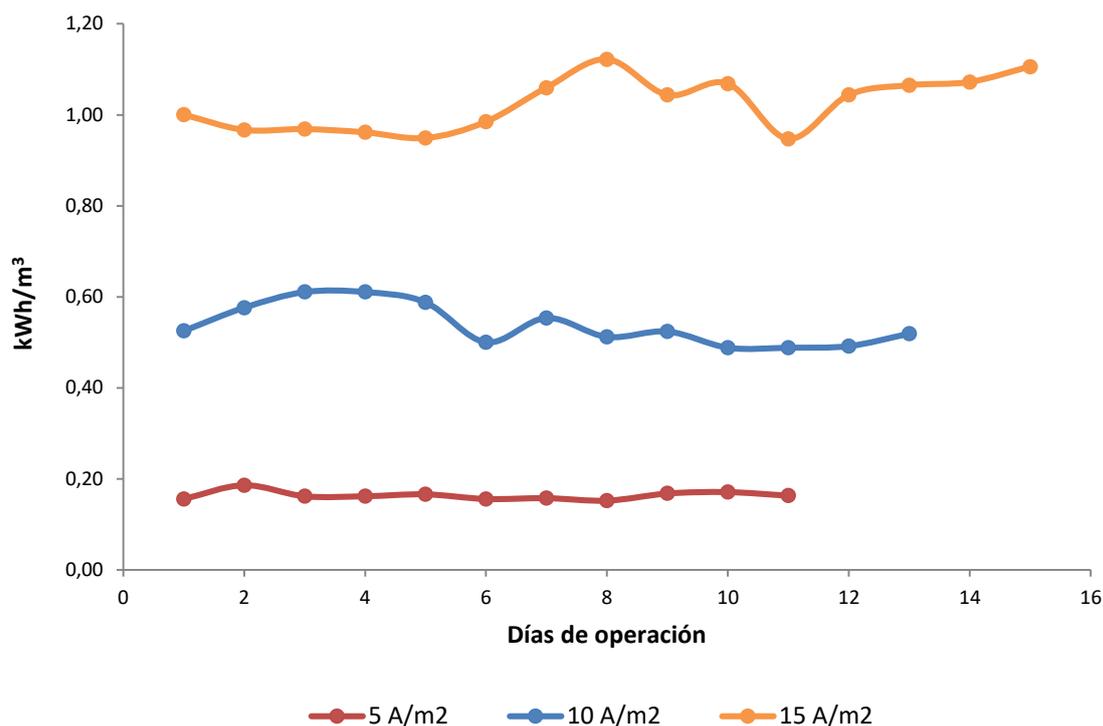
Iglesias et al. (2014) reportaron los costes energéticos de 11 plantas MBR reales ubicadas en Cataluña y Murcia durante el año 2011. Observaron que en las plantas de MBR en las que el caudal tratado estuvo por encima del 60% del de diseño, con DBO<sub>5</sub> normales, del orden de 250 a 300 mg/L, y un tamaño superior a los 1000 m<sup>3</sup>/d de diseño, su ratio energético se situó entre 0,6 y 1,2 kWh/m<sup>3</sup>.

Si se considera la electrocoagulación, los principales gastos operativos del proceso, son el requisito de energía eléctrica y el consumo del electrodo. Las condiciones de operación de la electrocoagulación tales como densidad de corriente, pH y conductividad del afluente son críticas en la optimización de la técnica. Obviamente, un aumento en la densidad de corriente produce incrementos en el requerimiento de energía y en el consumo del electrodo (Kabdaşlı et al. 2012).

Para calcular el consumo energético de la electrocoagulación se consideró la corriente eléctrica aplicada (I, amperios), el voltaje generado (V, voltios) y el volumen a tratar sobre el tiempo de exposición a la corriente (Q, m<sup>3</sup>/h) según Ec.1.16.

Considerando los parámetros de operación de la electrocoagulación en la planta piloto: tiempo de exposición, caudal de permeado y valores de voltaje registrados a lo largo del estudio; se obtuvieron consumos energéticos medios de 0,26, 0,86 y 1,87 kWh/m<sup>3</sup> cuando se aplicaron las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>, respectivamente, durante la experimentación en la EDAR de Santomera.

En la Figura 4.33 se muestra la variación del consumo energético de la electrocoagulación durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia.



**Figura 4.33 Evolución del consumo energético durante la operación en la EDAR de Monte Orgegia**

Se observaron consumos energéticos medios de 0,16, 0,54 y 1,02 kWh/m<sup>3</sup> cuando se aplicaron las densidades de corrientes de 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup>, respectivamente, durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia.

Las diferencias entre los consumos calculados para las dos etapas de la experimentación están relacionadas con los valores de pH y conductividad del afluente. Durante la experimentación en la EDAR de Santomera los valores medios de pH en el licor mezcla durante las fases de 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de 7,70±0,29, 7,89±0,09, 7,68±0,26 y 7,82±0,16, respectivamente, mientras que para la conductividad presentaron valores medios de 2386±341, 1625±635, 1812±85 y 2180±149, respectivamente. Por otro lado, durante la experimentación en la EDAR de Monte Orgegia los valores medios de pH en el licor mezcla durante las fases de 0, 5, 10 y 15 A/m<sup>2</sup> fueron de 7,01±0,22, 7,11±0,25, 7,06±0,37 y 7,13±0,27, respectivamente, mientras que para la conductividad presentaron valores medios de 2466±315, 2349±132, 2319±111 y 2443±228, respectivamente.

Según Bayramoglu et al. (2004) el coste de operación de la electrocoagulación, cuando se utiliza el ánodo de aluminio, aumenta constantemente con el incremento del pH y/o con la reducción de la conductividad del agua. Esto explica el consumo energético más elevado

observado durante la experimentación en la EDAR de Santomera, puesto que operó con valores de conductividad más bajos y pH más elevados que en la EDAR de Monte Orgegia.

Hasan et al. (2014), aplicando una densidad de corriente de  $12 \text{ A/m}^2$  y tiempos de exposición de 5 min ON/10 min OFF, observaron que el consumo específico de energía del sistema EMBR varió entre 1,1 y  $1,6 \text{ kWh/m}^3$  durante 7 semanas de funcionamiento, considerando también la energía consumida en el suministro de aire. Ibeid et al. (2013) reportaron un consumo de energía entre 0,6 y  $2,0 \text{ kWh/m}^3$  operando con una densidad de corriente entre 15 y  $20 \text{ A/m}^2$  y con modos de exposición eléctrica de 5 min ON/15 min OFF y 5 min ON/20 min OFF. No obstante, los dos estudios no reportaron los valores de pH y conductividad del licor mezcla.

Ma et. al (2015) operando un EMBR a densidades de corriente inferiores a  $1 \text{ A/m}^2$  en una EDAR en Shanghai, reportaron que el consumo total de energía del EMBR se redujo en un 20% en comparación con el del MBR ( $0,386 \text{ kWh/m}^3$ ) y verificaron una reducción significativa en la frecuencia de limpieza de la membrana (de 75 días para el MBR y 150 días para EMBR).

De los resultados de nuestra investigación se puede concluir que, en condiciones óptimas de operación, la incorporación de la tecnología de electrocoagulación a los MBR, además de aumentar la calidad del efluente, puede suponer mejoras en la eficiencia energética del tratamiento y menores costes operacionales. En el EMBR del presente estudio se verificó una reducción de 3,7 veces en el ensuciamiento de la membrana con la DC más baja ( $5 \text{ A/m}^2$ ), lo que implica un menor aporte de energía para la producción de agua tratada y una menor necesidad de paradas operacionales para la realización de limpiezas químicas. Además, la producción de flóculos más grandes y con menos agua ligada, genera lodos más compactos y puede mejorar la manejabilidad y los costes de gestión del lodo. Iglesias et al. (2014) informaron que los costes de gestión de lodos suponen entre el 20 y el 30% de los costes totales de explotación de una EDAR con MBR, siendo el coste medio del tratamiento de 15 a 60 euros por tonelada de materia húmeda de lodo dependiendo de su destino y que el coste de limpieza de membranas representa unos 4% del total de los costes de reactivos consumidos por la totalidad de la planta.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES





## 5 Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

En la presente tesis doctoral se ha investigado sobre la eficiencia del Electro-Biorreactor de Membrana (EMBR) en la reducción del ensuciamiento de la membrana y en la mejora de la calidad del efluente.

El EMBR demostró ser un sistema robusto frente a distintas características del afluente y variaciones estacionales, operando a lo largo de la experimentación a temperaturas entre 12 y 30°C, concentraciones de oxígeno de  $5,5 \pm 1,0$  mg/L, carga orgánica entre 250 y 1770 mgDQO/L, pH entre 6,7 y 8,0, conductividad entre 1.500 y 4.000  $\mu$ S/cm, tiempo de retención hidráulico (TRH) alrededor de 14 h, flujo promedio de 6,0 LMH y tiempos de retención celular cercanos a 30 días.

Las principales conclusiones extraídas al estudiar el impacto de la densidad de corriente en la calidad del efluente en una primera etapa de la investigación realizada en la EDAR de Santomera (Murcia, España) y en la segunda etapa realizada en la EDAR de Monte Orgegia (Alicante, España) son las siguientes:

- Los rendimientos alcanzados en cuanto a eliminación de materia orgánica fueron superiores a 93%. La aplicación de corriente eléctrica no supuso un aumento significativo en la oxidación de la materia orgánica. Con la tecnología MBR convencional ya se alcanzan elevados rendimientos de eliminación de DQO.
- Los rendimientos de eliminación de fósforo en el sistema EMBR lograron incrementarse hasta un 57% en comparación al MBR, alcanzando valores medios de eliminación de 95% y superiores. Las tres densidades de corriente presentaron diferencias significativas ( $p < 0,001$ ) respecto al MBR, demostrando que la tecnología EMBR fue altamente eficiente en la eliminación de este nutriente.
- La eliminación de nitrógeno total no sobrepasó el 50%, obteniendo los mejores rendimientos con la aplicación de la densidad de corriente más baja ( $5 \text{ A/m}^2$ ), sin embargo, estos no resultaron ser estadísticamente significativos.

- No se observaron cambios significativos en el rendimiento de transformación de amonio con la aplicación de la electrocoagulación. Con la tecnología MBR ya se alcanzan elevados rendimientos (98%).
- El sistema EMBR presentó eliminaciones superiores al 93% para los compuestos: cafeína, ibuprofeno, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, estrona, 17- $\alpha$ -etinilestradiol, 17- $\beta$ -estradiol, 4-t-OP y bisfenol A. El acetaminofeno, la claritromicina, el 4-OP y el triclosan presentaron eliminaciones medias cercanas al 90%. Los compuestos trimetoprim, eritromicina, acetamiprid y tiabendazol no fueron detectados en el afluente durante las fases con la aplicación de las DC. Los microcontaminantes más recalcitrantes fueron el diclofenaco y la carbamazepina con valores promedios inferiores al 50% de eliminación. En general, la aplicación de la densidad de corriente de 5 A/m<sup>2</sup> supuso mejores rendimientos de eliminación, incrementando la eliminación media de la carbamazepina y del diclofenaco en un 30%.
- Los resultados estadísticos validaron que la aplicación de una baja DC (5 A/m<sup>2</sup>) puede mejorar la eliminación de los compuestos más recalcitrantes, además de no afectar a los demás microcontaminantes estudiados, manteniendo los rendimientos alcanzados en el sistema MBR.

Las principales conclusiones sobre el impacto de la densidad de corriente en las propiedades del lodo en ambas etapas de la investigación son las siguientes:

- La aplicación de las DC de 5 y 10 A/m<sup>2</sup> no supuso cambios notables en los parámetros cinéticos SOUR y Y<sub>H</sub>. No obstante, con la DC de 15 A/m<sup>2</sup> se obtuvo una reducción de estos parámetros. Por otro lado, la constante de descomposición endógena (k<sub>d</sub>) se mantuvo constante (k<sub>d</sub> = 0,01 d<sup>-1</sup>). Los resultados demostraron que aumentar la densidad de corriente por encima de 15 A/m<sup>2</sup> puede afectar negativamente la producción de la biomasa heterótrofa. Los análisis de los bioindicadores indicaron que las aplicaciones de las DC no afectaron negativamente la microfauna, y en cierto grado, pudo incluso estimular el metabolismo microbiano.
- El índice volumétrico de fango (IVF) y la viscosidad presentaron una reducción significativa respecto al MBR tras aplicación de la DC de 15 A/m<sup>2</sup>, disminuyendo en hasta un 38 y 47%, respectivamente. Los valores de IVF vistos en paralelo con la morfología flocular y la presencia de bacterias filamentosas confirman que la producción de coagulantes catiónicos en el sistema EMBR promovió la formación de

flóculos de mayor tamaño y más cohesionados, mejorando la sedimentabilidad del lodo.

- Se verificó que las EPS solubles fueron afectadas por la corriente eléctrica, principalmente tras la aplicación de la DC de  $15 \text{ A/m}^2$ . Se observaron reducciones medias de la fracción de proteínas y carbohidratos de 45 y 65%, respectivamente, comparadas con las obtenidas en el MBR.

Las principales conclusiones relativas al impacto de la densidad de corriente en el ensuciamiento de la membrana en ambas etapas de la investigación son las siguientes:

- Las tres densidades de corriente aplicadas presentaron una reducción del  $\Delta\text{PTM}$  cuando se comparan con el MBR. La DC de  $5 \text{ A/m}^2$  presentó una reducción más significativa logrando disminuir la PTM hasta un 73%.
- La PTM presentó una correlación inversa con los MLSS ( $r_p = -0,324$ ), indicando que los valores de MLSS más bajos contribuyeron al aumento de la PTM.
- La PTM mostró correlaciones directas con la fracción de proteínas ( $r_p = 0,318$ ) y de carbohidratos ( $r_p = 0,230$ ) de las EPS solubles, lo que infiere que ambas fracciones contribuyeron a ensuciar la membrana.
- Se verificó una correlación inversa de la PTM con la DC ( $r_p = -0,558$ ), lo que confirma que la aplicación de una corriente eléctrica redujo el ensuciamiento de la membrana. Por su parte, la DC presentó correlaciones inversas con las EPS, confirmando el impacto de la corriente eléctrica en la reducción de las EPS, especialmente en las fracciones de proteínas ( $r_p = -0,774$ ) y carbohidratos ( $r_p = -0,510$ ) de las EPS solubles.

Operando el EMBR con una densidad de corriente de  $5 \text{ A/m}^2$ , lo que implica un bajo consumo energético ( $0,16 \text{ kWh/m}^3$ ) para la electrocoagulación, es posible lograr una buena sinergia entre las tecnologías MBR y electrocoagulación, aumentando la calidad del efluente y minimizando el ensuciamiento de la membrana, lo que puede llevar también a reducir los costes operacionales.

## 5.2 Recomendaciones

Teniendo en cuenta los logros alcanzados en este trabajo, así como los aspectos a completar, se propone continuar esta línea de investigación en las siguientes direcciones:

- Modelación del sistema EMBR utilizando un software de simulación y modelado de tratamiento de aguas residuales.
- Verificar el impacto en la calidad del efluente y ensuciamiento de la membrana tras aplicar densidades de corriente inferiores a  $5 \text{ A/m}^2$  con el objetivo de optimizar el consumo energético.
- Realizar un análisis de costes detallado para verificar la viabilidad del sistema EMBR.
- Estudiar el grado de la eliminación de otros MCs en el sistema EMBR, además de profundizar los conocimientos acerca de los compuestos más recalcitrantes como la carbamazepina y el diclofenaco.

## CAPÍTULO 6. REFERENCIAS





## 6 Referencias

- ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos). (2018). *Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Resultados 2017*. Recuperado de <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/>.
- Aguilar, M., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., & Ortuño, J. (2002). *Tratamiento físico-químico de aguas residuales: Coagulación-floculación*. Editum. Ediciones de la Universidad de Murcia.
- Akbal, F., & Camcı, S. (2010). Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal. *Chemical Engineering & Technology*, 33(10), 1655-1664.
- Albero, B., Pérez, R. A., Sánchez-Brunete, C., & Tadeo, J. L. (2012). Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in madrid (spain). *Journal of Hazardous Materials*, 239, 48-55.
- Andersen, F. A. (2008). Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products. *International Journal of Toxicology*, 27, 1-82.
- Aranami, K., & Readman, J. W. (2007). Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66(6), 1052-1056.
- Arango, Á. (2005). La electrocoagulación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista De Investigación*, 2(1).
- Arango, Á., Garcés, L. F., & Restrepo, A. P. (2012). La electrocoagulación: Retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Revista Lasallista De Investigación*, 1(2).
- Arévalo, J., Moreno, B., Pérez, J., & Gómez, M. (2009). Applicability of the sludge biotic index (SBI) for MBR activated sludge control. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 784-789.
- Aslam, M., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., & Kim, J. (2017). Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 307(1), 897-913.

- aus der Beek, T., Weber, F., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., et al. (2016). Pharmaceuticals in the environment - Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823-835.
- Azzouz, A., & Ballesteros, E. (2014). Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1360, 248-257.
- Bani-Melhem, K., & Elektorowicz, M. (2010). Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction. *Environmental Science and Technology*, 44(9), 3298-3304.
- Bani-Melhem, K., & Elektorowicz, M. (2011). Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. *Journal of Membrane Science*, 379(1-2), 434-439.
- Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O. T., & Sozbir, M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 117-125.
- Ben-Sasson, M., Zidon, Y., Calvo, R., & Adin, A. (2013). Enhanced removal of natural organic matter by hybrid process of electrocoagulation and dead-end microfiltration. *Chemical Engineering Journal*, 232, 338-345.
- Bernabeu, A., Vercher, R., Santos-Juanes, L., Simón, P., Lardín, C., Martínez, M., et al. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 235-240.
- Bo, L., Urase, T., & Wang, X. (2009). Biodegradation of trace pharmaceutical substances in wastewater by a membrane bioreactor. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(2), 236-240.
- Bolong, N., Ismail, A., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.

- Borea, L., Naddeo, V., & Belgiorno, V. (2017). Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 321-333.
- Bratkowska, D., Marcé, R., Cormack, P., Borrull, F., & Fontanals, N. (2011). Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 135-142.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. an updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Bueno, M. M., Gomez, M., Herrera, S., Hernando, M., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267-273.
- Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M., Scherzer, A., Tramberend, S., et al. (2016). Water futures and solution-fast track initiative. *IIASA Working Paper*. IIASA, Laxenburg, Austria: WP-16-006.
- Buser, H., Poiger, T., & Müller, M. D. (1998). Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*, 32(22), 3449-3456.
- Canal, I. G., Relloso, I. M., Medina, J. R., & Miguel, M. B. (2018). Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios. *Tecnoaqua*, 29.
- Canela, M., Jardim, W., Sodré, F., & Grassi, M. (2014). *Caf eina em águas de abastecimento público no Brasil*. Instituto Nacional De Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas–INCTAA, Editora Cubo, São Carlos, 96p.
- Ca izares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martinez, F., & Rodrigo, M. (2005a). Electrodisolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), 4178-4185.

- Cañizares, P., Martínez, F., Carmona, M., Lobato, J., & Rodrigo, M. (2005b). Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *44*(22), 8171-8177.
- Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2007a). Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*(19), 6189-6195.
- Cañizares, P., Martínez, F., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2007b). Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, *145*(1-2), 233-240.
- Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2009). The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(1), 158-164.
- Cañizares, P., Rodrigo, M., Sáez, C., Lacasa, E., De Lucas, A., Pérez, A., et al. (2010). Procesos electroquímicos: Electrocoagulación y electrooxidación. *Tecnologías de Tratamiento de Aguas para su Reutilización Programa Consolider Tragua*, 129-152.
- Carmona, E., Andreu, V., & Picó, Y. (2014). Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in turia river basin: From waste to drinking water. *Science of the Total Environment*, *484*, 53-63.
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., & Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, *110*, 132-143.
- Čelić, M., Gros, M., Farré, M., Barceló, D., & Petrović, M. (2018). Pharmaceuticals as chemical markers of wastewater contamination in the vulnerable area of the Ebro Delta (Spain). *Science of the Total Environment*, *652*, 952-963.
- Chellam, S., & Sari, M. A. (2016). Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *Journal of Hazardous Materials*, *304*, 490-501.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, *38*(1), 11-41.

- Chen, J., Huang, X., & Lee, D. (2008). Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 43(4), 451-456.
- Cho, J., Song, K., & Ahn, K. (2005). The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: Unstirred batch cell test. *Desalination*, 183(1-3), 425-429.
- Choi, K. Y., & Dempsey, B. A. (2004). In-line coagulation with low-pressure membrane filtration. *Water Research*, 38(19), 4271-4281.
- Cuevas, S. M. (2015). *Eliminación De Micro-Contaminantes Mediante Combinación De Sistemas De Membrana (Nanofiltración) y Procesos Avanzados De Oxidación*. Tesis doctoral. Universidad de Almería, España.
- De, A., Bose, R., Kumar, A., & Mozumdar, S. (2014). *Targeted delivery of pesticides using biodegradable polymeric nanoparticles*. Springer.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442-448.
- Delgado, S. (2015). *Biorreactores de membranas*. Apuntes de clase. Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua. Universidad de Alicante, España.
- Directiva 2000/60/CE. *Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas*. Diario Oficial de la Unión Europea, 327.
- Directiva 2008/105/CE. *Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE*. Diario Oficial de la Unión Europea, 348.
- Directiva 2013/39/UE. *Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas*. Diario Oficial de la Unión Europea, 226.

- Domínguez, L. (2010). *Análisis del Ensuciamiento de Membranas en Biorreactores de Membranas Sumergidas Escala Piloto*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. t., & Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350-356.
- Dvořák, L., Gómez, M., Dvořáková, M., Růžicková, I., & Wanner, J. (2011). The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production. *Bioresource Technology*, 102(13), 6870-6875.
- El limonar (2018). *Periodos de recolección*. Recuperado de <http://www.el-limonar.com/productor-citricos/productos/recoleccion.html>.
- Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., de Luna, M. D. G., & Belgiorno, V. (2017). Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10.
- EPSAR (Entidad Publica de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana). (2016). Recuperado de <http://www.epsar.gva.es/sanejament/instalaciones/edar.aspx?id=4>
- ESAMUR (Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia). (2016). Recuperado de <http://www.esamur.com/mapa-de-edar>.
- Fan, H., Li, J., Zhang, L., & Feng, L. (2014). Contribution of sludge adsorption and biodegradation to the removal of five pharmaceuticals in a submerged membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 88, 101-107.
- Flemming, H., & Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-part I: Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology*, 43(6), 1.
- Frolund, B., Palmgren, R., Keiding, K., & Nielsen, P. H. (1996). Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research*, 30(8), 1749-1758.
- Fundación Centro Canario del Agua. (2003). *Introducción a los biorreactores de membranas*. Centro Canario del Agua.

- García-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.
- Geng, Z., & Hall, E. R. (2007). A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes. *Water Research*, 41(19), 4329-4338.
- Giwa, A., & Hasan, S. (2015). Theoretical investigation of the influence of operating conditions on the treatment performance of an electrically-induced membrane bioreactor. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 72-82.
- Gómez, M. J., Bueno, M. M., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., & Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the mediterranean coast. *Chemosphere*, 66(6), 993-1002.
- González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., & Cela, R. (2011). Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). *Water Research*, 45(20), 6770-6780.
- Gu, Z., Liao, Z., Schulz, M., Davis, J. R., Baygents, J. C., & Farrell, J. (2009). Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(6), 3112-3117.
- Guigui, C., Rouch, J., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., & Aptel, P. (2002). Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. *Desalination*, 147(1-3), 95-100.
- Günder, B. (2000). *The membrane-coupled activated sludge process in municipal wastewater treatment* CRC Press.
- GV. Soluciones. (2014). *Módulos de membranas planas*. Recuperado de <http://gvsoluciones.com/productos/membranasdeultrafiltracion.pdf>.
- H. Jones, O., Voulvoulis, N., & Lester, J. (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(4), 401-427.

- Hai, F. I., Tessmer, K., Nguyen, L. N., Kang, J., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *Journal of Membrane Science*, 383(1-2), 144-151.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., et al. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1-21.
- Hasan, S. (2011). *Design and performance of a pilot submerged membrane electrobioreactor for wastewater treatment*. Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, Concordia University, Montreal, Quebec.
- Hasan, S. W., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2012). Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). *Bioresource Technology*, 120, 199-205.
- Hasan, S. W., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2014). Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. *Chemosphere*, 97, 71-77.
- Helmer, R., Hespanhol, I., & World Health Organization. (1997). *Water pollution control: A guide to the use of water quality management principles*. WHO/UNEP, London.
- Higgins, M. J., & Novak, J. T. (1997). Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation. *Journal of Environmental Engineering*, 123(5), 479-485.
- Ho, K. C., Teow, Y. H., Ang, W. L., & Mohammad, A. W. (2017). An overview of electrically-enhanced membrane bioreactor (EMBR) for fouling suppression. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 10(3), 128-138. doi:10.25103/jestr.103.18
- Hocaoglu, S. M., & Orhon, D. (2010). Fate of proteins and carbohydrates in membrane bioreactor operated at high sludge age. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(9), 1101-1108.
- Holman, J., & Warehem, D. (2000). ORP as a monitoring tool in a low dissolved oxygen wastewater treatment process. *Journal of Environmental Engineering*, 129(1), 52-58.

- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., & Mitchell, C. A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2-3), 233-248.
- Hosseinzadeh, M., Bidhendi, G. N., Torabian, A., Mehrdadi, N., & Pourabdullah, M. (2015). A new flat sheet membrane bioreactor hybrid system for advanced treatment of effluent, reverse osmosis pretreatment and fouling mitigation. *Bioresource Technology*, 192, 177-184.
- Hu, B., Qi, R., & Yang, M. (2013). Systematic analysis of microfauna indicator values for treatment performance in a full-scale municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Sciences*, 25(7), 1379-1385.
- Hu, C., Lo, S., & Kuan, W. (2003). Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Research*, 37(18), 4513-4523.
- Hua, L., Huang, C., Su, Y., & Chen, P. (2015). Effects of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 495, 29-36.
- IBAMA. (2017). *Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do decreto 4.074/2002*. Recuperado de <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2016/grafico-consumo-agrotoxicos-2000-2016.pdf>.
- Ibeid, S., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2013). Novel electrokinetic approach reduces membrane fouling. *Water Research*, 47(16), 6358-6366.
- Ibeid, S., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2017). Impact of electrocoagulation of soluble microbial products on membrane fouling at different volatile suspended solids concentrations. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 38(4), 385-393.
- Iglesias, R., Ortega, E., & Martínez, A. (2014). *Guía técnica para la implantación de biorreactores de membrana*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Ministerio de Fomento, España.

- Jenkins, D., Richard, M. G., & Daigger, G. T. (2003). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems*. Crc Press.
- Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., et al. (2015). Supported TiO<sub>2</sub> solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(1), 149-157.
- Juang, Y., Adav, S. S., Lee, D., & Lai, J. (2010). Influence of internal biofilm growth on residual permeability loss in aerobic granular membrane bioreactors. *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1267-1273.
- Judd, S. (2006). *The status of membrane bioreactor technology*. Elsevier Ltd.
- Judd, S. (2011). *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Elsevier Ltd.
- Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., & Tünay, O. (2012). Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: A critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 2-45.
- Kimura, K., Hara, H., & Watanabe, Y. (2005). Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, 178(1-3), 135-140.
- Kimura, K., Maeda, T., Yamamura, H., & Watanabe, Y. (2008). Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 356-362.
- Kobyas, M., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3), 163-178.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., & McArdell, C. S. (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental Science & Technology*, 46(3), 1536-1545.
- Krzeminski, P., Leverette, L., Malamis, S., & Katsou, E. (2017). Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel

- configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science*, 527, 207-227.
- Lapidou, C. S., & Rittmann, B. E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, 36(11), 2711-2720.
- Le-Clech, P., Jefferson, B., & Judd, S. (2003). Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 218(1-2), 117-129.
- Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, T. A. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2), 17-53.
- Lee, J., Kim, J., Kang, I., Cho, M., Park, P., & Lee, C. (2001). Potential and limitations of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, 43(11), 59-66.
- Letterman, R. D., & American Water Works Association. (1999). *Water quality and treatment*. McGraw-Hill.
- Leyva-Díaz, J., Calderón, K., Rodríguez, F., González-López, J., Hontoria, E., & Poyatos, J. (2013). Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal. *Biochemical Engineering Journal*, 77, 28-40.
- Li, C., Cabassud, C., Reboul, B., & Guigui, C. (2015). Effects of pharmaceutical micropollutants on the membrane fouling of a submerged MBR treating municipal wastewater: Case of continuous pollution by carbamazepine. *Water Research*, 69, 183-194.
- Liao, C., & Kannan, K. (2014). Concentrations and composition profiles of parabens in currency bills and paper products including sanitary wipes. *Science of the Total Environment*, 475, 8-15.
- Liao, C., Lee, S., Moon, H., Yamashita, N., & Kannan, K. (2013). Parabens in sediment and sewage sludge from the united states, japan, and korea: Spatial distribution and temporal trends. *Environmental Science & Technology*, 47(19), 10895-10902.

- Liu, J., Liu, L., Gao, B., & Yang, F. (2012a). Cathode membrane fouling reduction and sludge property in membrane bioreactor integrating electrocoagulation and electrostatic repulsion. *Separation and Purification Technology*, 100, 44-50.
- Liu, L., Liu, J., Gao, B., & Yang, F. (2012b). Minute electric field reduced membrane fouling and improved performance of membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 86, 106-112.
- Liu, Y., & Fang, H. H. (2003). Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge. *Taylor & Francis*, 33(3).
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., & Randall, R. J. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *The Journal of Biological Chemistry*, 193(1), 265-275.
- Luo, J., Zhang, J., Tan, X., McDougald, D., Zhuang, G., Fane, A. G., et al. (2014a). The correlation between biofilm biopolymer composition and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Biofouling*, 30(9), 1093-1110.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., et al. (2014b). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- Ma, J., Wang, Z., He, D., Li, Y., & Wu, Z. (2015). Long-term investigation of a novel electrochemical membrane bioreactor for low-strength municipal wastewater treatment. *Water Research*, 78, 98-110.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2(5), 457-487.
- Martínez, F. (2007). *Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional*. Tesis doctoral. Universidad De Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España.
- Melgarejo, J. (2018). *Depuración y reutilización del agua residual urbana como reto de la economía circular*. Ponencia realizada en la V Jornada Hispano-brasileñas. Universidad de Alicante, España.

- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Li, Y., Xiao, J., & Zhang, X. (2006). Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 272(1-2), 161-168.
- Meng, F., Chae, S., Drews, A., Kraume, M., Shin, H., & Yang, F. (2009a). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, 43(6), 1489-1512.
- Meng, F., Drews, A., Mehrez, R., Iversen, V., Ernst, M., Yang, F., et al. (2009b). Occurrence, source, and fate of dissolved organic matter (DOM) in a pilot-scale membrane bioreactor. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 8821-8826.
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H., & Chae, S. (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research*, 114(1), 151-180.
- Metcalf & Eddy, Burton, F. L., Stensel, H. D., & Tchobanoglous, G. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. McGraw Hill.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1991). *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill, New York, USA.
- Miao, X., Yang, J., & Metcalfe, C. D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7469-7475.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- Moreno, C. (2018). *Laboratorio del ciclo integral del agua de AMAEM (Aguas Municipalizadas de Alicante Empresa Mixta)*.
- Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M. D. P., & Ayedi, H. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 124-135.
- Moya-Llamas, M.J. (2017). *Tecnologías electroquímicas en el tratamiento de aguas: Electrocoagulación*. Apuntes de clase. Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua. Universidad de Alicante, España.

- Narbona Valle, E. M., Isac Oria, L., Lebrato Martínez, J., & Martínez, Á. (2000). Bioindicadores en los reactores de fangos activados en la EDAR guadalete: Técnica para controlar su funcionamiento. *Tecnología Del Agua*, 20 (198), 28-40.
- Nielsen, P. H., Jahn, A., & Palmgren, R. (1997). Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Water Science and Technology*, 36(1), 11-19.
- Norman. (2016). *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*. Recuperado de <https://www.normandata.eu>.
- Paniagua, E. R. (2015). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en agua por métodos físicos y químicos*. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura, España.
- Parada-Albarracín, J., Marin, E., Pérez, J., Moreno, B., & Gómez, M. (2012). Evolution of filamentous bacteria during urban wastewater treatment by MBR. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(6), 863-872.
- Parada-Albarracín, J., Pérez, J., & Gómez, M. (2017). Bioindicator value of flagellates in urban wastewater treatment using membrane bioreactors. *Water Research*, 122, 526-535.
- Perez-Uz, B., Arregui, L., Calvo, P., Salvado, H., Fernandez, N., Rodríguez, E., et al. (2010). Assessment of plausible bioindicators for plant performance in advanced wastewater treatment systems. *Water Research*, 44(17), 5059-5069.
- Peterson, G. L. (1977). A simplification of the protein assay method of lowry et al. which is more generally applicable. *Analytical Biochemistry*, 83(2), 346-356.
- Picard, T., Cathalifaud-Feuillade, G., Mazet, M., & Vandensteendam, C. (2000). Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1), 77-80.
- por el Agua, A. (2008). *Manual de depuración de aguas residuales urbanas*. Centa, Secretariado de Alianza por el Agua, Ecología y Desarrollo, 264.
- Prats, D. (2015). *Técnicas de Membranas para el tratamiento de aguas*. Apuntes de clase. Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías de Agua. Universidad de Alicante, España.

- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D. (2009a). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831-841.
- Radjenović, J., Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2009b). Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393(6-7), 1685-1695.
- Ramalho, R. S. (1990). *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté.
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4614-4648.
- Rodríguez, E. D. V. (2018). *Eliminación de Microcontaminantes Orgánicos Presentes en Aguas Residuales Urbanas Mediante MBR Combinado con Oxidación Avanzada y con Filtración por Membranas*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España.
- Rogers, H. R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 185(1-3), 3-26.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., Te Poele, S., Wintgens, T., & Laabs, C. (2005). The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different european research groups. *Journal of Membrane Science*, 263(1-2), 113-126.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., et al. (2006). Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 40(4), 710-720.
- Salazar, V. F. P., Rodríguez, B. J., Silva, T. B. P., & Pedrero, G. V. M. (2003). Control del crecimiento de microorganismos filamentosos en una planta de tratamiento de aguas residuales industriales. *Revista Internacional De Contaminación Ambiental*, 19(1), 47-53.
- Santos, A., Ma, W., & Judd, S. J. (2011). Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. *Desalination*, 273(1), 148-154.

- Sasson, M. B., & Adin, A. (2010). Fouling mechanisms and energy appraisal in microfiltration pretreated by aluminum-based electroflocculation. *Journal of Membrane Science*, 352(1-2), 86-94.
- Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., & Zahoor, A. (2013). Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management*, 130, 1-13.
- Satyawali, Y., & Balakrishnan, M. (2009). Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. *Water Research*, 43(6), 1577-1588.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15.
- Sheng, G., Yu, H., & Li, X. (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, 28(6), 882-894.
- Shi, Y., Huang, J., Zeng, G., Gu, Y., Chen, Y., Hu, Y., et al. (2017). Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview. *Chemosphere*, 180, 396-411.
- Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). *Electrochemical water treatment methods*, 1st ed., Elsevier.
- Soni, M., Carabin, I., & Burdock, G. (2005). Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*, 43(7), 985-1015.
- Stamatelatou, K., Frouda, C., Fountoulakis, M., Drillia, P., Kornaros, M., & Lyberatos, G. (2003). Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: The example of carbamazepine. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(4), 131-137.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*, 45(8), 2439-2451.
- Tadkaew, N., Sivakumar, M., Khan, S. J., McDonald, J. A., & Nghiem, L. D. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(5), 1494-1500.

- Tafti, A. D., Seyyed Mirzaii, S. M., Andalibi, M. R., & Vossoughi, M. (2015). Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 152, 7-13.
- Tang, L., Zeng, G., Shen, G., Li, Y., Zhang, Y., & Huang, D. (2008). Rapid detection of picloram in agricultural field samples using a disposable immunomembrane-based electrochemical sensor. *Environmental Science & Technology*, 42(4), 1207-1212.
- Teerlink, J., Hering, A. S., Higgins, C. P., & Drewes, J. E. (2012). Variability of trace organic chemical concentrations in raw wastewater at three distinct sewershed scales. *Water Research*, 46(10), 3261-3271.
- Timmes, T. C., Kim, H., & Dempsey, B. A. (2009). Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: Bench-scale applications for military water purification systems. *Desalination*, 249(3), 895-901.
- Trapote, A. (2013). *Depuración y regeneración de aguas residuales urbanas*. Universidad de Alicante, España.
- Trinh, T., Van Den Akker, B., Stuetz, R. M., Coleman, H., Le-Clech, P., & Khan, S. (2012). Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, 66(9), 1856-1863.
- Un, U. T., Kandemir, A., Erginel, N., & Ocal, S. E. (2014). Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 146, 245-250.
- United Nations (2017). *World Population Prospects: The 2017 Revision*. World Population 2017 Wallchart. Department of Economic and Social Affairs, Population Division. ST/ESA/SER.A/398.
- Urkiaga, A., Iturbe, D., Etxebarria, J., & Agirre, E. (2015). Study of the influence of different variables on membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3568-3575.
- Vázquez, C. M. L., Méndez, G. B., García, H. A., & Carrillo, F. J. C. (2017). Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño. *Water Intelligence Online*, 16, 9781780409146.

- Wei, V., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2012). Electrically enhanced MBR system for total nutrient removal in remote northern applications. *Water Science and Technology*, 65(4), 737-742.
- Wijekoon, K. C., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., et al. (2013). The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource Technology*, 144, 247-254.
- Wilf, M. (2010). *Membrane technology for wastewater reclamation*. Balaban, Hopkinton, MA.
- Wingender, J., Neu, T. R., & Flemming, H. (1999). What are bacterial extracellular polymeric substances? *Microbial extracellular polymeric substances* (pp. 1-19) Springer.
- Wu, J., Chen, F., Huang, X., Geng, W., & Wen, X. (2006). Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 197(1-3), 124-136.
- WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas) (2017). *Informe mundial de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado*. In UNESCO (Ed.), París.
- WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos) /ONU-Agua. (2018). *Informe mundial de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua*. In UNESCO (Ed.), París.
- Yamamoto, H., Watanabe, M., Katsuki, S., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., et al. (2007). Preliminary ecological risk assessment of butylparaben and benzylparaben -2. fate and partitioning in aquatic environments. *Environmental Sciences: An International Journal of Environmental Physiology and Toxicology*, 14 Suppl, 97-105.
- Yehya, T., Favier, L., Kadmi, Y., Audonnet, F., Fayad, N., Gavrilesco, M., et al. (2015). Removal of carbamazepine by electrocoagulation: Investigation of some key operational parameters. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 14(3).

- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., & Chaïnet, E. (2006). Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 73-78.
- Zhao, J., Ying, G., Liu, Y., Chen, F., Yang, J., & Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the pearl river system, south china: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 215-222.
- Zheng, W., Wen, X., Zhang, B., & Qiu, Y. (2019). Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 646, 1293-1303.
- Zhou, Z., Meng, F., He, X., Chae, S., An, Y., & Jia, X. (2015). Metaproteomic analysis of biocake proteins to understand membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Environmental Science & Technology*, 49(2), 1068-1077.
- Zhu, X., & Elimelech, M. (1995). Fouling of reverse osmosis membranes by aluminum oxide colloids. *Journal of Environmental Engineering*, 121(12), 884-892.



## Lista de acrónimos

**A** Área

**ABIHPEC** Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

**AMAEM** Aguas Municipalizadas de Alicante Empresa Mixta

**C** Concentración

**CA** Corriente alterna

**CC** Corriente continua

**CEs** Contaminantes emergentes

**Cm** Carga másica

**c<sub>oA</sub>** Concentración de oxígeno en el aire

**d** Distancia entre los electrodos

**DBO<sub>5</sub>** Demanda bioquímica de oxígeno

**DC** Densidad de corriente

**DMA** Directiva Marco del Agua

**DQO** Demanda química de oxígeno

**E** Consumo de energía

**EC** Electrocoagulación

**EDAR** Estación Depuradora de Aguas Residuales

**EMBR** Electro-Biorreactor de Membrana

**EPS** Sustancias poliméricas extracelulares

**EPSAR** Entidad Publica de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana

**ESAMUR** Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia

**F** Constante de Faraday

**F/M** *Food to Microorganisms*

**GC-MS** Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

**I** Intensidad de corriente

**IBAMA** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

**IVF** Índice volumétrico del fango

**J** Flujo

**K** Permeabilidad

**k<sub>a</sub>** Constante de descomposición endógena

**K<sub>s</sub>** Constante de saturación

**LOD** Límite de detección

**Log K<sub>ow</sub>** Coeficiente de hidrofobicidad

**LOQ** Límite de cuantificación

**m** Masa

**M** Peso molecular

**MBR** Biorreactor de membrana

**MCs** Microcontaminantes

**MF** Microfiltración

**MFH** Membrana fibra hueca

**MLSS** Sólidos en suspensión en el licor mezcla

**MLVSS** Sólidos en suspensión volátiles en el licor mezcla

**MP** Membrana de placa plana

**MT** Membrana tubular

**NCA** Normas de calidad ambiental

**nd** No detectado

**NF** Nanofiltración

**NT** Nitrógeno total

**OD** Oxígeno disuelto

**OI** Ósmosis inversa

**ORP** Potencial de oxidación-reducción

- OUR** Velocidad de consumo de oxígeno
- P** Presión
- PE** Polietileno
- PES** Politietilsulfona
- PP** Polipropileno
- PT** Fósforo total
- PTM** Presión transmembrana
- PVDF** Polivinilideno fluoruro
- PVP** Polivinil pirrolidona
- Q** Caudal
- R** Recuperación
- rp** Coeficientes de Pearson
- SADm** Demanda específica de aireación de las membranas
- SMP** Producto microbiano soluble
- SOTEx** Eficiencia de transferencia de oxígeno
- SOUR** Velocidad específica de consumo de oxígeno
- SPE** Extracción en fase sólida
- SPSS** *Statistical Package for the Social Science*
- SST** Sólidos en suspensión totales
- SSV** Sólidos en suspensión volátiles
- T** Temperatura
- t** Tiempo
- TRH** Tiempo de retención hidráulico
- U** Voltaje
- UF** Ultrafiltración
- V** Volumen

**y** Profundidad del difusor de aire

**Y<sub>H</sub>** Coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa

**z** Número de valencia

**α** Factor de corrección de los sólidos suspendidos

**β** Factor de corrección de transferencia de oxígeno

**θ<sub>C</sub>** Edad del lodo

**ρ** Densidad del aire

**σ** Conductividad

**φ** Factor de corrección de la temperatura

**Ω** Resistencia óhmica

**ΔPTM** Incremento de presión transmembrana

**μ<sub>máx</sub>** Tasa de crecimiento máxima

**ω<sub>x</sub>** Factor para la burbuja de aire

## Contribución científica

**Mendes-Predolin, L.**, Prats Rico D. (2019). Capítulo 24: Biorreactores de membrana. Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META).

Boluda Botella, N., **Mendes Predolin, L.**, Moya-Llamas, M.J., Bernal, M.A., Sánchez Sánchez, C., Prats, D., Gomis Yagues, V., Font Montesinos, R., Carratalá Gimenez, A., & Zarzo Martínez, D. (2018). Implementación de Acciones de Mejora en la Asignatura Tecnologías para el Tratamiento del Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua en “Redes de Investigación e Innovación en Docencia Universitaria. Volumen 2018. Universidad de Alicante, Instituto de Ciencias de la Educación (ICE), ISBN 978-84-697-9430-2.

M.A. Bernal-Romero del Hombre Bueno, R. González, A. Sánchez, J.M. Santos, F. Martínez, H. García, S. Oyonarte, F. Bosch, M. Company, J. Andreu, **L. Mendes-Predolin**, D. Prats. First results of project EMPORE-LIFE15 “Development of an efficient and sustainable methodology for emerging pollutants removal in WWTPS” (EMPORE-LIFE15 ENV/ES/000598). XII Congreso Internacional de Aedyr. Toledo, octubre 2018.

Boluda Botella, N., **Mendes Predolin, L.**, Moya-Llamas, M.J., Bernal, M.A., Sánchez Sánchez, C., Prats, D., Gomis Yagues, V., Font Montesinos, R., Carratalá Gimenez, A., & Zarzo Martínez, D. Red para la mejora de la calidad docente en el módulo 3 “Tecnologías para el tratamiento” impartido en el Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua (EPS-Universidad de Alicante). XVI Jornadas de Redes de Investigación en Docencia Universitaria y II Workshop Internacional de Innovación en Enseñanza Superior y TIC. Alicante, junio 2018.

**Mendes-Predolin, L.** Eliminación de contaminantes emergentes. V Jornadas Hispano-brasileñas. Universidad de Alicante, abril 2018.

**L. Mendes-Predolin**, M. Moya-Llamas, A. Trapote Jaume, D. Prats Rico. Performance of a SMEBR system for obtaining high quality effluents in wastewater treatment (Paper-ID: 45766). 10th World Congress of Chemical Engineering 2017. Barcelona, octubre de 2017.

Vásquez-Rodríguez, E.D., Moya-Llamas, M.J., Bernal-Romero del Hombre Bueno, M.A., **Mendes-Predolin, Lyvia**, Trapote-Jaume, Arturo, Prats-Rico, Daniel. Biorreactor de

Membrana Seguido de Ozonización para la Eliminación/degradación de Microcontaminantes Presentes en Aguas Residuales Urbanas. 21th International Congress on Project management and Engineering. Cádiz, julio de 2017.

J. Morales, **L. Mendes-Predolin**, A. Trapote Jaume, D. Prats Rico. Estudio de optimización energética de la tecnología de membranas (MBR) para la depuración y reutilización de aguas residuales urbanas: Aplicación de la tecnología de electrocoagulación. VI Jornada sobre membranas y biorreactores de membrana. Barcelona, junio 2017.

M Bernal Romero del Hombre Bueno, M Moya-Llamas, A Trapote Jaume, E Vásquez, **L Mendes-Predolin**, C López Ortiz, N Boluda Botella, I Sentana Gadea, P Varó Galvañ, V Cases López, D Prats Rico. Removal of emerging contaminants, organic matter and nutrients in urban wastewater by a combined system UASB+MBR. The 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. Evaluating Impacts of Innovation. Jerez de la Frontera, junio de 2016.