



Efecto de la carbamazepina y el diclofenaco sobre el comportamiento de un reactor anaerobio de lecho granular expandido (EGSB) y un reactor secuenciado por lotes (SBR)

Eva Sandrith Baquero Ramírez

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

Directora

Diana Catalina Rodríguez Loaiza, Doctor (PhD) en Ingeniería con énfasis en Ambiental

Codirector

Gustavo Antonio Peñuela Mesa, Doctor (PhD) en Química Ambiental

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería Ambiental
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

Cita	(Baquero Ramírez, 2022)
Referencia	Baquero Ramírez, E. S. (2022). <i>Efecto de la carbamazepina y el diclofenaco sobre el comportamiento de un reactor anaerobio de lecho granular expandido (EGSB) y un reactor secuenciado por lotes (SBR)</i>
Estilo APA 7 (2020)	[Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XIX.

Grupo de Investigación Diagnóstico y Control de la Contaminación.

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Diana Catalina Rodríguez Loaiza.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ovidio Baquero y Alba Ramírez, y hermanos, Sandra, Karen, Ovidio y José por su guía espiritual, su amor incondicional y sus oraciones para mí.

A mis profesores y amigos, Gustavo Peñuela, Diana Rodríguez, Julio Saldarriaga, Camilo Castro y Darío Naranjo por compartirme sus conocimientos y, cuyo compromiso y valioso tiempo ha sido primordial para que este trabajo haya sido concluido.

Al Grupo Diagnostico y Control de la Contaminación (GDCON) por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de un excelente grupo de trabajo, por las facilidades, accesibilidad y los recursos proporcionados para la ejecución del presente trabajo.

A la Universidad de Antioquia por la beca otorgada como Estudiante Instructor para estudios de posgrado.

TABLA DE CONTENIDO

OBJETIVOS	13
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos	13
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	14
1.1 Compuestos farmacéuticos	14
1.1.1 Clasificación de los compuestos farmacéuticos	14
1.1.2 Compuestos farmacéuticos más comunes en aguas residuales tratadas.....	15
1.1.3 Carbamazepina y Diclofenaco	17
1.2 Procesos y tecnologías empleadas para la remoción de productos farmacéuticos	18
1.2.1 Tratamientos fisicoquímicos	19
1.2.2 Tratamientos biológicos	20
1.2.3 Procesos avanzados de oxidación	21
2. MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1 Métodos analíticos	23
2.1.1 Análisis fisicoquímicos	24
2.1.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	24
2.1.1.2 pH	24
2.1.1.3 Alcalinidad	25
2.1.1.4 Amonio (NH ₄ ⁺).....	26
2.1.1.5 Fósforo.....	26
2.1.1.6 Oxígeno Disuelto (OD)	26
2.1.2 Análisis de biomasa.....	27
2.1.2.1 Solidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV).....	27
2.1.2.2 Índice volumétrico de lodos (IVL) y velocidad de sedimentación (V _{sed})....	27
2.1.2.3 Densidad	28
2.1.2.4 Distribución por tamaño	28
2.1.3 Análisis cromatográfico	28
2.1.3.1 Procesamiento.....	28
2.1.3.2 Preservación	29
2.1.3.3 Condiciones cromatográficas	29
2.1.4 Análisis estadístico de los datos	30

3. EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA Y DICLOFENACO SOBRE UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO GRANULAR EXPANDIDO (EGSB).....	31
3.1 Digestión anaerobia	31
3.1.1 Etapas de la digestión anaerobia	32
3.1.2 Reactores anaerobios	34
3.2 Materiales y métodos	34
3.2.1 Reactores EGSB	34
3.2.2 Caracterización del inóculo.....	35
3.2.3 Agua residual sintética	35
3.2.4 Estrategia operacional	36
3.3 Resultados y análisis	37
3.3.1 Caracterización de la biomasa.....	37
3.3.2 Arranque y estabilización: etapa I.....	40
3.3.2 Operación y rendimiento: etapa II.....	42
3.3.3 Operación y rendimiento: etapa III	44
3.3.4 Operación y rendimiento: etapa IV	45
3.3.5 Comportamiento de los EGSB en términos de eficiencia	46
3.3.6 Comportamiento de la biomasa.....	49
3.4 Conclusiones.....	57
4. EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL DICLOFENACO SOBRE UN REACTOR AEROBIO SECUENCIADO POR LOTES (SBR)	58
4.1 Sistemas de tratamiento biológico en discontinuo	58
4.2 Esquema y funcionamiento básico de un reactor secuenciado por lotes	58
4.2.1 Etapa de llenado	59
4.2.2 Etapa de reacción	59
4.2.3 Etapa de decantación.....	59
4.2.4 Etapa de vaciado.....	59
4.2.5 Etapa inactiva	60
4.3 Microbiología de los lodos activados	60
4.3.1 Microorganismos constituyentes del lodo activado	60
4.3.2 Microorganismos bioindicadores del estado de operación de los sistemas de lodos activados.....	61
4.4 Materiales y métodos	63

4.4.1 Reactor SBR.....	63
4.4.1.1 Automatización y control del reactor SBR.....	64
4.4.2 Caracterización del inóculo.....	67
4.4.3 Agua residual sintética.....	67
4.4.4 Estrategia operacional.....	67
4.5 Resultados y análisis.....	69
4.5.1 Caracterización de la biomasa.....	69
4.5.1 Arranque y optimización: etapa I.....	70
4.5.2 Operación y rendimiento del reactor SBR para las etapas II y III bajo la aplicación de cargas de DCF.....	72
4.5.3 Comportamiento de la biomasa.....	73
4.6 Conclusiones.....	74
5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	76
5.1 Análisis general del porcentaje de remoción para las variables DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.....	76
5.2 Variable respuesta remoción DQO en los reactores EGSB.....	77
5.3 Variable respuesta remoción CBZ en los reactores EGSB.....	80
5.4 Variable respuesta remoción DCF en los reactores EGSB.....	82
5.5 Análisis comparativo entre los reactores EGSB y el reactor SBR en la remoción de DCF en las etapas II y III.....	84
5.6 Conclusiones.....	85
REFERENCIAS.....	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación principal de los compuestos farmacéuticos (Liu & Wong, 2013). 14	14
Tabla 1.2 Características de los productos farmacéuticos que se identifican con mayor frecuencia en las aguas superficiales (Szymonik et al., 2017)	15
Tabla 1.3 Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de Carbamazepina y Diclofenaco (Zhang et al., 2008).....	18
Tabla 2.1 Métodos analíticos.....	23
Tabla 2.2 Gradiente en las fases móviles C y D.....	30
Tabla 3.1 Ventajas y limitaciones de los procesos anaerobios (Tomado de Gaete, 2007; Rodriguez, 2015).	31
Tabla 3.2 Dosificación de nutrientes empleada en la preparación del agua residual sintética (Molina et al., 2008 y Londoño et al., 2012).	36
Tabla 3.3 Estrategia operacional reactores EGSB.....	36
Tabla 3.4 Resultados de la caracterización del lodo anaerobio empleado como inóculo de los reactores EGSB.	37
Tabla 3.5 Clasificación del IVL.	39
Tabla 3.6 Variación de la biomasa en los reactores EGSB.	49
Tabla 4.1 Dosificación de nutrientes empleada en la preparación del agua residual sintética (APHA, 2017).....	67
Tabla 4.2 Composición de la solución de elementos traza (APHA, 2017).	67
Tabla 4.3 Estrategia operacional del reactor SBR.....	68
Tabla 4.4 Resultados de la caracterización del lodo anaerobio empleado como inóculo del reactor SBR.	69
Tabla 4.5 Variación de la biomasa en el reactor SBR.....	73
Tabla 5.1 Resumen estadístico para el análisis del porcentaje de remoción de DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.	77

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1 Método interno desarrollado en el laboratorio GDCON para la cuantificación de CBZ y DCF.....	29
Figura 3.1 Etapas de la digestión anaerobia (Rodríguez, 2015). Los números indican la población bacteriana responsable del proceso; 1) Bacterias fermentativas. 2) Bacterias acetogénicas que producen hidrógeno. 3) Bacterias homoacetogénicas. 4) Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas. 5) Arqueas metanogénicas acetoclásticas.....	33
Figura 3.2 Diagrama de los reactores EGSB utilizados en este estudio. (a) Esquema del funcionamiento del reactor EGSB (Londoño et al., 2012). (b) Reactores EGSB instalados en el laboratorio del grupo GDCON (Fuente propia).....	35
Figura 3.3 Representación gráfica de la velocidad de sedimentación, con curva velocidad de sedimentación y pendiente del tramo más recto.	38
Figura 3.4 Medición de la velocidad de sedimentación e índice volumétrico de lodos (Fuente propia).....	39
Figura 3.5 A la izquierda, distribución por tamaños. A la derecha, foto con estereoscopio para determinar el diámetro promedio (Fuente propia).....	40
Figura 3.6 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa I. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT. (c) Concentraciones de DQO.....	41
Figura 3.7 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa II. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.	44
Figura 3.8 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa III. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.	45
Figura 3.9 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa IV. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.	46
Figura 3.10 Comportamiento de los reactores EGSB en el transcurso de cada etapa. (a) Eficiencia de remoción del EGSB1. (b) Eficiencia de remoción del EGSB2. (c) Eficiencia de remoción del EGSB3. (d) Eficiencia de remoción del EGSB4. (e) Eficiencia de remoción del EG EGSB5. (f) Eficiencia de remoción del EGSB6. (g) Eficiencia de remoción del EGSB7.	48
Figura 3.11 Distribución de gránulos en la etapa I. (a) Ø Gránulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Gránulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Gránulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Gránulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Gránulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Gránulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Gránulo (mm) del EGSB7.	51
Figura 3.12 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa II. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.	53

Figura 3.13 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa III. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.	54
Figura 3.14 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa IV. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.	55
Figura 3.15 Foto granulometría Etapa I (Fuente propia).....	56
Figura 3.16 Foto granulometría Etapa II (Fuente propia).	56
Figura 3.17 Foto granulometría Etapa III (Fuente propia).....	57
Figura 3.18 Foto granulometría Etapa IV (Fuente propia).....	57
Figura 4.1 Esquema de operación de un reactor SBR (Londoño, 2014).....	58
Figura 4.2 Comportamiento de la población de los principales microorganismos involucrados en el proceso de estabilización de la materia orgánica (Romero, 2004; Londoño, 2014).....	61
Figura 4.3 Microorganismos comunes en un proceso de lodos activados (Romero, 2000; Londoño, 2014).	62
Figura 4.4 Foto del sistema SBR instalado en el laboratorio del grupo GDCON (Fuente propia).....	63
Figura 4.5 Diagrama del reactor SBR utilizado en este estudio. (a) Esquema del funcionamiento del reactor SBR. (b) Esquema de la paleta de agitación del sistema SBR (Londoño, 2014).	64
Figura 4.6 Imagen de los principales componentes del sistema de control del SBR (Londoño, 2014).....	65
Figura 4.7 Diagrama de bloques reactor SBR (Londoño, 2014).....	66
Figura 4.8 Esquema de los ciclos de operación del reactor SBR	68
Figura 4.9 Representación gráfica de la velocidad de sedimentación, con curva velocidad de sedimentación y pendiente del tramo más recto.	69
Figura 4.10 Fotos observación al microscopio de inóculo empleado (Fuente propia).....	70
Figura 4.11 Comportamiento del reactor SBR en la etapa I. (a) Variación de pH en el afluente y efluente y el OD. (b) Variación de DQO en el afluente y efluente y el porcentaje de remoción	71
Figura 4.12 Comportamiento del reactor SBR en el transcurso de cada etapa.	72

Figura 5.1 Porcentaje de remoción en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 para DQO y según la estrategia operacional para CBZ y DCF.	76
Figura 5.2 Correlación entre los porcentajes de remoción de DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.	77
Figura 5.3 Gráficos de boxplot para la remoción de DQO en los reactores EGSB	78
Figura 5.4 Porcentaje de remoción de DQO para cada etapa de los reactores EGSB.....	79
Figura 5.5 Correlación porcentajes de remoción de DQO en los reactores EGSB.	79
Figura 5.6 Gráficos de boxplot para la remoción de CBZ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7.....	80
Figura 5.7 Porcentaje de remoción de CBZ para cada etapa de los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7.....	81
Figura 5.8 Correlación porcentajes de remoción de CBZ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7.....	81
Figura 5.9 Gráficos de boxplot para la remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.....	82
Figura 5.10 Porcentaje de remoción de DCF para cada etapa de los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.	83
Figura 5.11 Correlación porcentajes de remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.....	83
Figura 5.12 Correlación porcentajes de remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6, EGSB7 y el reactor SBR	84
Figura 5.13 Porcentaje de remoción de DCF en las etapas II y III de los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6, EGSB7 y el reactor SBR.....	85

INTRODUCCIÓN

El impacto por la contaminación es una problemática creciente ya que la presencia de trazas de tóxicos en aguas residuales, naturales y potables es mayor. Se requieren desarrollar y optimizar sistemas de tratamientos eficientes que logren remover estos contaminantes y controlar los impactos que se han venido desencadenando en los ambientes naturales. Sin embargo, para la remoción de compuestos farmacéuticos, la tarea apenas comienza debido a que los mecanismos de remoción, principalmente en los sistemas biológicos, aún no son totalmente esclarecidos al igual que los efectos potenciales de la gran variedad de productos de degradación que se puedan obtener a partir de estos procesos.

Si bien en Colombia las problemáticas actuales en cuanto al tratamiento de aguas residuales están enfocadas en remover materia orgánica y nutrientes, en otros países más desarrollados el tema de los compuestos farmacéuticos en las aguas residuales, está tomando auge y la mayor parte de las investigaciones se están centrando en la remoción de los llamados contaminantes emergentes.

Por lo anterior, este trabajo de grado centra su atención en evaluar el efecto de la Carbamazepina (CBZ) y el Diclofenaco (DCF) sobre un sistema anaerobio y un sistema aerobio-anóxico como alternativas de tratamiento para la remoción de estos compuestos farmacéuticos, debido a su elevado uso por la población, para el tratamiento de enfermedades.

Cada etapa del presente estudio de investigación, fue desarrollada a través de capítulos (cinco en total), los cuales se nombran a continuación:

Capítulo 1: En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los compuestos farmacéuticos, donde se muestran algunos conceptos de estos contaminantes. Se describen los principales criterios por los cuales se seleccionaron los compuestos de trabajo y se presentan sus propiedades físico-químicas (estructura molecular, coeficiente de partición octanol/agua, constante de disociación, propiedades de sorción y solubilidad), introducción y ocurrencia en el ambiente, vías y fuentes de ingreso a los sistemas naturales. Adicionalmente, se plantea el panorama del tratamiento de las aguas residuales con presencia de compuestos farmacéuticos y se acompaña de una breve revisión bibliográfica de las tecnologías y procesos empleados en los últimos años para la remoción de estos contaminantes, contemplando las eficiencias obtenidas para los compuestos de estudio.

Capítulo 2: Se describen los métodos analíticos empleados en el desarrollo transversal del trabajo. Se presentan los parámetros usados en el tratamiento de las aguas residuales para evaluar la respuesta de funcionamiento de los sistemas biológicos y la calidad del lodo tales como alcalinidad, amonio (NH_4^+), fósforo, carbono orgánico total, Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH, sólidos, Índice Volumétrico de Lodos (IVL), densidad y producción de metano.

La determinación de los compuestos farmacéuticos se describe de manera individual y se presentan las principales condiciones del método para la determinación de los analitos. En

los capítulos 3 y 4, se describen los materiales y métodos específicos para cada tecnología biológica y de igual manera se muestra un esquema del montaje de cada uno de los sistemas.

La preparación del agua residual sintética para la experimentación se realizó empleando acetato de sodio como fuente de carbono. La composición de macronutrientes y micronutrientes se describe de acuerdo con el metabolismo aerobio o anaerobio de cada sistema biológico.

Capítulo 3: En este capítulo, se presenta la evaluación de la remoción de CBZ y DCF usando siete modelos de reactores EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) a escala piloto en diferentes etapas de operación. Estas etapas incluyeron el arranque y la variación de cargas de cada compuesto, en las cuales se consideró tanto el efecto de incluir en el afluente, altas concentraciones de DQO aportadas por la adición de acetato de sodio, como el efecto de no incluirlas, en la respuesta final de remoción del contaminante de estudio. Adicionalmente, se estudiaron algunos parámetros de caracterización del lodo como la densidad, el índice volumétrico de lodos, la distribución por tamaño y la velocidad de sedimentación para evaluar el efecto de cada compuesto sobre la biomasa granular, mediante su variación en el tiempo.

Capítulo 4: En este capítulo se evaluó el comportamiento de un sistema aerobio-anóxico tipo SBR (Sequencing Batch Reactor), en la remoción del compuesto farmacéutico DCF, a diferentes concentraciones. La experimentación se realizó dividida en tres etapas de operación que incluyeron: el arranque, la variación de cargas y los periodos intermedios de estabilización del sistema. Adicionalmente, se estudiaron algunos parámetros de caracterización del lodo como el IVL, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y la velocidad de sedimentación (V_{sed}), con el fin de evaluar el efecto de cada compuesto sobre la población microbiana que conformaba el sistema de tratamiento.

Capítulo 5: Se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos, a partir del ensayo de biodegradabilidad anaerobia. Para tal caso, se deseaba determinar si existía un efecto de los compuestos farmacéuticos (CBZ y DCF), a diferentes concentraciones sobre los grupos microbianos presentes en la biomasa granular. Esto se logró, realizando el análisis individual a cada variable respuesta: remoción de DQO, remoción de CBZ y remoción de DCF.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el comportamiento de las tecnologías biológicas anaerobia EGSB y aerobia SBR, en modelos escala piloto, para la remoción de los contaminantes emergentes, carbamazepina y diclofenaco.

Objetivos específicos

- Determinar la capacidad de biodegradabilidad anaerobia de los reactores EGSB en la remoción de carbamazepina y diclofenaco, con el fin de determinar la respuesta de la biomasa y los rangos de concentración óptimos, para llevar a cabo el proceso.
- Evaluar la eficiencia de remoción del diclofenaco empleando un reactor SBR en condiciones aerobias, bajo diferentes cargas operativas.
- Comparar los procesos anaerobios y aerobios en términos de variables explicativas, que determinen la eficiencia en la remoción de carbamazepina y diclofenaco, y las condiciones de operación óptimas.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 Compuestos farmacéuticos

Hasta la fecha se ha logrado determinar la concentración de una amplia gama de contaminantes emergentes en entornos acuáticos de todo el mundo, tal es el caso de los pesticidas, aditivos industriales, compuestos farmacéuticos, metabolitos de cafeína y nicotina, retardantes de llama, tensoactivos, hormonas, productos de cuidado personal y fragancias (Khan et al., 2020). Algunos de estos contaminantes no están regulados por las normativas de vertimientos, como las hormonas, medicamentos y los productos de cuidado personal. A pesar de que representan un riesgo para los animales y la población humana, y aunque varios compuestos farmacéuticos fueron evaluados sobre organismos acuáticos, presentando valores de toxicidad de alta preocupación, los estudios ecotoxicológicos aún son precarios para muchos compuestos farmacéuticos (Wang et al., 2020). Hasta ahora se han informado numerosos estudios sobre el destino y la toxicidad de los compuestos farmacéuticos. Los datos de seguimiento están bien establecidos para los países desarrollados, mientras que los países en desarrollo todavía están luchando por detectar, medir y gestionar la abundancia de compuestos farmacéuticos en el medio acuático (Khan et al., 2020). Por lo tanto, es necesario realizar más investigaciones sobre la prevalencia, el destino y los tratamientos de los contaminantes emergentes para desarrollar modelos de detección basados en el riesgo y un marco apropiado (Gogoi et al., 2018). Entre la amplia gama de contaminantes emergentes, los más comúnmente detectados son productos farmacéuticos como carbamazepina, ibuprofeno o diclofenaco (Stuart et al., 2012; aus der Beek et al., 2016; Riva et al., 2018).

1.1.1 Clasificación de los compuestos farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos están clasificados en un diverso grupo de compuestos orgánicos (Tabla 1.1), como antibióticos, hormonas, antiinflamatorios, antiepilépticos, reguladores de lípidos en sangre, β -bloqueantes, medios de contrastes y medicamentos citostáticos, agentes antimicrobianos, almizcles sintéticos, repelentes de insectos, conservantes, filtros de protección solar UV (Liu & Wong, 2013).

Tabla 1.1 Clasificación principal de los compuestos farmacéuticos (Liu & Wong, 2013).

GRUPO	SUBGRUPO	COMPUESTOS MAS REPRESENTATIVOS
Compuestos Farmacéuticos	Antibióticos	Claritromicina Eritromicina Sulfametoxazol

		Sulfadimetoxina Ciprofloxacina Norfloxacina Cloranfenicol
	Hormonas	Estrona (E1) Estradiol (E2) Etinilestradiol (EE2)
	Analgésicos	Diclofenaco Ibuprofeno Paracetamol Ácido acetilsalicílico
	Antiepilépticos	Carbamazepina Primidona
	Reguladores lipídicos de sangre	Clofibrato Gemfibrozilo
	β -bloqueantes	Metoprolol Propranolol
	Medios de contraste	Diatrizoato Iopromida
	Citostáticos	Ifosfamida Ciclofosfamida

1.1.2 Compuestos farmacéuticos más comunes en aguas residuales tratadas

La Tabla 1.2 presenta la lista de compuestos farmacéuticos que se identifican con mayor frecuencia en el entorno acuático y la descripción de aplicaciones como sustancias médicas. Debido al alto número de compuestos farmacéuticos que pertenecen al grupo de β -bloqueantes, medicamentos inflamatorios no esteroideos, medicamentos que afectan al sistema nervioso, hormonas, reguladores de lípidos y los antibióticos, son los compuestos farmacéuticos más frecuentemente identificados en las aguas superficiales. La presencia de estas sustancias médicas puede tener efectos negativos sobre los organismos acuáticos (Nikolaou et al., 2007).

Tabla 1.2 Características de los productos farmacéuticos que se identifican con mayor frecuencia en las aguas superficiales (Szymonik et al., 2017)

GRUPO	COMPUESTO	APLICACIÓN	REFERENCIAS
β -bloqueantes	Atenolol Metoprolol Propranolol	Tratamiento de: hipertensión arterial, arritmia cardíaca, enfermedad de las arterias coronarias.	(Janiec, W. 2005) (Scheurer et al., 2010)
Medicamentos inflamatorios no esteroideos	Diclofenaco Naproxeno Ketoprofeno Ibuprofeno Ácido	Inhibidores de la actividad ciclooxigenasa (COX-1 y/o COX-2), por lo que muestran efectos	(Janiec, W. 2005) (Sumpter, JP. 2010)

	acetilsalicílico Paracetamol	antiinflamatorios, analgésicos y antipiréticos.	
Medicamentos que afectan al sistema nervioso	Carbamazepina Diazepam Fluoxetina	Efecto antiepiléptico: influye en la conductividad iónica. Derivados de las benzodiazepinas: muestran efectos ansiolíticos, antipánico y antiepilépticos. Antidepresivo: inhibe la recaptación selectiva de serotonina.	(Janiec, W. 2005) (Calza et al., 2013)
Hormonas	Estrona 17 β - estradiol Etinilestradiol	Aplicado en hiperfunción ovárica primaria, terapia hormonal sustitutiva, trastornos hormonales menopáusicos. Componentes de las píldoras anticonceptivas para los trastornos menstruales.	(Dudziak et al., 2004) (Janiec, W. 2005)
Reguladores de lípidos	Ácido clofíbrico Gemfibrozil Bezafibrato	Reducir los triglicéridos plasmáticos y las lipoproteínas de baja densidad, elevar el nivel de colesterol de las lipoproteínas de alta densidad, aplicado en la hiperlipoproteinemia.	(Janiec, W. 2005) (Rosal et al., 2010)
Antibióticos	Macrólidos: Eritromicina Claritromicina Fluoroquinolonas: Norfloxacina Ciprofloxacina Tetraciclinas: Tetraciclina Clortetraciclina Oxitetraciclina Otro: Sulfametoxazol Trimetoprima	Efecto bacteriostático frente a bacterias grampositivas y gramnegativas, clamidia, proteoza. Efecto bacteriostático hacia bacterias grampositivas por desintegración del ADN bacteriano replicante Efecto bacteriostático frente a bacterias gramnegativas y grampositivas por inhibición de la biosíntesis de proteínas a nivel de ribosoma Diversos efectos sobre bacterias grampositivas y gramnegativas inhiben el crecimiento y la división de las células bacterianas.	(Janiec, W. 2005) (Wei et al., 2014) (Xunde et al., 2014)

La presencia de CBZ y DCF es evidente para la matriz reportada en la tabla 1.2, su presencia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y en las aguas superficiales, es un indicativo de la baja eficiencia de remoción de estos compuestos. Por tanto, se evaluó la problemática ambiental de la CBZ y el DCF, en los cuerpos de agua, debido a su elevado uso por la población, en el tratamiento de enfermedades.

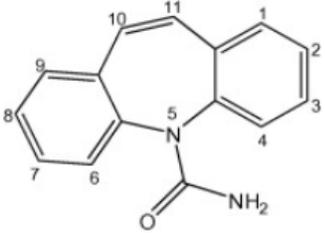
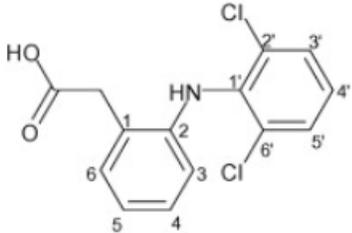
1.1.3 Carbamazepina y Diclofenaco

La CBZ (antiepiléptico) y el DCF (antiinflamatorio), son de acuerdo con Zhang et al., (2008) dos de los compuestos que persisten en los sistemas biológicos, y de los más producidos a nivel mundial (1014 y 940 toneladas/año para CBZ y DCF, respectivamente) . Tran et al. (2018) y Yang et al. (2017), encontraron que las concentraciones de CBZ y DCF en las aguas residuales municipales de todo el mundo, varían entre 10 y 10000 ng/L. En Colombia, la presencia de estos compuestos se ha reportado en ciudades como Bogotá (15 µg/L CBZ en aguas residuales (Bedoya et al., 2018)) y Cali (132 ng/L para CBZ y 184 ng/L para DCF en aguas residuales (Madera et al., 2018)). Así mismo, Botero-Coy et al. (2018) recolectaron muestras compuestas de aguas residuales de 24 horas de las PTAR que atienden a Bogotá y Medellín, correspondientes a muestras de aguas residuales afluentes y muestras de aguas residuales efluentes; en los afluentes se obtuvieron concentraciones medias en Bogotá de 0.07 µg/L y 0.40 µg/L y en Medellín 0.153 µg/L y 0.236 µg/L de CBZ y DCF respectivamente. En efluentes se obtuvieron en Bogotá 0.065 µg/L y 0.34 µg/L y en Medellín 0.14 µg/L y 0.17 µg/L de CBZ y DCF respectivamente, lo que ilustra la baja eficiencia de eliminación de las PTAR en Colombia. Además, estos últimos autores también recolectaron muestras de aguas residuales crudas del hospital de Tumaco, Nariño, evidenciando la mayor concentración de 1.39 µg/L y 3.04 µg/L para CBZ y DCF respectivamente.

Numerosos autores han demostrado que tanto el DCF como la CBZ afectan negativamente la flora y fauna de los ecosistemas acuáticos, provocando daños en órganos como el riñón, hígado y branquias, además de alteraciones en el crecimiento de peces, algas y pequeños crustáceos (Santos et al., 2010; Triebkorn et al., 2007). Por este motivo, Estados Unidos y países de la Unión Europea los han incluido en la lista de microcontaminantes prioritarios para la vigilancia y control (Barbosa et al., 2016; Peake et al., 2015). En América Latina, no existen regulaciones relacionadas con el control de microcontaminantes farmacéuticos en el medio ambiente (Bedoya et al., 2018).

Bahlmann et al. (2014) y Vieno & Sillanpaa (2014), sugirieron que las propiedades fisicoquímicas de la CBZ y el DCF (Tabla 1.2), impiden su eficiente eliminación y/o transformación, y muchas veces pasan desapercibidos en los sistemas de tratamiento; por lo tanto, el uso de nuevas tecnologías para degradar la CBZ y el DCF es difícil y desafiante para los profesionales de las ciencias ambientales, quienes diseñan y construyen sistemas de tratamiento que permitan la remoción de estos compuestos (Gros et al., 2010; Luo et al., 2014).

Tabla 1.3 Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de Carbamazepina y Diclofenaco (Zhang et al., 2008).

	CARBAMAZEPINA	DICLOFENACO
Estructura, Fórmula, CAS No. y Peso molecular	 $C_{15} H_{12} N_2 O$ 298-46-4 $236.27 \text{ g mol}^{-1}$	 $C_{14} H_{11} Cl_2 N O_2$ 15307-86-5 $296.16 \text{ g mol}^{-1}$
Uso	Analgésico antiepiléptico	Analgésico antiinflamatorio
Solubilidad en agua	17.7 mg L ⁻¹ (25 °C)	23.73 mg L ⁻¹ (25 °C)
Constante de la Ley de Henry	1.09×10 ⁻⁵ Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)	4.79×10 ⁻⁷ Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)
pKa	7 (Neutro)	4.15
Eliminación de la vida media	25-65 h	2 h
Excreción	72% de la dosis oral excretada en la orina, 28% en las heces	Excreción biliar: 65% de la dosis oral excretada en la orina
Metabolitos en la orina (% de la dosis oral)	CBZ, CBZ-epóxido, CBZ-diol, CBZ-acridan, 2-OH-CBZ, 3-OH-CBZ	DFC, 5-OH-DFC, 4'-OH-DFC, 3'-OH-DFC, 4'-5-diOH-DFC, 4'-OH-5-Cl-DFC, 3'-OH-4'-CH ₃ O-DFC
Dosis	Mantenimiento generalmente 800-1200 mg al día	75-150 mg al día

1.2 Procesos y tecnologías empleadas para la remoción de productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos presentes en las aguas residuales que se descargan en hospitales, hogares, clínicas veterinarias y de atención médica, entre otros, eventualmente terminan en PTAR. Sin embargo, muchos tratamientos que se utilizan actualmente en las PTAR no son efectivos para la eliminación completa de microcontaminantes, incluidos los productos farmacéuticos, lo que se demuestra por la presencia de varios productos farmacéuticos en aguas residuales tratadas, aguas superficiales e incluso agua potable (Kaushik & Thomas, 2019; Reis et al., 2019). Las bajas eficiencias de los procesos de tratamiento convencionales muestran la importancia de las tecnologías avanzadas para la eliminación de microcontaminantes en PTAR (Foureaux et al., 2019; Chen et al., 2020). Según Szymonik et al. (2017), los productos farmacéuticos identificados con mayor frecuencia en las aguas superficiales pertenecen a los siguientes grupos: fármacos antiinflamatorios no esteroideos,

betabloqueantes, estrógenos y reguladores de lípidos, siendo de difícil eliminación el DCF y la CBZ, ya que estas sustancias muestran baja biodegradabilidad. El DCF se biodegrada solo parcialmente (menos del 25%). Esto se debe a la baja biodegradabilidad provocada por la presencia de átomos de Cl y del grupo N-H que inhiben el crecimiento de bacterias en las aguas residuales. Aunque Zhang et al. (2008) mostró que el DCF se puede adsorber en lodos activados hasta en un 80%. Sin embargo, la tasa media de adsorción oscila entre el 21 y el 40%. El DCF también se puede eliminar mediante fotólisis (25-75%) (Ziylan et al., 2011; Salgado, 2012). La aplicación de filtros de membrana permite la eliminación de DCF en aproximadamente un 58%. La ozonización puede permitir obtener una eficiencia de remoción de hasta el 98%. La ozonización combinada con H₂O₂ permite la eliminación suficiente de DCF (Monteiro et al., 2010). Para el caso de la CBZ Szymonik et al. (2017) indicó que no se elimina fácilmente durante los procesos de tratamiento de aguas residuales, solo se puede eliminar del 6 al 10% de este fármaco. La CBZ es susceptible de biodegradación. Se clasificó como “no removible” debido a que no se observó biodegradación de CBZ a la concentración de 0,5 mg/dm³ en agua salada (Zhang et al., 2008). La cloración tampoco tiene ningún efecto sobre la concentración de CBZ en las aguas residuales. La adsorción en lodos activados combinada con fotólisis permite la eliminación de CBZ en un 29%. Los métodos más eficientes para la eliminación de la CBZ incluyen la ozonización (por encima del 90%), la adsorción en carbones activados (hasta el 90%) y la ozonización combinada con H₂O₂ (98-99%). La fotólisis es menos eficaz para eliminar la CBZ de las aguas residuales, mientras que los filtros de membrana muestran una tasa de eliminación muy baja (alrededor del 13%) (Monteiro et al., 2010).

Aunque las aguas residuales tratadas tienen concentraciones medias más bajas que las aguas residuales crudas según los estudios evaluados, ya se sabe que los productos farmacéuticos se eliminan solo parcialmente durante los tratamientos convencionales de aguas residuales (Chen et al., 2020). Por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de las aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de compuestos farmacéuticos a un bajo costo económico, energético y ambiental.

Dentro de los métodos de tratamientos planteados para la eliminación de productos farmacéuticos se pueden clasificar en tres categorías: fisicoquímicos, biológicos y avanzados (Bolong et al., 2009).

1.2.1 Tratamientos fisicoquímicos

En los tratamientos fisicoquímicos, se adicionan agentes químicos que actúan como coagulantes o floculantes con el fin de causar la desestabilización de las partículas coloidales permitiendo su agregación, seguida de la sedimentación de estos (Adams et al., 2002), o como agentes oxidantes, tal como las tecnologías de oxidación avanzada. Los agentes coagulantes más empleados incluyen aluminio, sales de hierro y polímeros. Adams et al. (2002),

estudiaron la eliminación de siete antibióticos - Carbadox, Trimethoprim y cinco clases de sulfonamidas - empleando sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Los experimentos se llevaron a cabo empleando dosis de coagulante entre 0 y 170 mg L^{-1} , sin observar eliminación significativa para ninguno de los antibióticos con las sales de aluminio o hierro. Huerta et al. (2011), estudiaron la eliminación de 35 productos farmacéuticos y hormonas empleando un proceso de coagulación/floculación seguido de un filtro de arena. Utilizaron alumbre como coagulante y poli-DAD-MAC (poli- cloruro de dialildimetil amonio) como floculante. Tan sólo en ocho de los compuestos estudiados, se obtuvo un porcentaje de eliminación superior al 50%, mientras que, para la mitad de los contaminantes evaluados, la eficacia de eliminación fue inferior al 30%.

Los procesos de adsorción son una de las técnicas más estudiadas para el tratamiento de las aguas, especialmente para la eliminación de contaminantes orgánicos. Es por ello, que estos han sido ampliamente estudiados para su aplicación en la eliminación de contaminantes emergentes. Los adsorbentes más empleados son los carbones activos: carbón activo granular o carbón activo en polvo, pues su principal ventaja es que no generan productos tóxicos y poseen una elevada capacidad de adsorción (Estevinho et al., 2007).

También se han empleado estos procesos fisicoquímicos, en la eliminación de contaminantes emergentes, donde las tecnologías de membrana (ejemplo la nanofiltración y la ósmosis inversa), han resultado eficaces para algunos de los microcontaminantes que se resisten a los métodos convencionales, ya que presentan buenas retenciones para compuestos orgánicos. En este sentido, Kimura et al. (2004), estudiaron la eliminación de once compuestos correspondientes a disruptores endocrinos y compuestos farmacéuticos mediante ósmosis inversa, empleando dos membranas, una de poliamida (XLE) y otra de acetato de celulosa (SC-300). Para esta última, tan sólo el 36% de los compuestos presentaron una retención superior al 50%, y ninguno de ellos superior al 85%; mientras que para la membrana XLE, seis de los once compuestos presentaron retenciones superiores al 75%, pero sólo uno de ellos superior al 90%.

1.2.2 Tratamientos biológicos

Son uno de los principales métodos de tratamiento de los contaminantes en medios acuosos, pero disponen de una capacidad limitada para la eliminación de contaminantes emergentes, removiendo sólo una parte de éstos y en su mayoría, compuestos polares (Petrovic et al., 2003). Las plantas de tratamiento de aguas convencionales, disponen en el tratamiento secundario de un reactor biológico, por lo que sería importante, conseguir la eliminación de contaminantes emergentes mediante estos procesos y así evitar la necesidad de nuevas etapas de tratamiento. Los sistemas biológicos llevan a cabo la degradación de la materia orgánica mediante sistemas aerobios y anaerobios (Homem & Santos, 2011).

Urase & Kikuta (2005), estudiaron la experimentación con lodos activos, en la eliminación de los siguientes contaminantes emergentes: dos estrógenos - estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) -, dos disruptores endocrinos – bisfenol A (BPA) y benzofenona (BZP) - y 10 sustancias farmacéuticas – ácido clofíbrico (CA), gemfibrozil (GFZ), ibuprofeno (IBP), fenoprofeno (FEP), ketoprofeno (KEP), naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF), indometacin (IDM), propifenazona (PPZ) y carbamazepina (CBZ) -. Realizaron experimentos en discontinuo con lodos activos procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales – Tokio – observando que tres cuartas partes de los compuestos fueron eliminados en porcentajes inferiores al 30 %.

Narumiya et al. (2013), realizaron un estudio de eliminación de productos farmacéuticos y de higiene personal, usando digestión anaerobia. De los 26 compuestos, cinco obtuvieron una eliminación superior al 80 %; en su gran mayoría - 15 de los compuestos - alcanzaron eliminaciones inferiores al 50 % e incluso tres de ellos no presentaron degradación.

1.2.3 Procesos avanzados de oxidación

En los últimos años se han realizado estudios sobre nuevas tecnologías conocidas como Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), resultando ser eficaces para la oxidación de un gran número de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. Por ejemplo, la tecnología Foto solar-Fenton resultó en >96% de eliminación de productos farmacéuticos en 45 minutos (Miralles-Cuevas et al., 2014). Alharbi et al. (2016) mostró que bajo la tecnología de ozonización la CBZ y el DCF se degradaron por completo cuando se aplicó una dosis más baja de ozono, 1,6 mg/L y 2,3 mg/L, respectivamente. Perisic et al. (2016) mostró que el DCF se degradó completamente en solución en dos minutos bajo la aplicación de UV/H₂O₂. Así mismo, bajo la aplicación de radiación se aumentó la degradación de CBZ de 80% a 100% dentro de los 10 min del tiempo de tratamiento (Wang & Wang, 2018). De forma general, se encuentran dentro de los PAOs todos aquellos procesos que producen *in situ*, la generación de especies altamente activas como los radicales libres hidroxilos. El radical libre hidroxilo es no selectivo, por lo que fácilmente ataca a un elevado grupo de compuestos químicos orgánicos, convirtiéndolos en compuestos menos complejos y perjudiciales (Parsons & Williams, 2004). La gran ventaja de estos procesos, radica en que no producen daño al ambiente (Ince & Apikyan, 2000). De los procesos avanzados de oxidación, uno de los más estudiados en la eliminación de los contaminantes emergentes es la ozonización. Debido a su alto potencial de oxidación, el tratamiento con ozono se emplea en el tratamiento de agua potable para la desinfección, consiguiendo una reducción en la formación de productos de desinfección y mayor biodegradabilidad (Broséus et al., 2009).

Aunque es posible la oxidación de los contaminantes emergentes mediante el uso de UV, esta técnica no suele proporcionar elevadas eficacias de eliminación, pudiendo mejorarse sustancialmente al acoplarla a otros procesos tales como ozonización, o en presencia de H₂O₂. Al combinar UV con ozonización se consigue un aumento de la eliminación del contenido

en Carbono Orgánico Total (COT), pasando de un 30% sólo con ozonización hasta un 85% en su combinación con UV (Rivas et al., 2012).

Otros PAOs empleados en el tratamiento de contaminantes emergentes son los procesos Fenton y foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). La oxidación Fenton consiste en el empleo del agente Fenton- peróxido de hidrógeno combinado con iones de hierro, los cuales poseen una fuerte propiedad oxidante (Gan et al., 2009). Una opción para el aumento de la eficacia de oxidación es combinarlo con radiación UV-foto-Fenton. Ambas técnicas están fuertemente influenciadas por el pH. Aunque en general, los resultados obtenidos mediante foto-Fenton son buenos, siempre y cuando se eliminé previamente la turbidez o los sólidos en suspensión, ya que evita la penetración de la radiación UV (Homem y Santos, 2011). Se han llevado a cabo varios estudios sobre la aplicabilidad de estas dos técnicas a diferentes clases de antibióticos: β -lactamas, imidazoles, lincosamidas, quinolonas, sulfonamidas y tetraciclinas, donde la degradación con el agente Fenton consigue resultados notables, con una media de degradación superior al 53%, una eliminación de demanda química de oxígeno (DQO) >44% y la eliminación de COT >20 %, mientras que en el caso de degradación con foto-Fenton la eficacia de degradación es por lo general >74% y eliminaciones de DQO y COT >56 % y 50% respectivamente (Homem & Santos, 2011).

Jankunaite et al. (2017), examinaron la degradación de los compuestos farmacéuticos diclofenaco, ketoprofeno y carbamazepina en un sistema de tratamiento de oxidación avanzada en batch a escala de laboratorio, combinado plasma no térmico y fotocátalisis UV. Los factores clave que afectan la descomposición de contaminantes se estudiaron en un reactor de plasma de descarga de barrera dieléctrica. Esto fue seguido por la evaluación comparativa de varios procesos avanzados de oxidación (O_3 ; UV + O_3 ; TiO_2 + O_3 ; TiO_2 + UV + O_3) en un reactor de fotocátalisis UV. La eficacia general del proceso de tratamiento se estableció de acuerdo con la eficiencia de descomposición del compuesto individual determinado por cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta (HPLC/UV), eliminación de carbono orgánico total, consumo de energía y prueba de toxicidad aguda con *Chironomus sp. Larvae*. Dependiendo del compuesto farmacéutico y del sistema de oxidación, se alcanzó la descomposición completa del compuesto objetivo en 3-6 min. La eliminación de COT varió entre 25 y 100%, con un consumo de energía que varía entre 3.1 y 10.6 MJ/g TiO_2 + UV + O_3 mostró ligeramente mayor toxicidad de agua tratada en comparación con TiO_2 + O_3 (22-50% vs 17-33% tasa de mortalidad de *Chironomus sp. Larvae*). Jankunaite et al. (2017), también comprobaron que TiO_2 + O_3 y TiO_2 + O_3 + UV fueron eficientes para la descomposición de los productos farmacéuticos en agua, siempre que la duración del tratamiento es suficiente para mineralizar completamente sustancias orgánicas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS**2.1 Métodos analíticos**

Los ensayos se realizaron en el laboratorio del Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON), acreditado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) para realizar varios análisis en aguas residuales, bajo los lineamientos de la norma NTC-ISO/IEC 17025 mediante la Resolución N° 0621 del 25 de junio de 2019.

Los análisis fisicoquímicos se basaron en la determinación de los parámetros: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Nitrógeno Amoniacal (NH_4^+), Fósforo Total, Alcalinidad Parcial (AP), Alcalinidad Total (AT), Alcalinidad Intermedia (AI), pH y Oxígeno Disuelto (OD), siguiendo los protocolos establecidos en el Standard Methods (APHA, 2017).

Los análisis de biomasa se evaluaron a partir de los siguientes parámetros: Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), de acuerdo con los protocolos establecidos en el Standard Methods (APHA, 2017), el Índice Volumétrico de Lodos (IVL), tamaño de partícula y la densidad húmeda en masa de los gránulos usando Reactivo Blue Dextran se evaluaron de acuerdo con los protocolos definidos por Molina et al. (2008) y Rodriguez et al. (2017). Las muestras para determinar SST y SSV fueron recolectadas en diferentes niveles a lo largo del reactor para determinar los respectivos perfiles de concentración de lodo. Estas medidas se realizaron en cada fase del experimento.

Por último, la Carbamazepina (CBZ) y el Diclofenaco (DCF) se determinaron utilizando un cromatógrafo líquido con sistema Acquity UPLC (Waters Corporation), acoplado a un espectrómetro de masas Xevo TQD (triple cuadrupolo) equipado con una fuente de ionización por electropulverización.

El detalle de la frecuencia de recolección, cantidad y preservación de las muestras se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Métodos analíticos

ANÁLISIS		FRECUENCIA DE RECOLECCIÓN	PARÁMETRO	TOMA DE MUESTRA	FRASCO	PRESERVACIÓN QUÍMICA	CANTIDAD DE MUESTRA
Fisicoquímicos	Variable respuesta	2 veces/semana	DQO	Afluyente/Efluente c/reactor	Frasco ámbar	H ₂ SO ₄	100 mL
	Parámetro de seguimiento	5 veces/semana	pH			Lectura inmediata	
	Parámetro de seguimiento	5 veces/semana	Alcalinidad	Efluente c/reactor		Lectura inmediata	
	Variable respuesta	1 vez/semana	Amonio	Afluyente c/reactor		H ₂ SO ₄	
	Variable respuesta	1 vez/semana	Fósforo	Afluyente c/reactor		H ₂ SO ₄	

	Parámetro de seguimiento	5 veces/semana	OD	Efluente c/reactor		Lectura inmediata	
Biomasa	Variable respuesta	Inicio y final de cada etapa	SST	C/Reactor	Frasco ámbar	Lectura inmediata	100 mL
			SSV				
			IVL				
			VSed				
			Densidad				
			Distribución por tamaños				
Cromatográfico	Variable respuesta	1 vez/semana	CBZ-DCF	Afluente/Efluente c/reactor	Vial ámbar	Refrigeración	10 mL

2.1.1 Análisis fisicoquímicos

2.1.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO se usa para medir el oxígeno equivalente a la materia orgánica oxidable químicamente mediante un agente químico oxidante fuerte, por lo general dicromato de potasio, en un medio ácido y a alta temperatura. Para la oxidación de ciertos compuestos orgánicos resistentes se requiere la ayuda de un catalizador como el sulfato de plata. Los cloruros que son una interferencia, son eliminados agregando sulfato de mercurio para formar $HgCl_2$ y prevenir el consumo de dicromato por el ión cloruro (Romero, 2004).

La determinación del analito se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 5220 D. “Closed Reflux, Colorimetric Method” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017). Los principales equipos empleados en el desarrollo de la metodología analítica fueron un Espectrofotómetro UV/VIS Evolution 300 y un Termoreactor HACH DRB 200.

2.1.1.2 pH

El pH es la medida de la concentración del ion hidrógeno en el agua, expresada como el logaritmo negativo de la concentración molar del ion hidrógeno. Aguas residuales en concentración adversa del ion hidrógeno son difíciles de tratar biológicamente, alteran la biota de las fuentes receptoras y eventualmente son fatales para los microorganismos. El valor de pH adecuado para diferentes procesos de tratamiento y para la existencia de la mayoría de la vida biológica puede ser muy restrictivo y crítico, pero generalmente es de 6.5 a 8.5 (Romero, 2004).

En los tratamientos anaerobios, el control del pH juega un papel clave para los diferentes grupos de microorganismos involucrados en el proceso, los cuales mantienen una actividad adecuada en un rango de pH de 6.8 a 7.5 (Rajeshwari et al., 2000; Molina, 2007). Se ha reportado la influencia del pH en la forma como se pueden encontrar los AGV en los procesos anaerobios. A pH neutros, la mayor parte de los AGV se encuentran en forma ionizada. Sin embargo, cuando disminuye el pH, los AGV se presentan parcialmente en forma no ionizada, condición que resulta más tóxica para los microorganismos (Molina, 2007).

La determinación del analito se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4500- H⁺ B. “Electrometric Method” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017). El Equipo empleado fue un pH-metro WTW pH 7110.

2.1.1.3 Alcalinidad

La alcalinidad del agua es una medida de su capacidad de neutralizar ácidos. La alcalinidad puede generarse por hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de elementos como el calcio, magnesio, sodio, potasio o de amonio, siendo la causa más común los bicarbonatos de calcio y magnesio. Su capacidad para neutralizar ácidos y prevenir cambios bruscos de pH la hace importante en el tratamiento químico de aguas residuales, en los procesos de remoción biológica de nutrientes, en la remoción de amoníaco y en tratamientos anaerobios (Romero, 2004).

Las mediciones de alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos anaeróbicos, ya que la capacidad de amortiguación del sistema debería ser suficiente para evitar la desestabilización causada por la posible acumulación de compuestos ácidos intermedios que daría lugar a una caída del pH y, por consiguiente, la muerte de los microorganismos. Por tanto, para digestores anaerobios que operen correctamente los valores de alcalinidad típica oscilan en el intervalo de 1000 - 3000 mg CaCO₃/L (Arcos, 2005).

La alcalinidad total (AT) con una valoración a un pH de 4.3 puede ser considerada como la suma de la alcalinidad aportada por el bicarbonato y los ácidos grasos volátiles (AGV) (Björnsson et al., 2001; Arcos, 2005; Molina, 2007). La alcalinidad parcial (AP), con una valoración a un pH de 5.75, corresponde al aporte del bicarbonato (Jenkins et al., 1983), mientras que la alcalinidad Intermedia (AI), definida como la diferencia entre las alcalinidades total (AT) y parcial (AP), corresponde aproximadamente al aporte de alcalinidad debida a la concentración AGV (Cajigas et al., 2005; Huiliñir et al., 2008; Martín et al., 2013).

Un parámetro adecuado para el control del proceso de digestión anaerobia es la relación entre las alcalinidades intermedia y total (AI/AT). Con el fin de evitar la acumulación de ácidos orgánicos en el sistema y su consecuente condición de inestabilidad se recomienda no superar el valor de 0.3 en dicha relación (Arcos, 2005; Molina, 2007). Sin embargo, otros autores han propuesto diferentes límites de estabilidad con diferentes soportes y condiciones experimentales con un valor de la relación AI/AT de 0.9 para mantener los AGV por debajo de 2.5 g/L en el tratamiento termófilo de lodos de aguas residuales y una relación de AI/AT 0.4 para asegurar un rendimiento estable de un reactor con una concentración de AGV por debajo de 2.5 g/L en el tratamiento de aguas residuales de fécula de patata en condiciones mesófitas (Martín et al., 2013).

La determinación de las diferentes formas de alcalinidad, se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 2320 B. “Titration Method” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017). El equipo empleado en la determinación del analito fue un Titulador automático Titrino Plus 848.

2.1.1.4 Amonio (NH_4^+)

El nitrógeno está presente en las aguas residuales en diferentes formas de acuerdo con su estado de oxidación, las cuales son reconocidas como; nitrógeno orgánico, amonio, nitritos y nitratos. Todas estas formas pueden obtenerse bioquímicamente y componen lo que se conoce como el ciclo del nitrógeno. Se denomina Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK), la suma del nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal (Romero, 2004).

Los datos del nitrógeno son necesarios para evaluar la tratabilidad de las aguas residuales por tratamientos biológicos; un agua residual con un contenido insuficiente de nitrógeno puede requerir la adición de este para su adecuada biodescomposición (Romero, 2004).

La determinación del analito se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4500- NH_3 . F. “Phenate Method” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017). El equipo empleado para el desarrollo de la metodología analítica fue un Nanocolor Macherey 500D.

2.1.1.5 Fósforo

En el tratamiento de aguas residuales el fósforo al igual que el nitrógeno, es esencial para el crecimiento de protistas y plantas. En aguas residuales domésticas el contenido de fósforo oscila entre 6 y 20 mg/L. Las formas más usuales son los ortofosfatos, polifosfatos y fosfatos orgánicos. Los ortofosfatos, por ejemplo: PO_4^{-3} , HPO_4^- , H_2PO_4^- y H_3PO_4 , son aptos para el metabolismo biológico (Romero 2004).

La determinación del analito se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4500-P E. “Ascorbic Acid Method” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017). El equipo empleado en el desarrollo de la metodología analítica fue un Espectrofotómetro UV/VIS Evolution 300.

2.1.1.6 Oxígeno Disuelto (OD)

El OD es un gas de baja solubilidad en el agua, requerido para la vida acuática aerobia. La disponibilidad de OD es una condición de gran importancia para que se lleve a cabo el proceso de autodepuración de los cuerpos de agua. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua se hace necesario el tratamiento de las aguas residuales para su vertimiento en ríos y embalses (Romero, 2004).

El suministro de oxígeno y las concentraciones de OD en los tratamientos biológicos aerobios son aspectos de gran relevancia en el proceso de operación y evaluación del sistema biológico. En general, todo proceso aerobio requiere una concentración de OD mayor a 0.5 mg/L. La cantidad de oxígeno que se transfiere al agua residual, en un tanque de aireación en un sistema de lodos activados, debe ser suficiente para satisfacer la demanda de la masa microbial existente en el sistema de tratamiento y para mantener un residual de OD del orden de 2 mg/L. En aguas naturales, para evitar efectos perjudiciales sobre la vida acuática se recomienda emplear concentraciones mayores de 4 mg/L (Romero, 2004).

La determinación del OD se realizó por lectura directa empleando un Oxímetro HACH HQ 40d Fild Case cat No 58258-00.

2.1.2 Análisis de biomasa

2.1.2.1 Sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV).

El contenido de sólidos presentes en una muestra de lodo está conformado básicamente por material orgánico e inorgánico. Su determinación es de gran importancia en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales debido que, por ser un sistema de tratamiento secundario, su función principal es remover la DBO disuelta, por tanto, se puede aproximar el contenido de sólidos suspendidos volátiles a la masa viva (biomasa) presente en el reactor.

La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) se determinó de acuerdo con el apartado 2540 D. “Total Suspended Solids Dried at 103-105°C”, los sólidos suspendidos volátiles (SSV) con el apartado 2540 E. “Fixed and Volatile Solids at 550°C” y los (ST) con el 2540 B. “Total Suspended Solids Dried at 103-105°C” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, 2017).

2.1.2.2 Índice volumétrico de lodos (IVL) y velocidad de sedimentación (Vsed)

El IVL ha sido definido como el volumen en milímetros ocupado por 1 g de sólidos suspendidos después de 30 min de sedimentación (APHA, 2017). El IVL es una medida de la capacidad de compactación que tiene un lodo, volumen ocupado por unidad de masa. En los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales es un parámetro importante para el diseño de las unidades de sedimentación secundaria, entre menor volumen ocupe el lodo, menor será el tamaño de la unidad de sedimentación (Molina, 2007).

El ensayo de IVL se realizó de acuerdo con el apartado 2710 D. “Sludge Volume Index” de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (Molina, 2008; APHA, 2017). Se adiciona una muestra de lodo en una probeta graduada, se agita y se deja sedimentar por 30 minutos. Pasado este tiempo, se registra el volumen del lodo sedimentado.

El valor del IVL se expresa en mL/g y se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$IVL = \frac{V_{30 \text{ min}}}{SST \times V} \times FD$$

Dónde:

$V_{30\text{min}}$: volumen ocupado por el lodo pasados 30 min de sedimentación (ml).

SST: Concentración de sólidos suspendidos totales de la muestra de lodo empleada (g/L).

V: Volumen de la probeta (L)

FD: factor de dilución empleado en el ensayo.

2.1.2.3 Densidad

La densidad húmeda en masa de los gránulos usando Reactivo Blue Dextran se evaluaron de acuerdo con Molina et al. (2008) y Rodriguez et al. (2017). Este parámetro ha sido correlacionado con otras características del lodo como la velocidad de sedimentación y el índice volumétrico de lodos. Adicionalmente, brinda información sobre el grado de compactación del biosólido.

2.1.2.4 Distribución por tamaño

En los sistemas anaerobios, el proceso de granulación generalmente es evaluado por la distribución del tamaño de las partículas. En los sistemas EGSB, los gránulos de tamaño más pequeños (0.2 a 0.5 mm) hacen referencia generalmente a la parte superior del lecho de lodo, mientras que los gránulos de tamaño más grande (1.0-2.0 mm) ocupan la parte inferior del mismo (Wang et al., 2007). El procedimiento para evaluar la distribución por tamaño de los gránulos se realizó de acuerdo con el procedimiento referenciado por Molina 2007. Las muestras fueron colocadas en una caja de Petri, se realizó suavemente un lavado con agua destilada. La observación de los gránulos fue a través de un estereoscopio Boeco BST-606 y el cálculo de su tamaño aproximado se realizó empleando una hoja milimetrada.

2.1.3 Análisis cromatográfico

2.1.3.1 Procesamiento

La determinación de CBZ y DCF se realizó mediante análisis en un Cromatógrafo líquido (UPLC) acoplado a espectrometría de masas (Triple cuadrupolo) empleando un equipo ACQUITY UPLC H-Class acoplado a un espectrómetro de masas XEVO TQD, de acuerdo con el procedimiento de la EPA 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, con algunas modificaciones desarrolladas en el laboratorio GDCON (Figura 2.1).

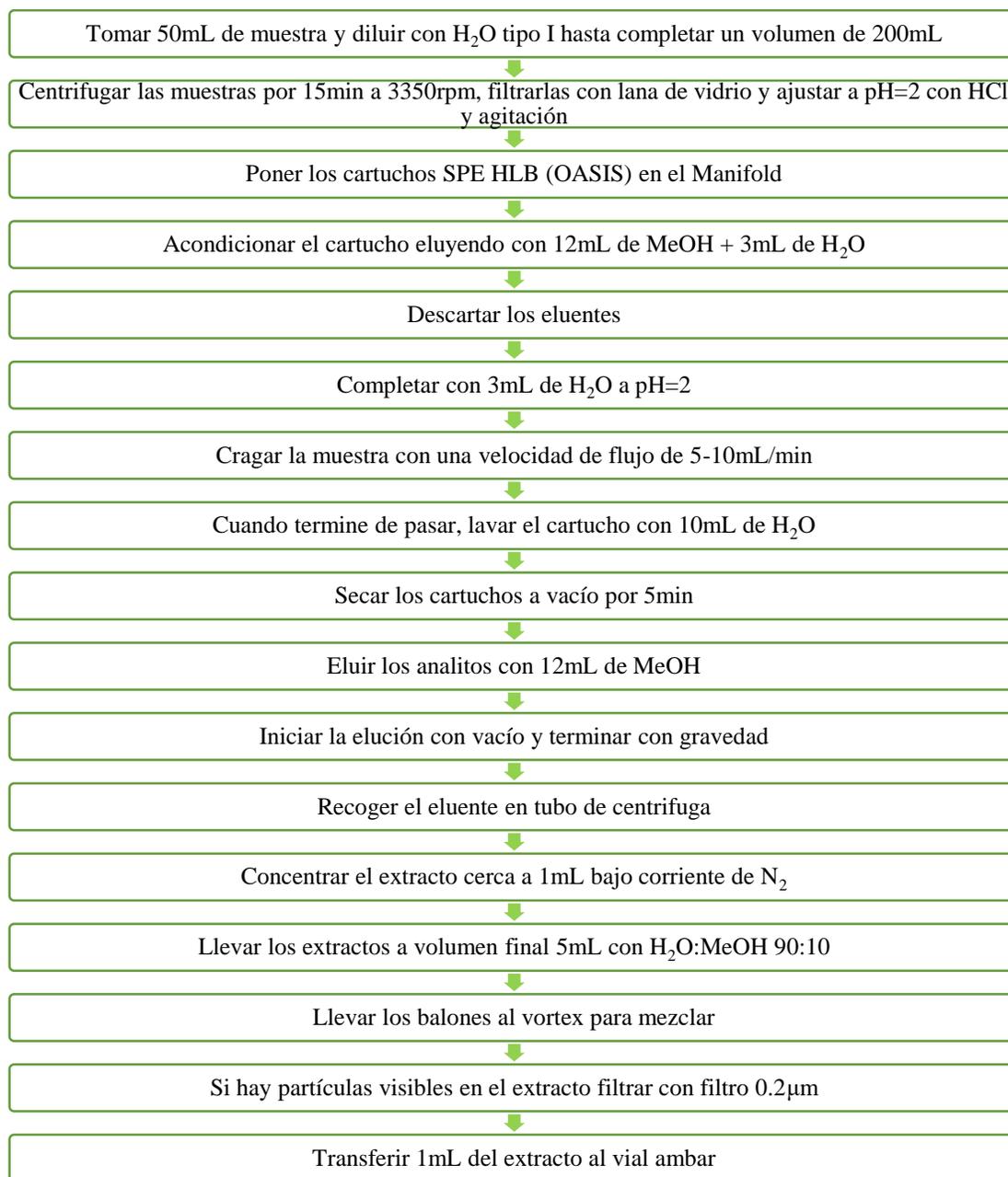


Figura 2.1 Método interno desarrollado en el laboratorio GDCON para la cuantificación de CBZ y DCF.

2.1.3.2 Preservación

Las muestras recolectadas fueron almacenadas en recipientes Eppendorf de 1,5 ml y almacenadas en el congelador a -20°C . El tiempo máximo de preservación fue aproximadamente 15 días.

2.1.3.3 Condiciones cromatográficas

La cuantificación de los analitos se realizó por lectura directa empleando una columna ACQUITY UPLC BEH C18, 2.1 x 100 mm, 2.7 µm tamaño de partícula, el flujo de trabajo fue de 0.3 mL/min y un tiempo de inyección 7.0 minutos. Las condiciones del gradiente de la fase móvil usada en el análisis aparecen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Gradiente en las fases móviles C y D.

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	C %	D %
0.0	0.30	90	10
0.5	0.30	90	10
3.0	0.30	0	100
4.5	0.30	0	100
4.6	0.30	90	10
7.0	0.30	90	10

Fase móvil C: 1 L Agua HPLC, 0.5mL Ácido acético.

Fase móvil D: Acetonitrilo: Metanol (50:50)

Condiciones operaciones del UPLC:

- Temperatura de la columna: 40°C
- Temperatura de las muestras (viales): 15°C
- Volumen de inyección: 20µL.

Parámetros espectrómetro de masas:

- Temperatura de la fuente: 130°C
- Temperatura de desolvatación: 350°C
- Flujo de Gas desolvatación: 1000L/h
- Flujo de Gas del cono: 100L/h
- Ionización: ESI (-) y ESI (+)
- Voltaje del capilar: 3.5kV.

Se realizaron las curvas de calibración en agua tipo I para cada compuesto. El rango de trabajo fue de 50 µg/L a 1000 µg/L: se prepararon 7 puntos a concentraciones de (50, 100, 300, 500, 700, y 1000 µg/L) en agua tipo I.

2.1.4 Análisis estadístico de los datos

Los datos fueron analizados a través del programa estadístico Statgraphics XVI.II empleando técnicas de exploración de datos, elaboración de modelos lineales, verificación de supuestos y pruebas de contraste entre medias para determinar diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos, específicamente, se desea determinar si existe un efecto de los compuestos DCF y CBZ a diferentes concentraciones sobre los grupos microbianos presentes en la biomasa.

3. EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA Y DICLOFENACO SOBRE UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO GRANULAR EXPANDIDO (EGSB)

3.1 Digestión anaerobia

En la digestión anaerobia son transformados los desechos orgánicos complejos en compuestos solubles simples (Pan et al., 2019; Zahedi et al., 2018; Agabo et al., 2019). Un consorcio microbiano anaerobio degrada los desechos orgánicos dando como producto final un biogás y otros compuestos orgánicos ricos en energía (Lastella et al., 2002; Lata et al., 2002). Durante la digestión anaerobia se reduce la materia orgánica y se disminuye la población de patógenos (Zhao & Liu, 2019). La conversión de sustancias orgánicas de aguas residuales en metano involucra a varios grupos bacterianos que realizan reacciones enzimáticas específicas (Parkin & Owen, 1986; Ahring, 2003; Chen et al., 2020). Los microorganismos responsables de la hidrólisis y la fermentación ácida incluyen bacterias anaeróbicas obligadas y facultativas (Zamorano et al., 2020). Algunos géneros que se encuentran en los digestores anaeróbicos incluyen *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* y *Escherichia*. Los microorganismos responsables de la conversión de metano incluyen *Methanosarcina*, *Methanothrix*, *Methanococcus*, *Methanobacterium* y *Methanobacillus*. La *Methanosarcina* y la *Methanothrix* utilizan acetato para producir metano y dióxido de carbono, mientras que *Methanococcus*, *Methanobacterium* y *Methanobacillus* oxidan hidrógeno con dióxido de carbono como aceptor de electrones (Ahring, 2003; Walter et al., 2019; Rivière et al., 2009; Senés-Guerrero et al., 2019). La digestión anaerobia ha sido utilizada tradicionalmente para el tratamiento de las aguas residuales domésticas y en la mineralización de lodo activo proveniente de sistemas de tratamiento aerobio (Molina, 2007; Wang et al., 2007; Fountoulakis et al., 2008).

En la Tabla 3.1 se resumen las ventajas y limitaciones de estos tratamientos anaerobios.

Tabla 3.1 Ventajas y limitaciones de los procesos anaerobios (Tomado de Gaete, 2007; Rodriguez, 2015).

VENTAJAS
Alta eficiencia: Pueden alcanzar buenas eficiencias de remoción, incluso con altas cargas orgánicas y bajas temperaturas.
Simplicidad: La construcción y operación de estos reactores es relativamente simple.
Flexibilidad: Los tratamientos anaerobios pueden ser fácilmente aplicados a gran escala o inclusive a escala pequeña.
Bajos requerimientos de espacio: Cuando son adaptadas altas cargas orgánicas, el área necesaria para el reactor es pequeña.
Bajo consumo de energía: Debido a que todas las operaciones de las plantas pueden ser realizadas por gravedad, el consumo de energía del reactor es casi despreciable. Sin embargo, durante el proceso se genera energía en forma de metano, por lo tanto, el uso de procesos anaerobios puede aportar un alto grado de auto-sostenibilidad.

Baja producción de lodo: La producción de lodo es baja comparado con los procesos aerobios, debido a la lenta tasa de crecimiento de las bacterias anaerobias. El lodo es estable y tiene buenas características de deshidratación. Este puede ser preservado por largos periodos de tiempo sin una reducción significativa de actividad, permitiendo su uso como inóculo para el arranque de nuevo reactores.

Bajos requerimientos químicos y de nutrientes: especialmente en el caso de agua residual doméstica, un adecuado y estable pH puede ser mantenido sin la adición de químicos. Macronutrientes (Nitrógeno y fósforo) y micronutrientes están también disponibles en aguas residuales domésticas, donde los compuestos tóxicos están ausentes.

LIMITACIONES

Baja remoción de nutrientes y patógenos: Los patógenos son solo removidos parcialmente, excepto huevos de helmintos los cuales son efectivamente capturados en el lecho del lodo. La remoción de nutrientes no es completa y algunas veces es requerido un post-tratamiento.

Largo arranque: debido a la baja velocidad de crecimiento de los organismos metanogénicos, el arranque es largo comparado con los procesos aerobios.

Posibles malos olores: El ácido sulfhídrico es producido durante el proceso anaerobio, especialmente cuando hay altas concentraciones de sulfato en el afluente. Un apropiado manejo del biogás es requerido para evitar malos olores.

Necesidad de post-tratamientos: Un post-tratamiento del efluente anaeróbico es generalmente requerido para lograr una descarga dentro de los estándares exigidos para la materia orgánica, los nutrientes y los patógenos.

Los procesos anaerobios presentan ventajas muy significativas en cuanto a la reducción de costos de operación puesto que no requieren de aireadores y, por el contrario, producen energía en forma de biogás la cual puede ser aprovechada. Además, estos procesos pueden llevarse a cabo empleando altas cargas orgánicas, por lo que los requerimientos de espacio son relativamente pequeños (Gaete, 2007). Las limitaciones encontradas en el tratamiento anaerobio radican principalmente en la alta sensibilidad bacteriana a las condiciones ambientales (principalmente el pH, temperatura y los compuestos tóxicos) y la producción de malos olores. Sin embargo, los malos olores pueden ser eliminados por completo si se obtiene una adecuada construcción y operación del reactor (Seghezzi et al., 1998).

3.1.1 Etapas de la digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso complejo que consta de cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Figura 3.1). La etapa de hidrólisis reduce tanto la materia orgánica insoluble como los compuestos de alto peso molecular como polisacáridos, proteínas y lípidos en aminoácidos y ácidos grasos; sin embargo, la hidrólisis generalmente se considera un paso limitante de la velocidad (Appels et al., 2008). En la segunda etapa, los componentes formados durante la hidrólisis se dividen durante la acidogénesis, donde las bacterias acidógenas producen ácidos grasos volátiles (AGV), dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y otros subproductos (Yuan et al., 2019). La acetogénesis es el tercer paso en la digestión anaerobia, donde los ácidos orgánicos superiores y los alcoholes se digieren para producir ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno. Esta conversión está controlada en cierta medida por la presión parcial de

hidrógeno en la mezcla. El paso final en la digestión anaerobia es la metanogénesis. Cuando la metanogénesis alcanza su fase final, el gas metano es producido por dos grupos bacterianos metanogénicos: el primero descompone el acetato en metano y dióxido de carbono; y el segundo utiliza hidrógeno (donante de electrones) y dióxido de carbono (aceptor) para producir metano (Appels et al., 2008).

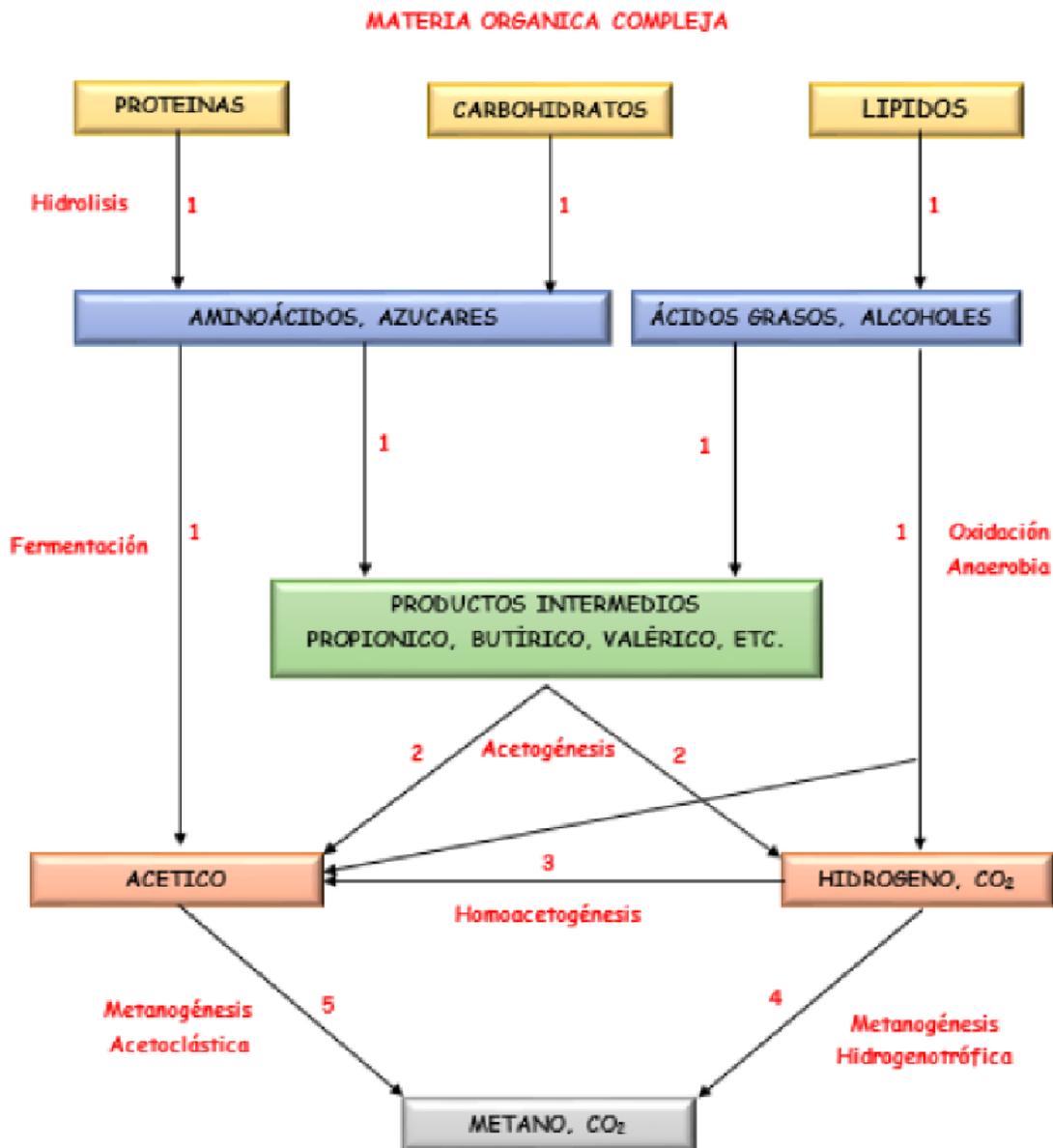


Figura 3.1 Etapas de la digestión anaerobia (Rodríguez, 2015). Los números indican la población bacteriana responsable del proceso; 1) Bacterias fermentativas. 2) Bacterias acetogénicas que producen hidrógeno. 3) Bacterias homoacetogénicas. 4) Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas. 5) Arqueas metanogénicas acetoclásticas.

En el proceso anaerobio sólo la etapa metanogénica es anaerobia estricta y con relación a las otras etapas, ésta es relativamente lenta, siendo generalmente considerada como la que

controla la velocidad del proceso. Sin embargo, en el caso de sustratos complejos, normalmente la etapa limitante es la hidrolítica (Poirrier, 2005).

3.1.2 Reactores anaerobios

En los procesos de digestión anaerobia, los reactores de manto de lodos con flujo ascendente (UASB) han sido los más empleados para el tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales (Ching et al., 1998). Estos reactores se caracterizan por operar con un flujo ascendente en el mismo sentido en el que ingresa el flujo de alimentación (desde la parte inferior a la superior), y están basados en la formación de un lodo granular donde se presenta en gran parte el proceso de transformación de los contaminantes orgánicos. Este reactor ha sido modificado en algunas de sus características hidráulicas convirtiéndolo en un manto de lodo expandido con flujo ascendente (EGSB) (Fuentes et al., 2011), mejorando su rendimiento en comparación con los reactores UASB debido a su alta relación altura/diámetro (Van der Last & Lettinga, 1992) y recirculación. La significativa relación altura/diámetro de aproximadamente 25 permite que los EGSB resistan cargas orgánicas elevadas (hasta 30 kg de demanda química de oxígeno [DQO]/m³.d) (Valdés, 2008) y gestione de forma independiente el tiempo de retención hidráulica (TRH) respecto al tiempo de retención celular debido a la forma granular en la que se disponen los microorganismos y la recirculación de una gran parte del efluente. La recirculación del efluente en todo el sistema favorece la mezcla en el interior de este y optimiza el contacto entre la biomasa y el sustrato a degradar, lo que permite mejorar la eficiencia en el proceso de la remoción de la materia orgánica y convierten al sistema EGSB en una tecnología atractiva para el tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2007).

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Reactores EGSB

Los reactores EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) piloto, que se emplearon en la experimentación, se encuentran ubicados en la Sede de Investigación Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia y pertenecen al Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON). Se usaron siete reactores EGSB en acrílico (EGSB1, EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7), conformados por 3 unidades principales que permitieron resaltar las características más importantes del sistema (Figura 3.2): una parte superior que favorecía la separación sólido-líquido-gas, un cuerpo formado por un cilindro delgado para la expansión del lodo, y un soporte con una placa perforada para la entrada del flujo de alimentación. La parte superior tiene dos dispositivos de salida: uno responsable de recircular parte del efluente y el otro para evacuar el efluente final. El diámetro del cilindro es de 4.4 cm, con una altura total de 85 cm. Se obtuvo un volumen efectivo de 3.4 L y un volumen de expansión del manto de lodo de 1 L. Se instalaron cinco puntos de muestreo en los reactores, ubicados cada 10 cm. La entrada al reactor fue a través de la parte inferior, y

esta se distribuyó uniformemente por medio de una placa perforada. Cada reactor estaba equipado con dos bombas peristálticas modelo Masterflex (No. 7553-70) (600-600 rpm), responsables del control de los caudales de alimentación y recirculación.

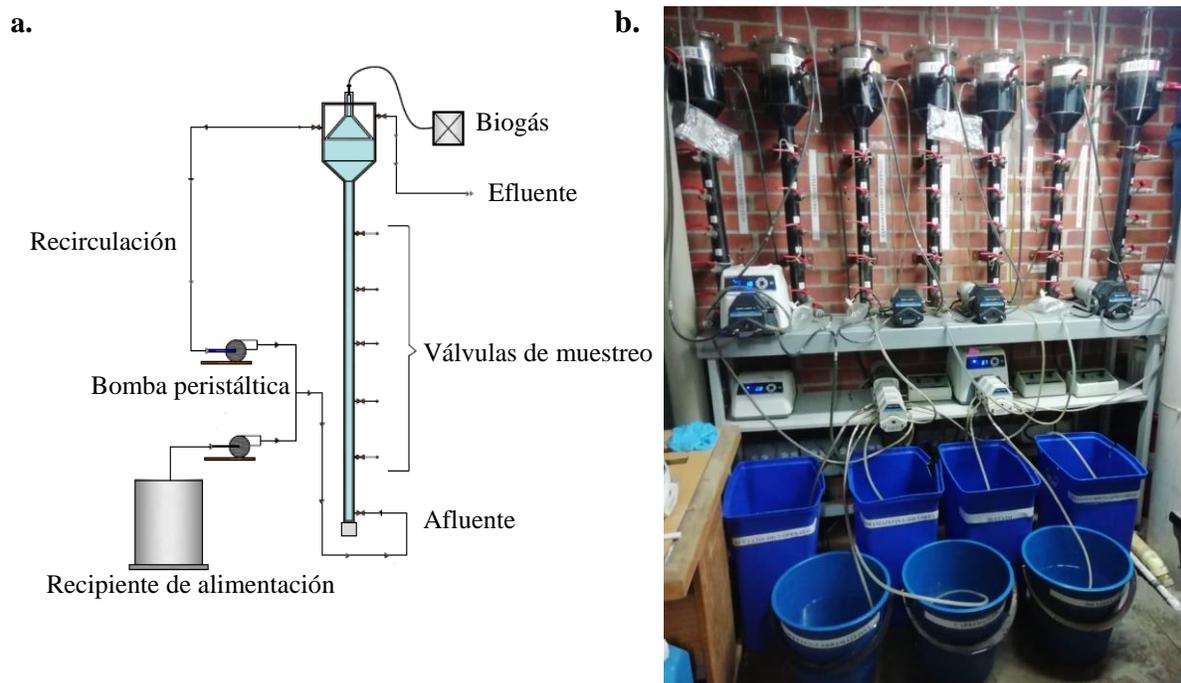


Figura 3.2 Diagrama de los reactores EGSB utilizados en este estudio. (a) Esquema del funcionamiento del reactor EGSB (Londoño et al., 2012). (b) Reactores EGSB instalados en el laboratorio del grupo GDCON (Fuente propia).

3.2.2 Caracterización del inóculo

El inóculo empleado para el arranque de los reactores EGSB fue un lodo granular de un reactor anaerobio de manto de lodos con flujo ascendente (UASB) proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales del municipio de Gómez Plata, Antioquia, lodo que fue caracterizado previamente mediante los parámetros de SST, SSV, Velocidad de sedimentación (V_{sed}), Índice Volumétrico de Lodos (IVL), densidad y diámetro de gránulos, presentando buena sedimentación ($IVL < 100$ ml/g) y un adecuado porcentaje de material orgánico ($SSV/SST = 0.51$).

3.2.3 Agua residual sintética

El proceso de experimentación se llevó a cabo preparando diariamente 9 litros de agua residual sintética, utilizando como fuente de carbono 52.3 g de acetato de sodio para una concentración de DQO de 710.87 ± 3.93 mg/L, la matriz acuosa fue enriquecida por cada litro de alimento con 1 mL de macronutrientes y 1 mL de micronutrientes necesarios para garantizar el metabolismo anaerobio como indica la tabla 3.2 y 2.2 g de urea y 0.78 g de K_2HPO_4 para una relación $DQO/N/P=350/7/1$. Adicionalmente se agregó entre 20-30 g de

bicarbonato de sodio mientras se logró la estabilización de cada reactor, con el fin de garantizar una relación $AI/AT \leq 0.3$. Finalmente se enriqueció el alimento con el analito de interés a la concentración de trabajo, los cuales fueron diluidos previamente en metanol.

Tabla 3.2 Dosificación de nutrientes empleada en la preparación del agua residual sintética (Molina et al., 2008 y Londoño et al., 2012).

Macronutrientes	
Compuesto	Concentración (g/L)
NH ₄ Cl	0.57
KH ₂ PO ₄	0.42
CaCl ₂	0.33
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.09
Micronutrientes	
Compuesto	Concentración (mg/L)
Fe ₂ Cl ₂ .4H ₂ O	200
CoCl ₂ .6H ₂ O	240
MnCl ₂ .4H ₂ O	60
CuCl ₂ .2H ₂ O	3.41
H ₃ BO ₃	6.18
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	7.26
Na ₂ SeO ₃	6.92
NiCl ₂ .6H ₂ O	9.50
ZnCl ₂	5.45

3.2.4 Estrategia operacional

El seguimiento de los reactores fue llevado a cabo mediante análisis fisicoquímicos y de cromatografía, tanto en el afluente, como en el efluente del proceso. Esto se logró realizando muestreos dos veces por semana durante cada una de las etapas de operación de los sistemas. La experimentación estuvo dividida en cuatro etapas de operación; la etapa I correspondiente al arranque y estabilización, y las etapas II, III y IV con dosificación de 100 µg/L, 500 µg/L y 1000 µg/L de CBZ o DCF y la mezcla de ambos analitos, respectivamente. La operación de los sistemas estuvo acompañada por periodos con la presencia y la ausencia de un co-sustrato acetato de sodio en una concentración de 710.87 ± 3.93 mg/L de DQO, esto con la finalidad de evaluar la influencia del acetato de sodio como servidor o no de la degradación de los compuestos farmacéuticos. El caudal de alimentación empleado fue 6.25 mL/min, el caudal de recirculación fue 50 mL/min y el tiempo de retención hidráulico (TRH) fue 24 horas, este último tomado como referencia de estudios previos realizados por Londoño et al. (2012). Una representación de la estrategia operacional empleada para cada reactor se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Estrategia operacional reactores EGSB.

Reactor	Etapas	Días de operación (d)	Acetato de sodio (g)	CBZ (µg/L)	DCF (µg/L)
----------------	---------------	------------------------------	-----------------------------	-------------------	-------------------

EGSB1	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	52.3	---	---
	III	260 - 315	52.3	---	---
	IV	334 - 411	52.3	---	---
EGSB2	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234 ¹	52.3	100	---
	III	260 - 315 ²	52.3	500	---
	IV	334 - 411	52.3	1000	---
EGSB3	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	---	100	---
	III	260 - 315	---	500	---
	IV	334 - 411	---	1000	---
EGSB4	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	52.3	---	100
	III	260 - 315	52.3	---	500
	IV	334 - 411	52.3	---	1000
EGSB5	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	---	---	100
	III	260 - 315	---	---	500
	IV	334 - 411	---	---	1000
EGSB6	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	---	100	100
	III	260 - 315	---	500	500
	IV	334 - 411	---	1000	1000
EGSB7	I	0 - 180	52.3	---	---
	II	181 - 234	52.3	100	100
	III	260 - 315	52.3	500	500
	IV	334 - 411	52.3	1000	1000

Una condición importante que tuvo lugar en la operación de los sistemas EGSB y esta hace referencia a las etapas II, III y IV, en las cuales para los reactores EGSB 3, EGSB 5 y EGSB6 el sistema operó sin la presencia del co-sustrato.

3.3 Resultados y análisis

3.3.1 Caracterización de la biomasa

A la biomasa seleccionada se le realizó la respectiva caracterización mediante el análisis de parámetros relacionados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados de la caracterización del lodo anaerobio empleado como inóculo de los reactores EGSB.

Parámetro	Unidad	Valor
-----------	--------	-------

¹ En el intervalo de tiempo de 235 - 259 días de operación se implementó un tiempo de receso en cuanto a la dosificación de compuesto farmacéutico, con el objetivo de eliminar una posible interferencia ocasionada por la propiedad de bioacumulación, y así iniciar la etapa III.

² En el intervalo de tiempo de 316 - 333 días de operación se implementó un tiempo de receso en cuanto a la dosificación de compuesto farmacéutico, con el objetivo de eliminar una posible interferencia ocasionada por la propiedad de bioacumulación, y así iniciar la etapa IV.

SST	mg/L	50720
SSV	mg/L	26025
SSV/SST	---	0.51
Vsed	m/h	0.004
IVL	mL/g	18.24
Densidad	(g SVT/L lodo)	18.49
Ø Granulo	mm	1.43 ± 1.47

La tabla 3.4 muestra la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) de la biomasa anaerobia caracterizada, cuyos valores fueron 50720 mg/L y 26025 mg/L, respectivamente, con una relación SSV/SST de 0.51, indicando que aproximadamente el 51% de los sólidos totales presentes en la biomasa granular son de naturaleza orgánica, lo que indica condiciones potencialmente adecuadas para el arranque de un sistema de tratamiento anaerobio.

La figura 3.3 presenta el comportamiento de la velocidad de sedimentación del inoculo empleado en el presente estudio. Esta muestra un asentamiento significativo de la biomasa a los 10 minutos de iniciada la prueba, indicando una baja tasa de sedimentación, para el lodo de este estudio el valor de la velocidad de sedimentación fue 0.004 m/h. Estos resultados pueden indicar una falta de granulación en la biomasa y condiciones de lodo flocculento predominantes.

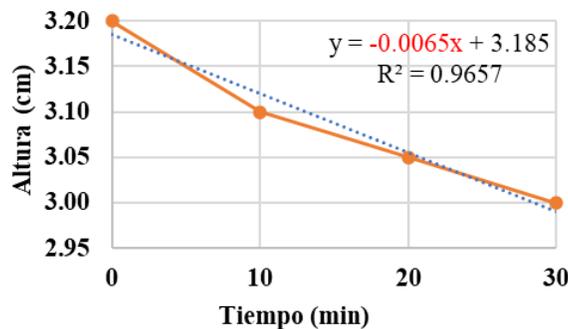


Figura 3.3 Representación gráfica de la velocidad de sedimentación, con curva velocidad de sedimentación y pendiente del tramo más recto.

La sedimentabilidad de los lodos se evalúa de manera conjunta entre la Vsed y el IVL lo que permite conocer las características de sedimentabilidad y compactación de los mismos, como se muestra en la figura 3.4, seguido el análisis de densidad de los gránulos.

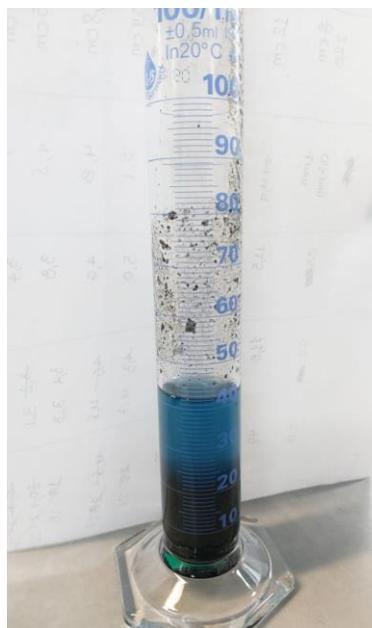


Figura 3.4 Medición de la velocidad de sedimentación e índice volumétrico de lodos (Fuente propia).

Según Molina et al. (2008) el IVL puede ser clasificado de acuerdo con la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Clasificación del IVL.

IVL (mL/g)	Grado de sedimentabilidad
≤ 100	Buena sedimentabilidad
100-200	Aceptable
≥ 200	Sedimentabilidad pobre (Bulking)

Según esta clasificación, el valor de IVL obtenido en la caracterización del lodo, mostró buenas características de sedimentabilidad con un valor de IVL de 18.24 mL/g (< 100 mL/g). Este resultado indica que a pesar de que el lodo no alcanza altas velocidades de sedimentación como las reportadas para los lodos granulares, posee una buena sedimentabilidad. Adicionalmente, se considera el efecto positivo que puede aportar la composición mineral de la biomasa, la cual según Molina (2007), influye directamente en las propiedades físicas como la densidad y, por ende, en la velocidad de sedimentación de los gránulos, hecho que ayuda a explicar la diferencia entre los valores de V_{sed} reportados en la literatura; por ejemplo, según Diaz et al. (2002), los lodos granulares presentes en reactores UASB de alta carga tienen una velocidad de sedimentación entre 53-100 m/h, mientras que Hulshoff et al. (2004), señalan que la biomasa granular puede alcanzar una velocidad de sedimentación de 60 m/h y Rodríguez (2015), reportó una V_{sed} de 44.3 m/h. Sin embargo, Londoño (2014), reportó 1.54 m/h justificando que este valor hace referencia más cercana a la V_{sed} de un lodo floculento que a un lodo granular por ser una mezcla de un lodo granular de pequeño diámetro con un lodo floculento y disperso.

En la caracterización de la biomasa se obtuvieron valores de densidad de 18.49 g/L (Tabla 3.2). Este resultado fue inferior a los registrados de densidad reportados para biomasa

granular, los cuales se han encontrado alrededor de 35.07 g/L (Rodríguez, 2015; Molina, 2007), pero superior a 11.6 g/L valor registrado por Londoño (2014), de este último es posible definir que el valor de densidad obtenido en este estudio es coherente con las características del lodo, debido a que su naturaleza poco granular y floculenta puede no favorecer alta densidad.

Los porcentajes más altos en la distribución de los gránulos que conforman el lodo se encuentran para el rango de 0.2-1.3 mm (Figura 3.5) y el valor hallado del diámetro medio de gránulos fue 1.43 ± 1.47 mm (Tabla 3.4).

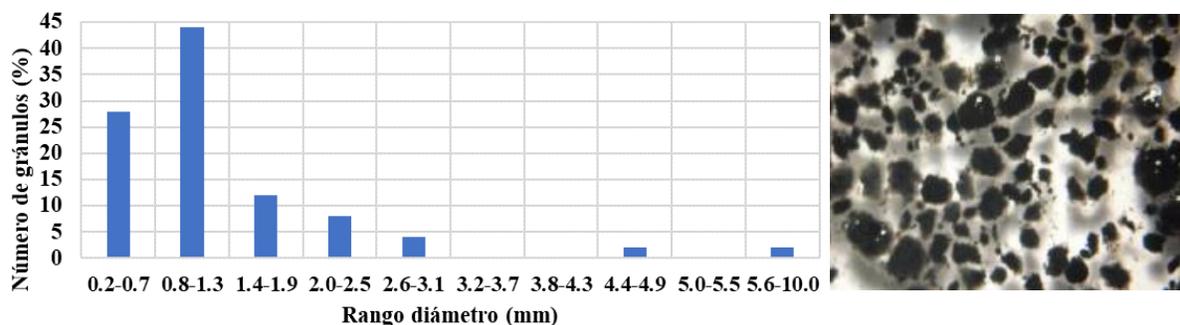


Figura 3.5 A la izquierda, distribución por tamaños. A la derecha, foto con estereoscopio para determinar el diámetro promedio (Fuente propia).

Según Diaz et al. (2002), el diámetro medio de los gránulos para una biomasa granular se encuentra en el rango de 0.8 a 2.2 mm, mientras que Molina (2007), comprobó un rango de variación más alto de 0.1 a 8.0 mm. González et al. (2001), evaluaron el diámetro medio de los gránulos en un reactor EGSB alimentado con aguas residuales de una industria cervecera obteniendo un incremento de 1.5 mm al inicio y 3.5 mm después de un año de operación. Lo anterior indica, que el intervalo determinado en el presente estudio se encuentra dentro de los rangos de variación reportados en la literatura; sin embargo, según Molina (2007), la distribución por tamaño de la biomasa granular depende de múltiples factores como la adición de nutrientes, el lavado de biomasa, las limitaciones de difusión de sustratos y productos dentro del gránulo, el estrés hidráulico y la producción de polímeros extracelulares.

Finalmente, estos resultados mostraron un inoculo con características favorables que permitieron considerarlo para el arranque del sistema. Sin embargo, es claro que no es el inoculo totalmente idóneo, ya que no cuenta con una buena velocidad de sedimentación y densidad, no obstante, esas características lograron mejorar con la operación del sistema y con las condiciones hidrodinámicas del mismo.

3.3.2 Arranque y estabilización: etapa I

Los resultados del comportamiento en la etapa I respecto a los parámetros de seguimiento, pH y Alcalinidad se evidencian en la figura 3.6a y 3.6b en función de cada reactor. Cuando disminuye el pH, los AGV (Ácidos Grasos Volátiles) se presentan parcialmente en forma no ionizada, condición que resulta toxica para los microorganismos (Molina, 2008), para contrarrestar este efecto se dosificó bicarbonato de sodio en la alimentación de cada reactor hasta lograr estabilizarlo a un rango de pH óptimo para la digestión anaerobia. Los valores

de pH registraron un promedio de 8.40 ± 0.90 , 8.69 ± 1.17 , 8.36 ± 0.87 , 8.33 ± 0.89 , 8.44 ± 0.69 , 8.34 ± 0.81 69 y 8.43 ± 0.77 para los afluentes de los reactores EGSB1, EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente. En cuanto a los valores de alcalinidad en el efluente, se evidenció una relación AI/AT promedio de 0.35 ± 0.12 , 0.37 ± 0.12 , 0.32 ± 0.10 , 0.34 ± 0.11 , 0.29 ± 0.15 , 0.33 ± 0.09 y 0.34 ± 0.14 para los reactores EGSB1, EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente, mostrando en general una relación aproximada en el rango de 0.1-0.3, lo que indica una suficiente alcalinidad para neutralizar los ácidos orgánicos de los procesos de hidrólisis y fermentación (Zhang et al., 2008; Rodríguez et al., 2011).

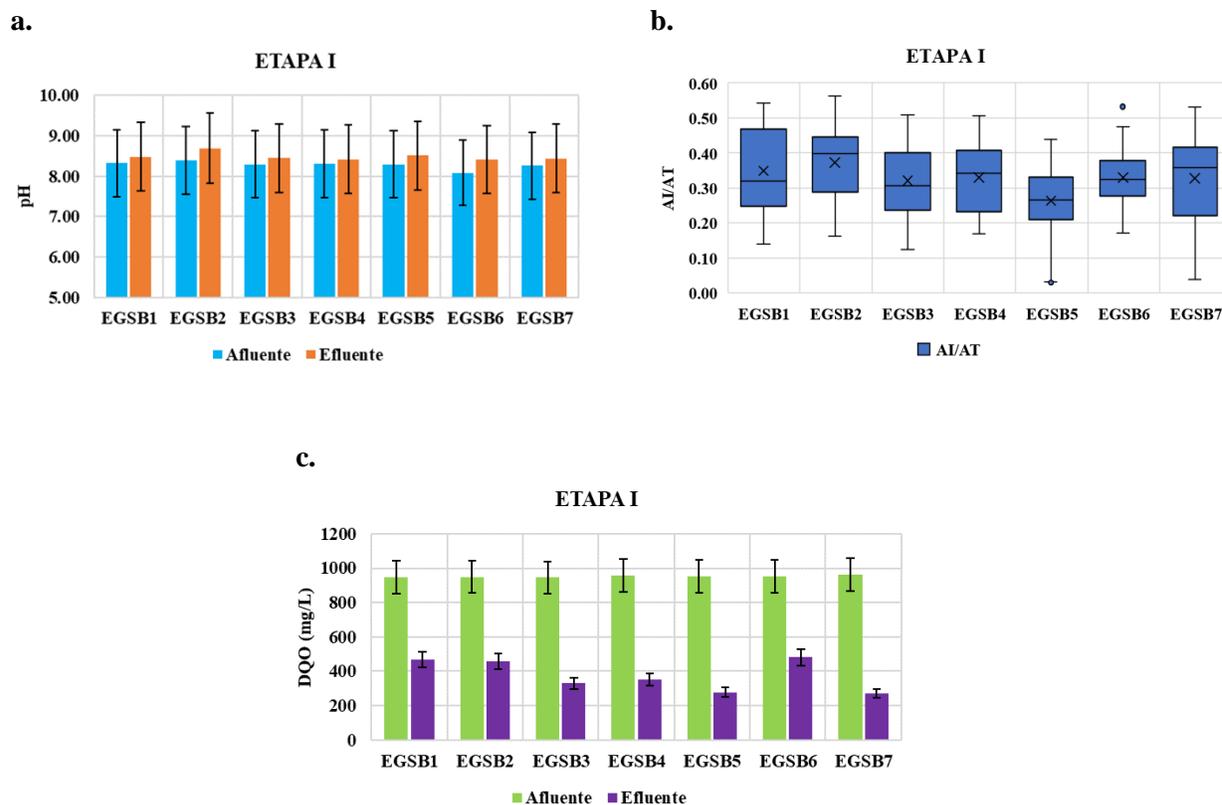


Figura 3.6 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa I. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT. (c) Concentraciones de DQO.

Los reactores mostraron condiciones de estabilidad a partir de los 180 días de operación aproximadamente, estabilidad evidenciada mediante el comportamiento de la DQO. De acuerdo con la figura 3.6c, la concentración de DQO en el afluente para todos los reactores fue constante durante todo el periodo de estabilización con un valor promedio de 710.87 ± 3.93 mg/L y las concentraciones de DQO en el efluente fueron 467.40 ± 11.33 mg/L, 456.35 ± 14.84 mg/L, 330.05 ± 10.27 mg/L, 353.43 ± 10.50 mg/L, 277.00 ± 8.07 mg/L, 481.54 ± 19.89 mg/L y 270.98 ± 9.26 para los reactores EGSB1, EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente.

Los parámetros de monitoreo jugaron un papel muy importante en el periodo de estabilización de los reactores, debido a la necesidad de generar condiciones adecuadas para el desarrollo de los microorganismos anaerobios. Para tal fin, se logró obtener valores medios de la relación de alcalinidad por debajo o cercanos a 0.3 para todos los reactores (Figura 3.6b)

con pequeños intervalos en los cuales la relación AI/AP supero este límite, obteniendo un valor máximo de 0.37 ± 0.12 en el reactor EGSB2. No obstante, la presencia de este tipo de comportamiento es esperado en una etapa de arranque, en la cual el sistema se encuentra en un periodo de estabilización. Razón por la cual, es importante monitorear la alcalinidad por bicarbonatos para garantizar que se reestablezca el sistema, minimizando la acumulación de AGV y evitando la inhibición de los microorganismos anaerobios. De igual forma, el pH presentó valores en un intervalo de 6.8-8.7 para todos los reactores (Figura 3.6a), obteniendo un valor máximo de 8.69 ± 1.17 en el reactor EGSB2. Estos valores se encuentran en el rango recomendado para la operación de sistemas anaerobios, los resultados indican que la respuesta del pH frente a la operación de los sistemas fue positiva debido a que no presento momentos de inestabilidad o acidificación por las condiciones generadas durante la experimentación. Condición de gran importancia para los grupos microbianos involucrados en el proceso anaerobio ya que se ha indicado que estos mantienen una actividad adecuada en el rango de pH de 6.8 a 7.5 (Rajeshwari et al., 2000; Molina, 2007). Sin embargo, estos rangos pueden variar levemente; en estudios con reactores EGSB se han reportado valores de pH en el rango 6.0-7.0 usando sacarosa como sustrato (Guo et al., 2008) y, entre 7.0-7.8 empleando glucosa como sustrato en la degradación de antibióticos (Londoño et al., 2012). En ninguno de los casos se presentó un valor de pH inferior a 6.5. Lo que muestra, que el pH se mantuvo en el rango adecuado y los reactores no presentaron condiciones de acidificación.

La estabilidad de los reactores, en el tratamiento de una DQO en el afluente de 710.87 ± 3.93 mg/L, fue corroborada con el buen rendimiento obtenido para cada sistema en la remoción de la DQO (Figura 3.6c), los cuales mostraron un valor promedio de $63.43 \pm 7.91\%$ para todos los reactores. En el estudio de Londoño, et al. (2012), para el tratamiento biológico en dos modelos de EGSB, las condiciones de estabilidad fueron reportadas con porcentajes de remoción 86% y 91% respectivamente. De la misma manera, Dong & An (2011), reportaron para el tratamiento de aguas residuales de coque eficiencias de remoción de DQO de 92.3%, y Fang et al. (2011) en la remoción de aceite de palma reporto eficiencias de 97%. Estos valores reportados en la literatura hacen referencia a los porcentajes de remoción del carbono orgánico para sistemas EGSB estabilizados. No obstante, para el periodo de arranque de cada sistema se presentaron algunos valores de remoción atípicos o muy alejados de la media de remoción, este comportamiento es explicado por las condiciones de poca estabilidad en el sistema al encontrarse en una etapa de arranque y aclimatación. Según Molina, 2007, la inoculación con un lodo de otro reactor usualmente requiere un proceso de aclimatación de la biomasa debido principalmente al cambio de sustrato, para este caso los porcentajes de remoción de la DQO pueden ser bajos hasta que el sistema logre estabilizarse completamente. Lo anterior indica que, aunque los valores de remoción de DQO obtenidos en este estudio se encuentran por debajo de los rangos reportados para el funcionamiento de sistemas EGSB, el tiempo de aclimatación de los reactores fue suficiente para que estos se encontraran estabilizados y listos para iniciar el proceso de experimentación con los compuestos de estudio, esto se comprobó ya que la eficiencia en la remoción de DQO aumentó en las etapas siguientes.

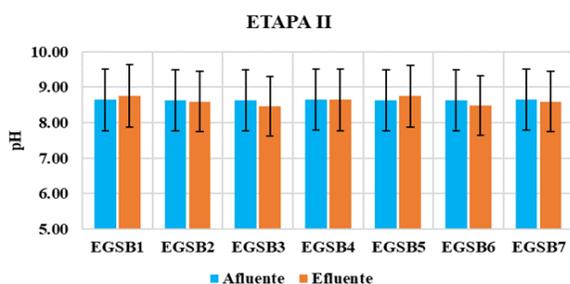
3.3.2 Operación y rendimiento: etapa II

Una vez alcanzada la estabilización en la etapa I para cada sistema EGSB, se dio paso a iniciar la inclusión de dosificación de 100 µg/L de CBZ y DCF al reactor que correspondió según el esquema de operación (Tabla 3.3).

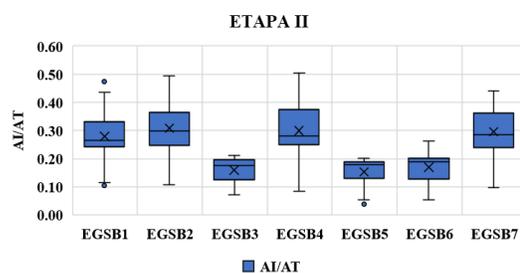
El reactor EGSB2 recibió una dosis de CBZ de 100 µg/L en presencia de co-sustrato, registrando de acuerdo a la figura 3.7a y 3.7b un pH en el efluente de 8.60 ± 0.48 y una relación AI/AT de 0.31 ± 0.09 , al EGSB3 se le dosificó CBZ a 100 µg/L en ausencia de co-sustrato mostrando un pH en el efluente de 8.47 ± 0.62 y una AI/AT de 0.16 ± 0.05 , el reactor EGSB4 fue alimentado con DCF a 100 µg/L en presencia de co-sustrato para un pH en el efluente de 8.65 ± 0.39 y una AI/AT de 0.30 ± 0.11 , en el caso del EGSB5 con DCF 100 µg/L en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente de 8.75 ± 0.27 y AI/AT de 0.15 ± 0.05 , EGSB6 dosificado con CBZ 100 µg/L y DCF 100 µg/L en ausencia de co-sustrato presentando un pH en el efluente de 8.48 ± 0.52 y AI/AT de 0.17 ± 0.05 , y por último, el EGSB7 fue monitoreado a partir de la administración de CBZ 100 µg/L y DCF 100 µg/L en presencia de co-sustrato presentando un pH en el efluente de 8.60 ± 0.44 y AI/AT de 0.30 ± 0.08 .

Se observó un cambio significativo en los EGSB3, EGSB5 y EGSB6 en cuanto a la relación AI/AT que casi disminuyó su valor a la mitad, esto debido a la inclusión de carga de CBZ y DCF en ausencia de co-sustrato. Este último comportamiento también se evidenció en las figura 3.7c, en cuanto a su influencia en términos de DQO ya que para los reactores en ausencia de co-sustrato la concentración de DQO en el efluente fueron menores, 61.09 ± 4.63 mg/L, 10.49 ± 5.03 mg/L y 95.19 ± 3.77 mg/L para EGSB3, EGSB5 y EGSB6 respectivamente, a diferencia de los reactores con presencia de co-sustrato EGSB2, EGSB4 y EGSB7, 553.68 ± 8.43 mg/L, 588.94 ± 4.89 mg/L y 663.63 ± 8.93 mg/L respectivamente, indicando la alta influencia del acetato de sodio que podemos explicar este como servidor de barrera retrasando la degradación de los compuestos farmacéuticos.

a.



b.



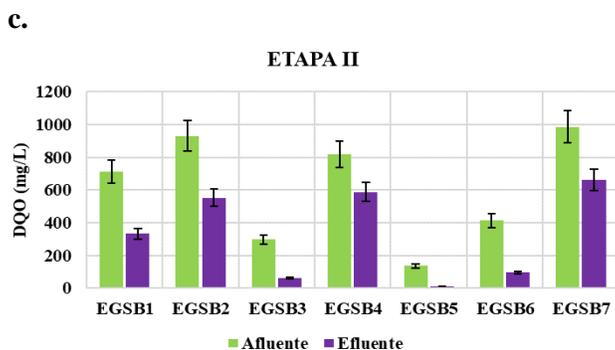


Figura 3.7 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa II. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.

3.3.3 Operación y rendimiento: etapa III

Finalizado el tiempo de espera y estabilización, se dio paso a iniciar la adición de 500 µg/L de CBZ y DCF al reactor que correspondió según el esquema de operación (Tabla 3.3).

En esta etapa los reactores mostraron el comportamiento de la figura 3.8, donde el reactor EGSB2 dosificado con CBZ a 500 µg/L en presencia de co-sustrato mostró un pH en el efluente 8.78 ± 0.19 , una relación AI/AT de 0.30 ± 0.05 y una concentración de DQO en el efluente de 733.81 ± 10.88 mg/L, el reactor EGSB3 dosificado con 500 µg/L en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente 8.66 ± 0.37 , AI/AT de 0.16 ± 0.04 y una concentración de DQO en el efluente de 406.83 ± 3.33 mg/L, el EGSB4 dosificado con DCF a 500 µg/L en presencia de co-sustrato mostró un pH en el efluente 8.75 ± 0.13 , AI/AT 0.24 ± 0.04 y una concentración de DQO en el efluente de 627.85 ± 14.84 mg/L, el EGSB5 dosificado con DCF a 500 µg/L en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente 8.58 ± 0.35 , AI/AT 0.15 ± 0.03 y una concentración de DQO en el efluente de 357.27 ± 4.61 mg/L, el EGSB6 dosificado con la mezcla de CBZ a 500 µg/L y DCF a 500 µg/L en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente 8.58 ± 0.60 , AI/AT 0.16 ± 0.03 y una concentración de DQO en el efluente de 644.78 ± 11.83 mg/L y por último, evidenciamos el comportamiento del reactor EGSB7 dosificado con la mezcla de CBZ a 500 µg/L y DCF a 500 µg/L en presencia de co-sustrato mostrando un pH en el efluente de 8.42 ± 0.12 , AI/AT 0.24 ± 0.05 y una concentración de DQO en el efluente de 675.44 ± 4.04 mg/L. Al igual que en la etapa anterior, también evidenciamos el valor menor en la relación AI/AT para los reactores EGSB3, EGSB5 y EGSB6 que actuaron en ausencia de co-sustrato.

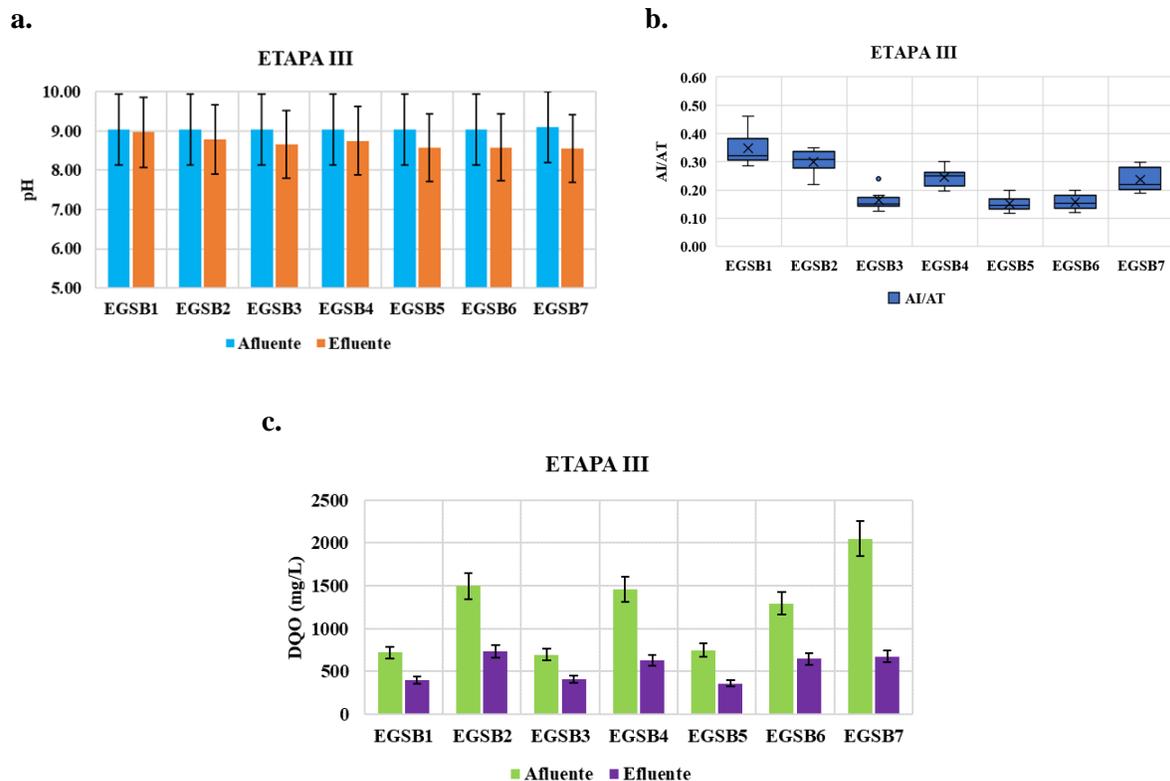


Figura 3.8 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa III. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.

3.3.4 Operación y rendimiento: etapa IV

Finalizado el tiempo de receso necesario a partir de la etapa anterior, se dio paso a iniciar la adición de carga de 1000 $\mu\text{g/L}$ de CBZ y DCF al reactor que correspondió según el esquema de operación (Tabla 3.3).

En esta última etapa, se evidenció la alta descompensación sobre la biomasa de los reactores debido a la dosificación alta de compuestos farmacéuticos, en las figura 3.9 se puede evidenciar estos comportamientos gracias al seguimiento de los valores de pH, Alcalinidad y DQO, donde, para el reactor EGSB2 con un carga de CBZ de 1000 $\mu\text{g/L}$ en presencia de co-sustrato, mostró un pH en el efluente 8.30 ± 0.50 , una relación AI/AT de 0.26 ± 0.09 y una concentración de DQO en el efluente de 1402.71 ± 10.20 mg/L, el reactor EGSB3 con una dosificación de 1000 $\mu\text{g/L}$ en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente 8.38 ± 0.52 , AI/AT de 0.19 ± 0.07 y una concentración de DQO en el efluente de 1661.65 ± 43.72 mg/L, el EGSB4 con una carga de DCF de 1000 $\mu\text{g/L}$ en presencia de co-sustrato mostró un pH en el efluente 8.50 ± 0.33 , AI/AT 0.21 ± 0.06 y una concentración de DQO en el efluente de 781.36 ± 27.21 mg/L, el EGSB5 con una carga de DCF de 1000 $\mu\text{g/L}$ en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente 8.20 ± 0.50 , AI/AT 0.21 ± 0.10 y una concentración de DQO en el efluente de 712.83 ± 15.70 mg/L, el EGSB6 con la mezcla de CBZ 1000 $\mu\text{g/L}$ y DCF a 1000 $\mu\text{g/L}$ en ausencia de co-sustrato presentó un pH en el efluente

7.21±1.00, AI/AT 0.33±0.15 y una concentración de DQO en el efluente de 1838.70±10.59 mg/L y por último, se evidenció el comportamiento del reactor EGSB7 con la mezcla de CBZ a 1000 µg/L y DCF a 1000 µg/L en presencia de co-sustrato mostrando un pH en el efluente de 8.02±0.12, AI/AT 0.20±0.18 y una concentración de DQO en el efluente de 1836.38±54.84 mg/L. En esta etapa evidenciamos que las mayores remociones en términos de DQO se dio en los reactores EGSB2, EGSB4 y EGSB7 con valores 81.03±8.94, 77.48±7.02% y 70.90±0.19%, respectivamente, actuando en presencia de co-sustrato, para esto concluimos que es debido a que los reactores están diseñados para lograr la remoción de altas concentraciones de materia orgánica, lo cual resultó ventajoso en esta etapa.

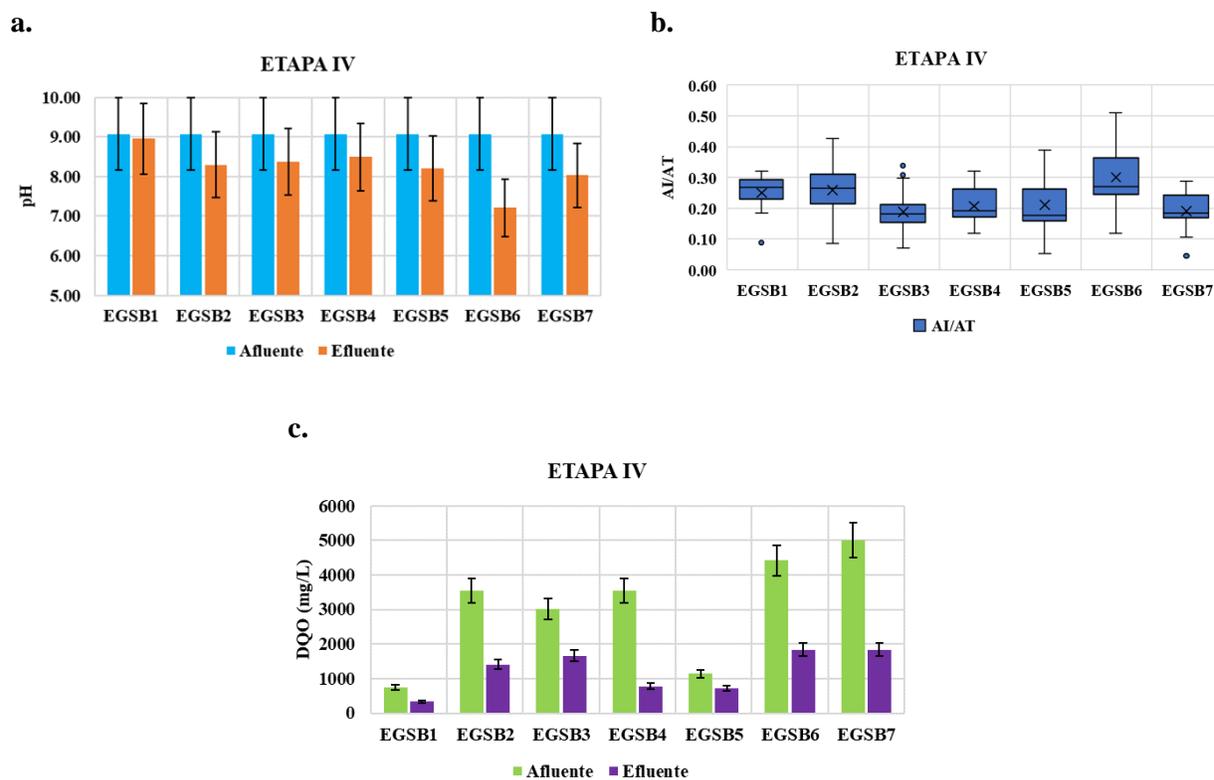


Figura 3.9 Comportamiento de los reactores EGSB en la etapa IV. (a) Variación de pH. (b) Relación AI/AT para cada EGSB. (c) Resultados de DQO para cada reactor.

3.3.5 Comportamiento de los EGSB en términos de eficiencia

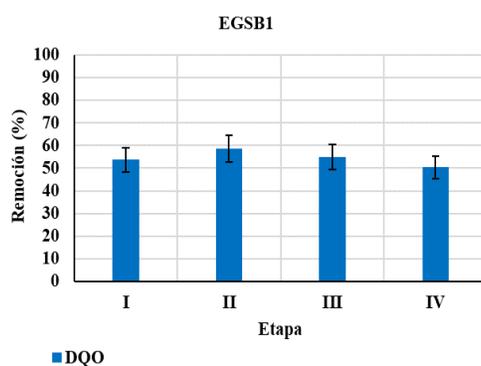
La figura 3.10 presenta el comportamiento individual de cada reactor durante el transcurso de cada etapa evaluada en términos de eficiencia de remoción, tanto para DQO como para cada compuesto farmacéutico, CBZ o DCF y la mezcla de ambos.

El reactor EGSB1 se mantuvo estable en el total de días de operación, manteniendo este como el blanco alimentado solo con acetato de sodio, y de acuerdo con la figura 3.10a se evidenció su comportamiento en términos de remoción de DQO en cada una de las etapas,

53.80±21.18%, 58.52±16.26%, 54.88±10.63% y 50.41±10.03% en la etapa I, etapa II, etapa III y etapa IV respectivamente.

La inestabilidad de los reactores fue evidente al inicio de la etapa II en cada uno de los reactores con la adición de los compuestos farmacéuticos. Después de experimentar la carga de DCF aproximadamente a los 50 días de operación, este se mantuvo estable, lo que indica menos inhibición sobre la población microbiana, a diferencia de la CBZ. El comportamiento de la DQO mostró irregularidades para todos los reactores excepto el reactor EGSB1, que se mantuvo como blanco, ya que para los reactores en ausencia de co-sustrato los porcentajes de remoción fueron mayores, 80.54±11.80%, 92.35±3.42% y 78.19±8.42% para EGSB3, EGSB5 y EGSB6 respectivamente, a diferencia de los reactores con presencia de co-sustrato EGSB2, EGSB4 y EGSB7, 38.41±0.79%, 28.07±0.32% y 32.76±1.05% respectivamente, indicando la alta influencia del acetato de sodio que podemos explicar este como servidor de barrera retrasando la degradación de los compuestos farmacéuticos. Los porcentajes de remoción de CBZ fueron de 20.53±5.97%, 22.53±19.15%, 23.88±22.72% y 14.06±10.66% en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7 respectivamente, y remociones para DCF de 98.58±1.82%, 95.58±4.17%, 84.11±34.57% y 79,49±29.88% para EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente. Zhang et al. (2008) mostró que la eficiencia de eliminación del DCF podría ser de hasta del 80%, mientras que la de la CBZ está por debajo del 10%. Así mismo, Szymonik et al. (2017), en estudios realizados determinó que el DCF puede eliminarse en el proceso de tratamiento de aguas residuales en un 40% y la CBZ en un 10%. Una explicación posible de esta diferencia podría ser que la CBZ es extraordinariamente persistente para la biodegradación a bajas concentraciones mientras que la biodegradación del DCF puede ser posible bajo algunas condiciones (Zhang et al., 2008).

a.



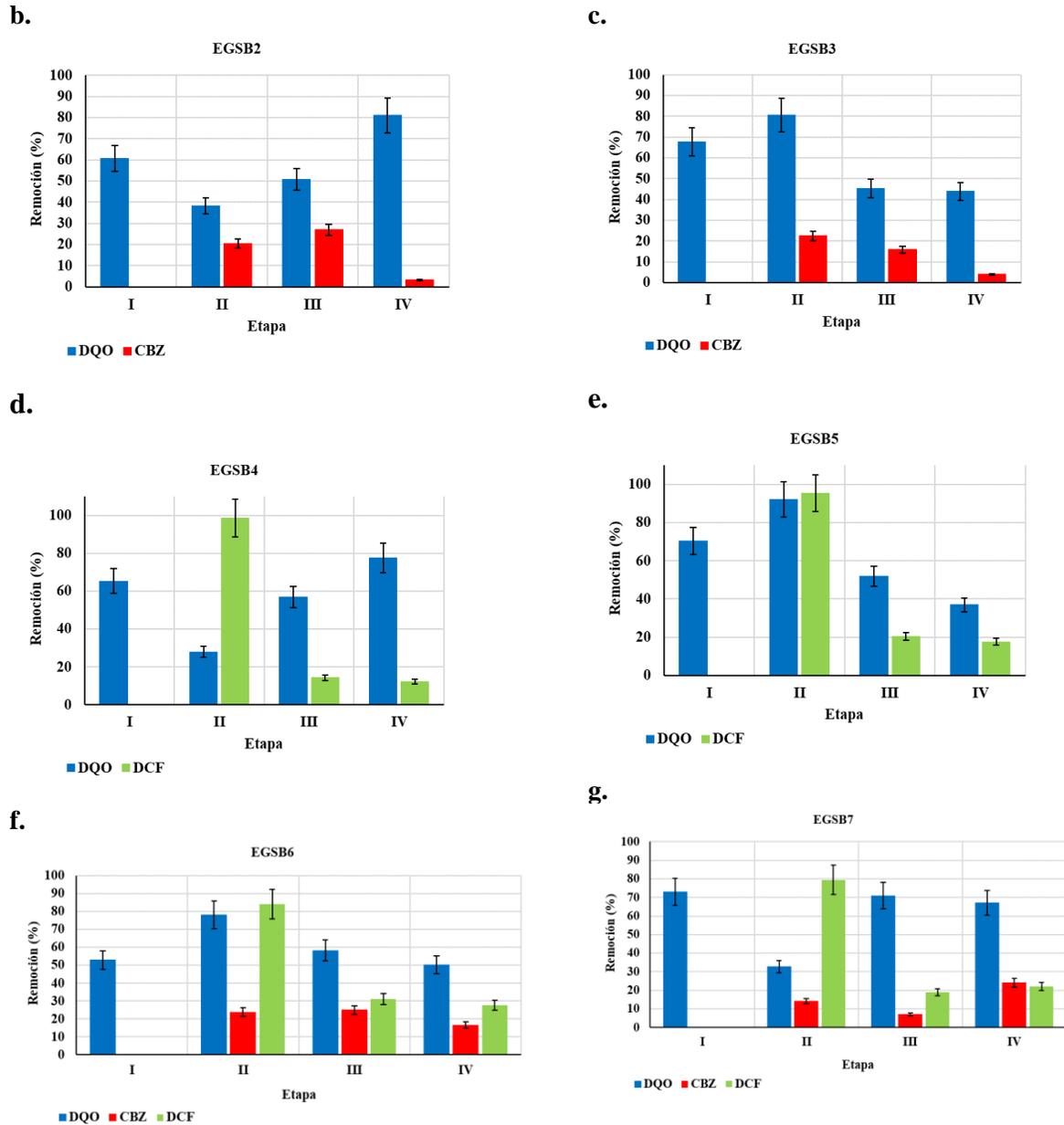


Figura 3.10 Comportamiento de los reactores EGSB en el transcurso de cada etapa. (a) Eficiencia de remoción del EGSB1. (b) Eficiencia de remoción del EGSB2. (c) Eficiencia de remoción del EGSB3. (d) Eficiencia de remoción del EGSB4. (e) Eficiencia de remoción del EGSB5. (f) Eficiencia de remoción del EGSB6. (g) Eficiencia de remoción del EGSB7.

En cuanto a las eficiencias de remoción de la DQO en la etapa III, los reactores mostraron un comportamiento diferente de la etapa II, ya que los porcentajes de remoción no tuvieron diferencias significativas con la condición de ausencia o presencia de co-sustrato, para los reactores en ausencia de co-sustrato los porcentajes de remoción fueron $45.35 \pm 3.65\%$, $51.90 \pm 8.58\%$ y $58.20 \pm 24.63\%$ para EGSB3, EGSB5 y EGSB6 respectivamente, y los reactores con presencia de co-sustrato $50.94 \pm 7.20\%$, $56.95 \pm 10.02\%$ y $67.05 \pm 3.93\%$ para EGSB2, EGSB4 y EGSB7, respectivamente, obteniendo la mayor remoción de la etapa III

en este último reactor. Respecto a las eficiencias de remoción de los compuestos farmacéuticos en la etapa III, se evidenció para la CBZ $27.01 \pm 11.84\%$, $15.91 \pm 5.77\%$, $24.95 \pm 12.83\%$ y $24.13 \pm 5.97\%$ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7 respectivamente, y remociones para DCF de $14.43 \pm 11.54\%$, $20.43 \pm 7.90\%$, $31.22 \pm 14.75\%$ y $22.08 \pm 9.95\%$ para EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente, mostrando una baja remoción para ambos compuestos farmacéuticos.

Para los resultados obtenidos durante la última etapa (etapa IV), se evidenció para los reactores en ausencia de co-sustrato los porcentajes de remoción fueron $43.92 \pm 5.81\%$, $36.98 \pm 16.72\%$ y $50.30 \pm 6.69\%$ para EGSB3, EGSB5 y EGSB6 respectivamente, y los reactores con presencia de co-sustrato 81.03 ± 8.94 , $77.48 \pm 7.02\%$ y $70.90 \pm 0.19\%$ para EGSB2, EGSB4 y EGSB7, respectivamente, mostrando un comportamiento contrario de la etapa II donde aquí se obtienen mayores porcentajes de remoción para los reactores con presencia de co-sustrato, indicando la alta eficiencia de los reactores EGSB para mejorar la degradación ante mayores concentraciones de DQO iniciales, y respecto a remoción de compuestos farmacéuticos fueron para CBZ $3.33 \pm 4.35\%$, $4.02 \pm 2.24\%$, $16.55 \pm 3.33\%$ y $7.02 \pm 14.33\%$ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7 respectivamente, y remociones para DCF de $12.42 \pm 4.41\%$, $17.65 \pm 10.59\%$, $27.61 \pm 4.81\%$ y $18.87 \pm 1.98\%$ para EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 respectivamente.

3.3.6 Comportamiento de la biomasa

Además del seguimiento de parámetros fisicoquímicos y cromatográficos, también fue importante monitorear el comportamiento de la biomasa durante el transcurso de cada etapa, arrojando los resultados que se presentan en la Tabla 3.6, en la que se recopiló la información por cada reactor.

Se evidenció un comportamiento importante en la biomasa, en general, para todos los reactores la relación SSV/SST se mantuvo mayor al 50% esto indicó que los sólidos totales presentes en la biomasa granular son en su mayoría de naturaleza orgánica, indicando una buena concentración de microorganismos para realizar los ensayos requeridos.

Tabla 3.6 Variación de la biomasa en los reactores EGSB.

Reactor	Etapas	SSV/SST	IVL (mL/g)	Vs (m/h)	Densidad (g/L)	Ø Granulo (mm)
EGSB1	I	0.75	38.76	0.020	11.48	1.04 ± 1.00
	II	0.54	29.03	0.015	11.03	1.24 ± 0.53
	III	0.49	32.14	0.017	11.49	1.45 ± 0.81
	IV	0.55	30.77	0.016	10.85	1.59 ± 0.79
EGSB2	I	0.61	31.14	0.012	11.70	0.81 ± 0.40
	II	0.59	25.40	0.010	13.87	1.38 ± 0.86
	III	0.56	34.37	0.011	14.65	1.07 ± 0.50
	IV	0.57	51.05	0.020	9.81	1.05 ± 0.43
EGSB3	I	0.76	25.81	0.019	13.95	0.66 ± 0.32
	II	0.92	22.19	0.017	19.54	0.97 ± 0.41

	III	0.56	33.70	0.031	15.56	0.99±0.53
	IV	0.70	36.65	0.027	18.58	0.94±0.40
EGSB4	I	0.59	30.71	0.010	12.40	1.29±0.87
	II	0.61	37.46	0.012	9.62	1.60±0.72
	III	0.62	37.92	0.013	13.61	1.15±0.52
	IV	0.70	81.42	0.025	8.61	0.94±0.43
EGSB5	I	0.59	25.06	0.010	15.02	1.00±0.59
	II	0.56	35.98	0.014	9.53	1.24±0.72
	III	0.52	31.26	0.008	11.42	1.53±0.76
	IV	0.53	48.28	0.018	6.74	1.00±0.72
EGSB6	I	0.49	25.84	0.014	9.89	0.51±0.27
	II	0.57	19.21	0.010	15.46	0.97±0.52
	III	0.53	41.17	0.044	14.32	0.88±0.52
	IV	0.45	67.51	0.036	9.78	0.62±0.36
EGSB7	I	0.58	32.95	0.010	13.61	0.56±0.46
	II	0.52	36.52	0.011	6.17	1.07±0.53
	III	0.61	65.19	0.019	12.14	1.26±0.72
	IV	0.64	91.15	0.027	5.08	0.80±0.43

Según Molina et al. (2008), el IVL para los reactores EGSB durante cada etapa de operación, puede ser clasificado dentro del rango de buena sedimentabilidad para registros de $IVL < 100$ ml/g, lo que favorecería las condiciones de retención de la biomasa dentro del reactor, mostrando una variación muy leve durante el tiempo total de experimentación.

De acuerdo con la tabla 3.6, se muestran los valores de la densidad de los gránulos para la biomasa analizada al finalizar cada etapa por reactor. La densidad, al igual que la distribución por tamaño de la biomasa granular, están relacionadas con características hidrodinámicas, tales como la V_{sed} y el IVL (Hulshoff Pol et al., 2004). A mayor densidad de los gránulos, mayor será la velocidad de sedimentación y el IVL será más bajo, por lo tanto, mejores condiciones para la sedimentación y exactamente este fue el comportamiento que evidenciamos en los reactores EGSB.

Según Molina (2007), la densidad de la biomasa a los 137 días de operación del reactor UASB con carbohidratos fue 44.5 g/L, con etanol 43.3 g/L y con proteínas 49.6 g/L. Rodríguez (2009), reportó valores de densidad para biomasa granular, los cuales se han encontrado alrededor de 35.07 g/L. El valor obtenido en esta caracterización resultó ser un poco menor al reportado en la literatura, pero si muy parecido al obtenido por Londoño (2014), que reportó 11.6 g/L. No obstante, el valor de densidad obtenido es coherente con las características del lodo, debido a que su naturaleza poco granular y floculenta puede no favorecer su densidad.

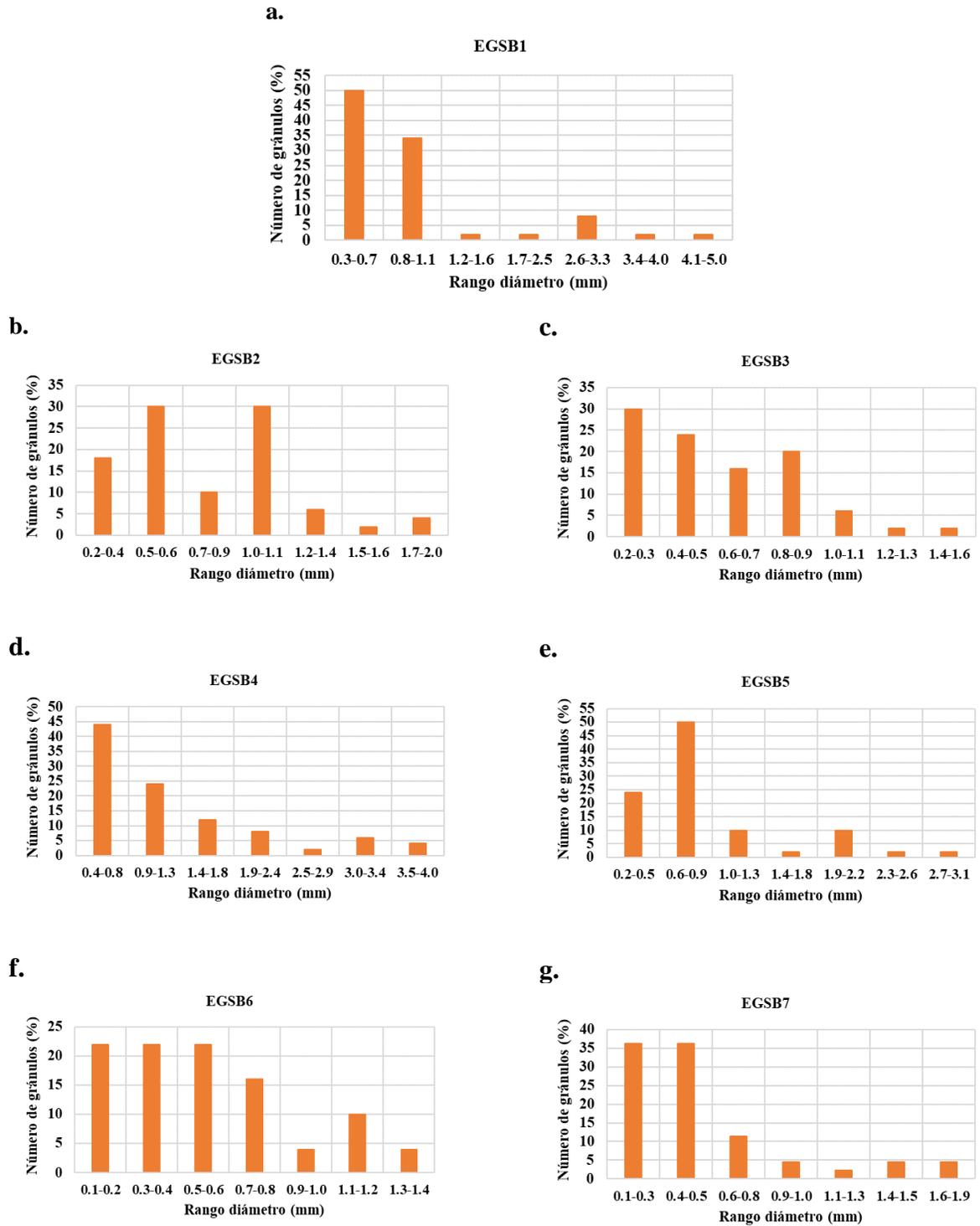
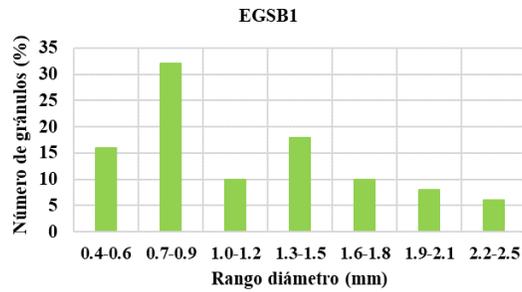


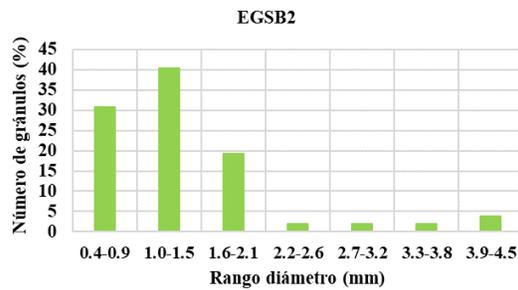
Figura 3.11 Distribución de gránulos en la etapa I. (a) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB1. (b) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB2. (c) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB3. (d) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB4. (e) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB5. (f) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB6. (g) \emptyset Gránulo (mm) del EGSB7.

El análisis de la distribución por tamaños fue realizado lavando cuidadosamente la biomasa floculenta, y conservando en la caja de Petri la biomasa de naturaleza granular. El valor hallado del diámetro medio de gránulos se evidencia en la tabla 3.6 y la distribución de los tamaños se muestra por cada reactor en la figura 3.11 durante la etapa I, figura 3.12 durante la etapa II, figura 3.13 durante la etapa III y figura 3.14 durante la etapa IV. También se encontró este comportamiento en las figuras 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18 mediante foto con estereoscopio para determinar el diámetro promedio durante la etapa I, etapa II, etapa III y etapa IV respectivamente.

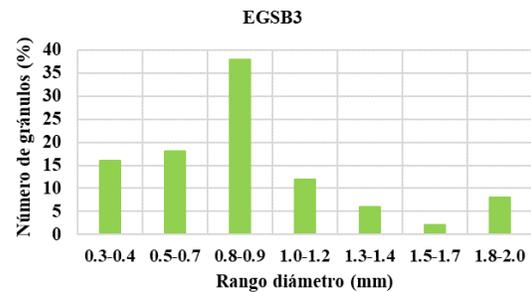
a.



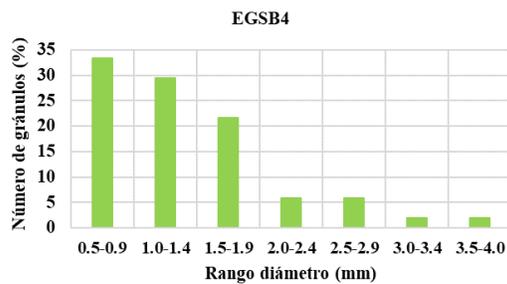
b.



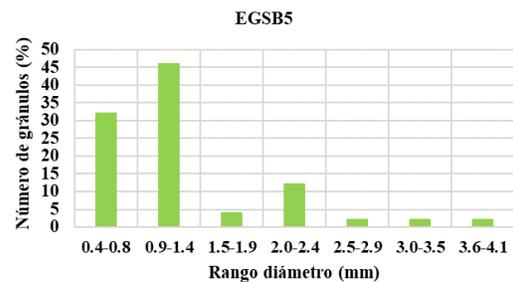
c.



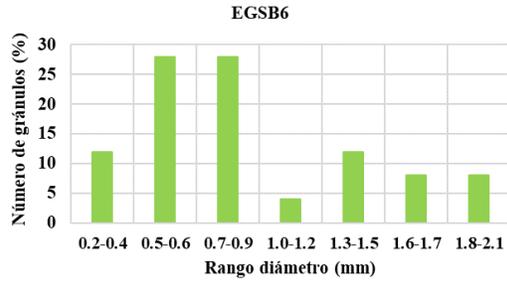
d.



e.



f.



g.

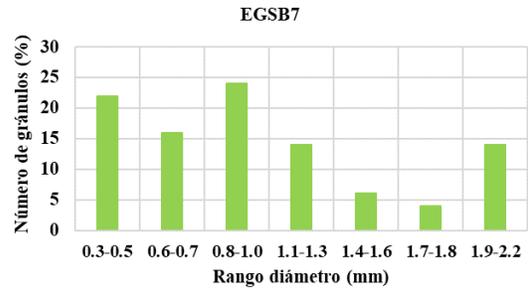
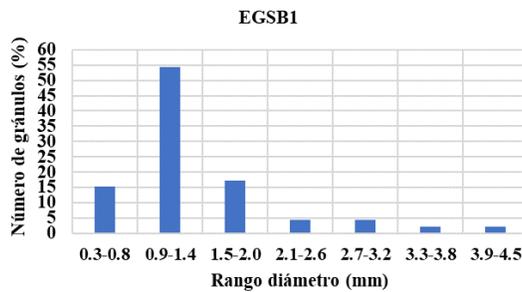


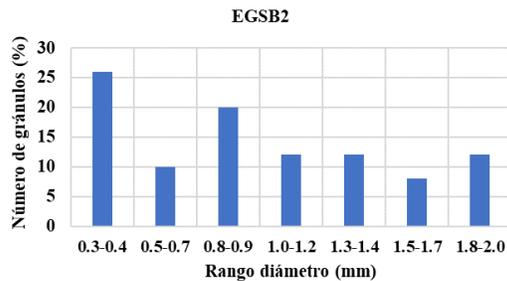
Figura 3.12 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa II. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.

Los porcentajes más altos en la distribución de los gránulos que conforma el lodo se encuentran para el rango de 0.51-1.53 mm (Tabla 3.6). Sin embargo, se ha reportado que el tamaño de los gránulos varía en los siguientes intervalos: 0.1-5.0 mm (Abbasi y Abbasi, 2012), 1.0-2.0 mm (Puyol et al., 2011), 0.5-2.5 mm para un sistema UASB en la biodegradación de catecol (Subramanyam y Mishra, 2008), por lo tanto, los valores determinados en el presente estudio se encuentran dentro de los rangos de variación reportados en la literatura.

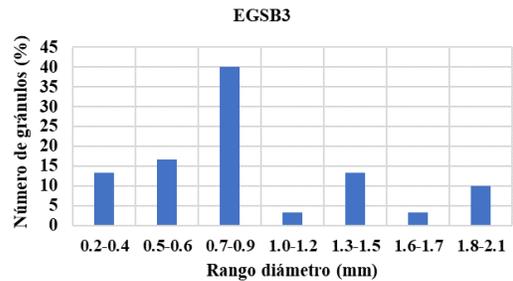
a.



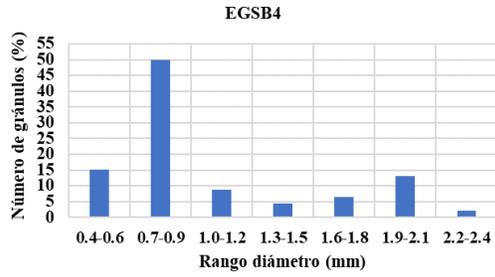
b.



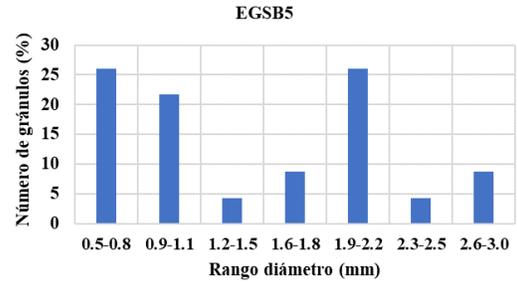
c.



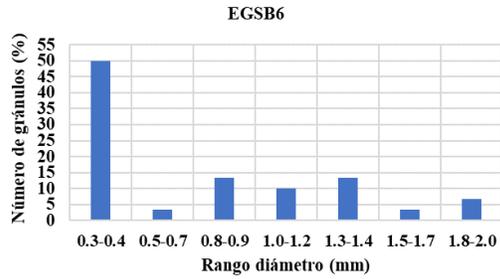
d.



e.



f.



g.

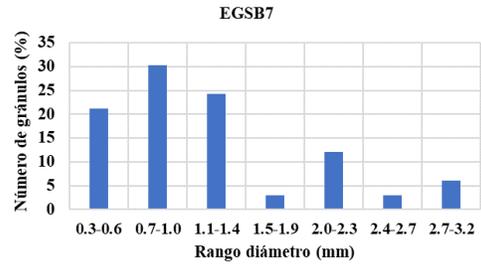
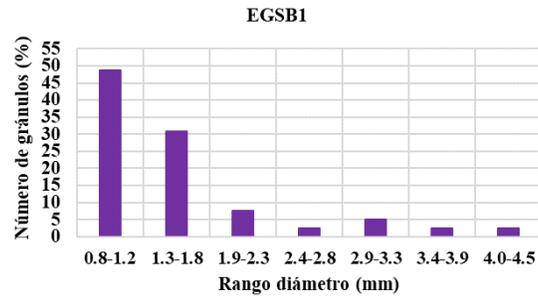
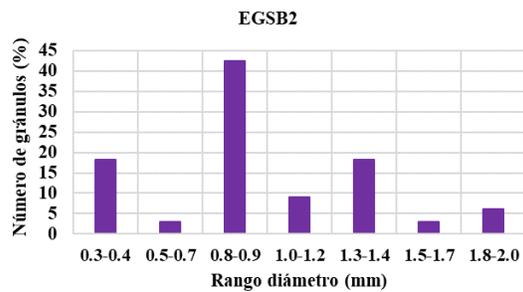


Figura 3.13 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa III. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.

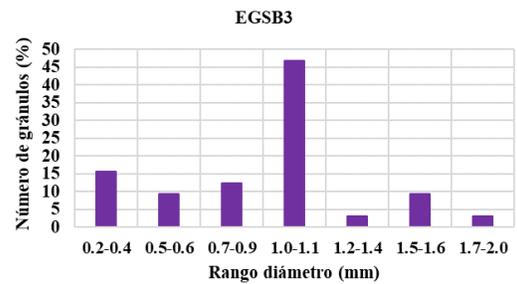
a.



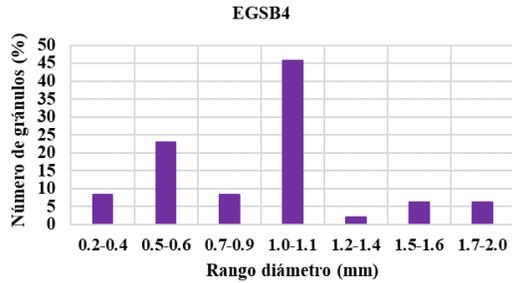
b.



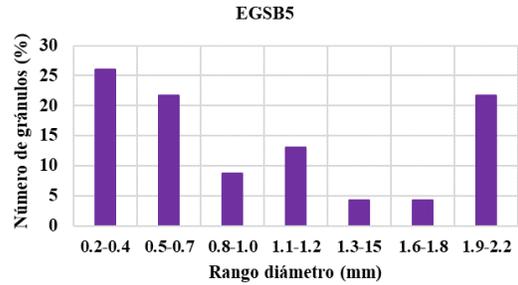
c.



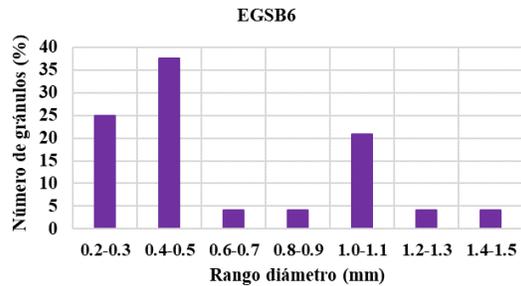
d.



e.



f.



g.

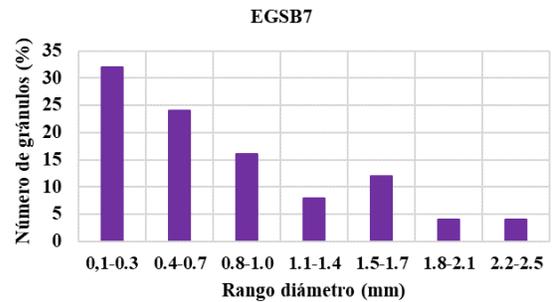


Figura 3.14 Distribución de gránulos en (mm) en la etapa IV. (a) Ø Granulo (mm) del EGSB1. (b) Ø Granulo (mm) del EGSB2. (c) Ø Granulo (mm) del EGSB3. (d) Ø Granulo (mm) del EGSB4. (e) Ø Granulo (mm) del EGSB5. (f) Ø Granulo (mm) del EGSB6. (g) Ø Granulo (mm) del EGSB7.

En las figuras 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18 mediante fotos tomadas en el estereoscopio se evidenció una diferencia significativa observada entre cada etapa a medida que avanzaba la experimentación, marcada principalmente por la condición que muestra que el tiempo de operación y las condiciones al interior del reactor favorecieron el crecimiento y la conformación del lodo granular con un consecuente aumento en la densidad de los gránulos y en los intervalos de distribución de tamaño de los mismos, específicamente para el reactor EGSB1; pero también se observó para los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 la disminución del tamaño de gránulos a medida que se aumentaba la concentración de CBZ y DCF, este comportamiento está relacionado adicionalmente con el desempeño del sistema en la remoción, no solo de la DQO, sino también de cada concentración de CBZ y DCF.

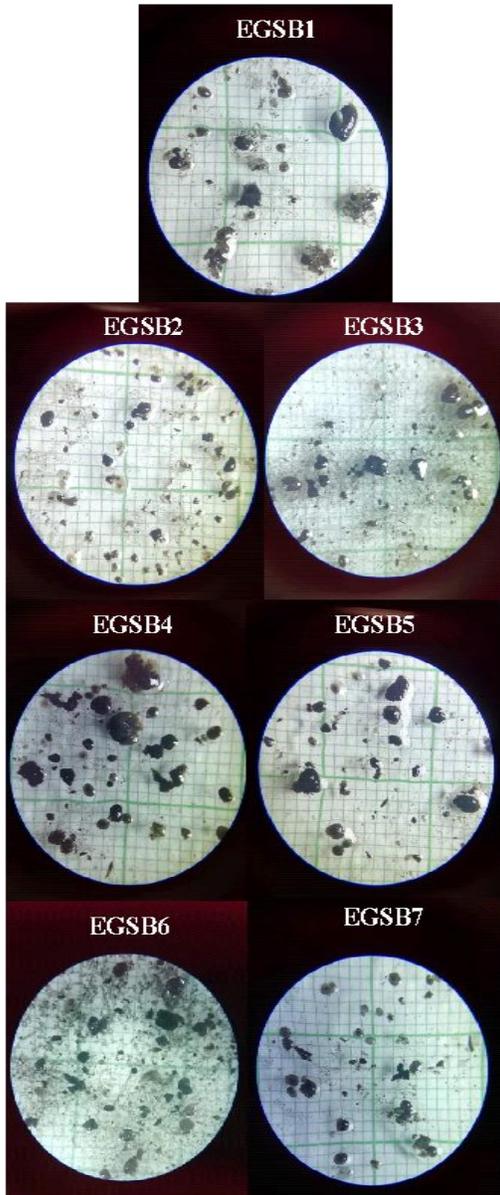


Figura 3.15 Foto granulometría Etapa I (Fuente propia).

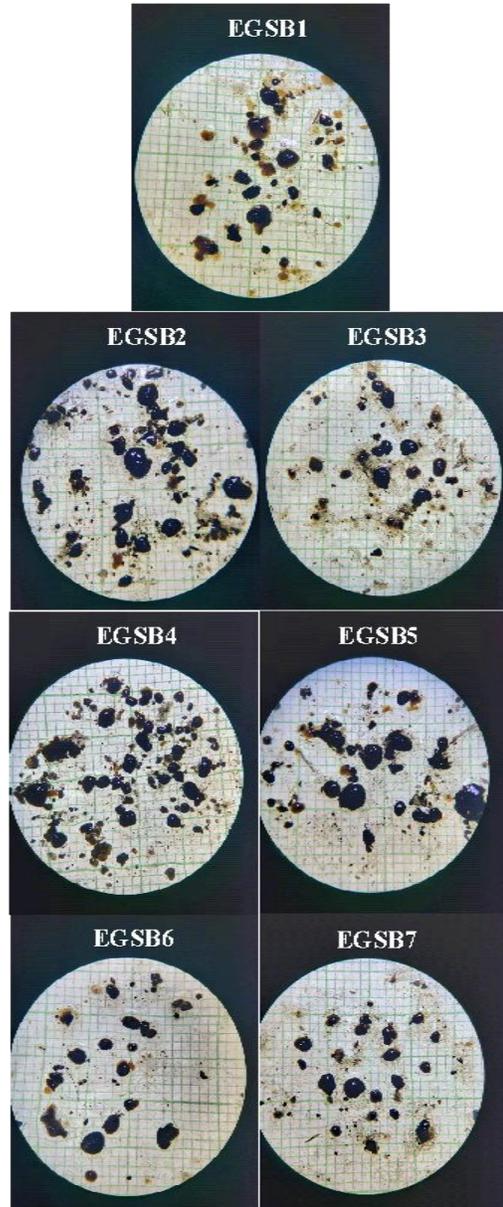


Figura 3.16 Foto granulometría Etapa II (Fuente propia).

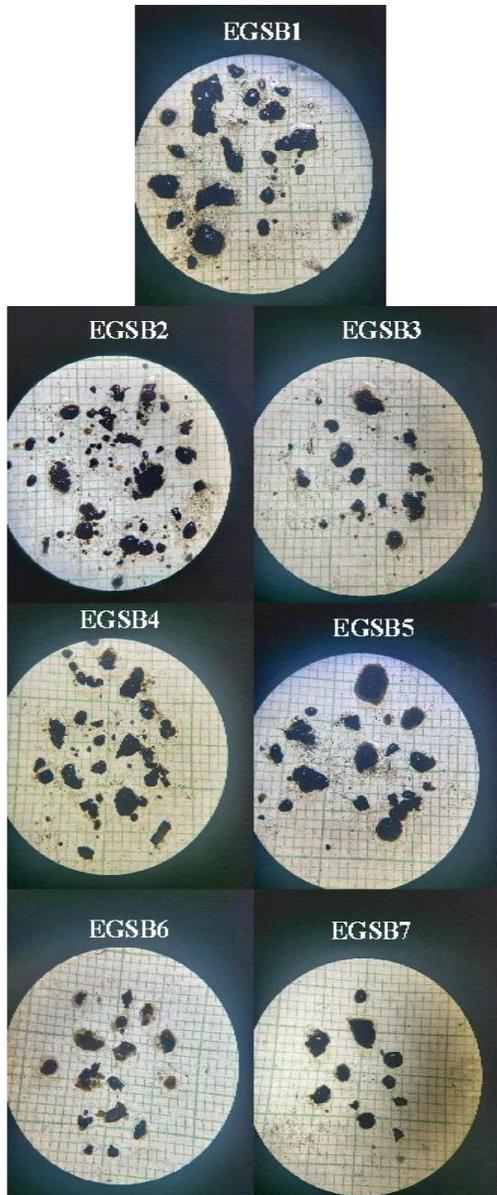


Figura 3.17 Foto granulometría Etapa III (Fuente propia).

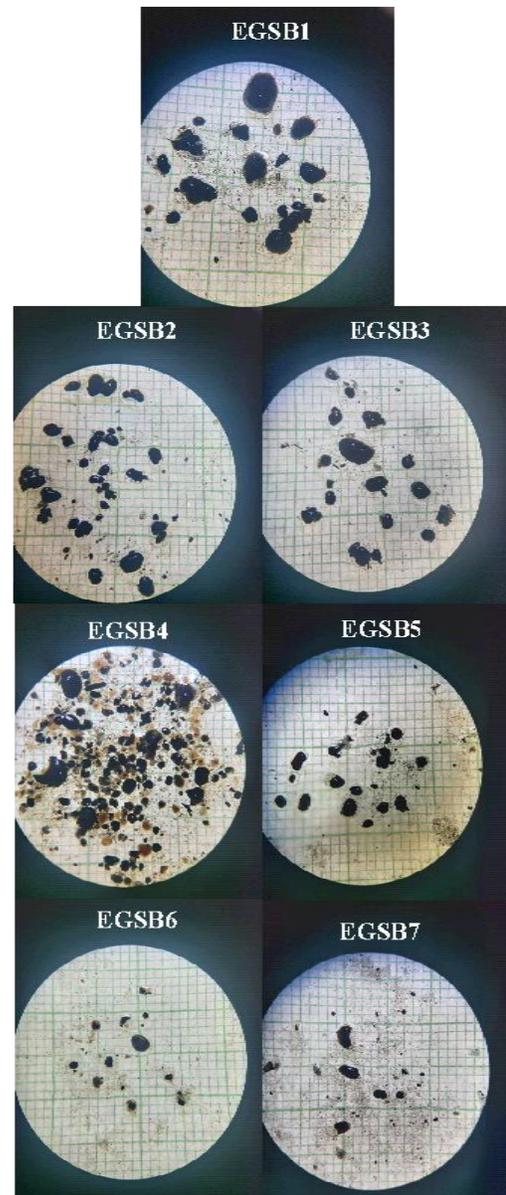


Figura 3.18 Foto granulometría Etapa IV (Fuente propia).

3.4 Conclusiones

Se demostró que el efecto de la CBZ en los microorganismos anaerobios, tuvo una incidencia mayor que la generada por el DCF, situación reflejada en una baja eficiencia de remoción en los reactores analizados con CBZ, frente a las eficiencias de remoción obtenidas con los reactores estudiados con DCF. Una observación importante es la interacción del co-sustrato utilizado en este proyecto, acetato de sodio mezclado con los compuestos farmacéuticos, se evidenció que la presencia de una fuente de carbono adicional al compuesto evaluado puede disminuir la eficiencia del sistema en cuanto la remoción del analito. Sin embargo, los porcentajes de remoción obtenidos no dejan de ser significativos para el caso del DCF, más específicamente en la etapa II.

4. EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL DICLOFENACO SOBRE UN REACTOR AEROBIO SECUENCIADO POR LOTES (SBR)

4.1 Sistemas de tratamiento biológico en discontinuo

El reactor biológico discontinuo secuenciado (Sequencing Batch Reactor, SBR) es un sistema de lodos activados que se opera por lotes (Yang et al., 2010), en el que las operaciones unitarias implicadas son equivalentes a las de los sistemas convencionales de los lodos activados (Mace & Mata, 2002). A diferencia de los sistemas de flujo continuo, ambas, la reacción biológica y la separación de la biomasa tienen lugar en un mismo tanque o unidad de reacción (Irvine et al., 1997).

4.2 Esquema y funcionamiento básico de un reactor secuenciado por lotes

Un sistema SBR es básicamente un tanque que tiene mecanismos de agitación y aireación (Figura 4.1), provisto de un lodo activado encargado de la degradación biológica de la materia orgánica proveniente de las aguas residuales. Las diferentes entradas y salidas del reactor deben estar controladas o temporizadas, y los mecanismos de aireación y agitación deben estar adaptados a los requerimientos del proceso (Barajas, 2002).

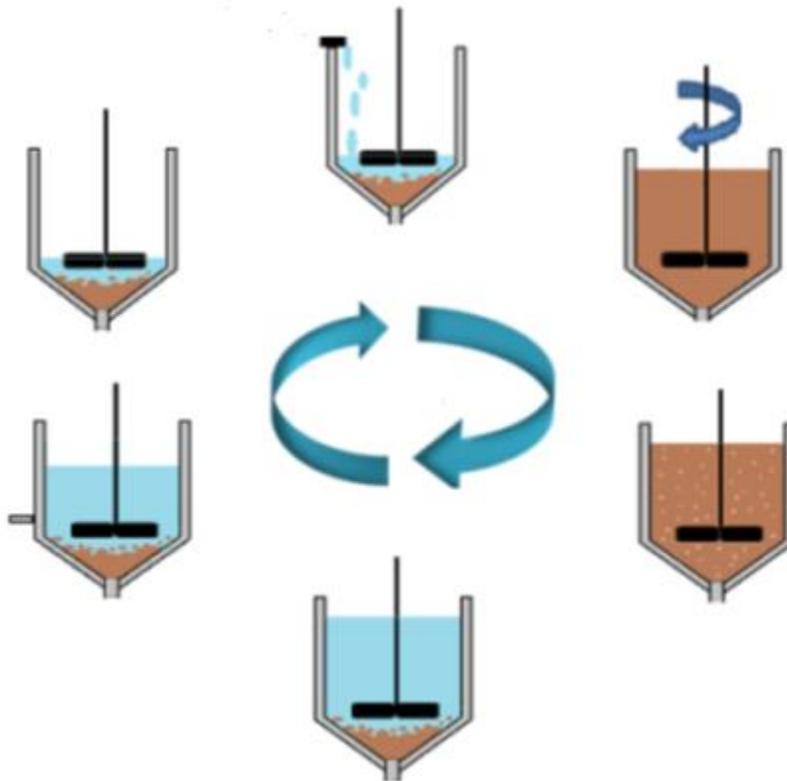


Figura 4.1 Esquema de operación de un reactor SBR (Londoño, 2014).

4.2.1 Etapa de llenado

El ciclo se inicia con el reactor parcialmente lleno, con el lodo activado decantado del ciclo anterior. Típicamente el volumen inicial es un 25% del total (Metcalf-Eddy, 1995). El llenado consiste en ingresar afluente en el reactor hasta completar el 100% del volumen. El llenado suele combinar etapas agitadas anóxicas y aeróbicas. También es posible realizar el llenado o una parte de él sin agitación ni aireación. La duración del llenado suele ser un 25% de la del ciclo.

En la fase de llenado se producen procesos importantes para la eliminación biológica de nutrientes. También se elimina una parte de la materia orgánica biodegradable, si es que se dan las condiciones para la desnitrificación. Las condiciones de mezcla y aireación, y así como la duración del llenado, influyen sobre los procesos de eliminación de nutrientes y sobre la decantabilidad del lodo, tal como se expone posteriormente (Barajas, 2002).

4.2.2 Etapa de reacción

Se detiene el ingreso del afluente e inicia la reacción con agitación y aireación continua hasta alcanzar el nivel deseado para las conversiones bioquímicas específicas (Artan & Orhon, 2005). Ésta es una etapa con buena mezcla, en la que se produce la eliminación biológica de la materia orgánica biodegradable. Si se dan las condiciones necesarias se producen la nitrificación y la eliminación incrementada de fósforo. La duración de este periodo suele ser de un 35% del ciclo (Metcalf-Eddy, 1995). No obstante, al igual que durante el llenado, en esta fase también se pueden emplear distintas condiciones ambientales en el reactor, lo que permite que esta etapa se pueda dividir en varias subetapas:

- Mezcla. El contenido del reactor se mantiene mezclado, pero no está aireado. Se pueden producir, por tanto, reacciones anóxicas o anaerobias, según el aceptor de electrones presente en el medio.
- Mezcla aerobia. En este caso el contenido del reactor se mantiene mezclado y aireado, lo que permite que tengan lugar reacciones aerobias (Aguado, 2005).

4.2.3 Etapa de decantación

La fase de reacción viene seguida por una fase de decantación (no agitada, no aireada), en la que se separa el lodo del agua tratada (Barajas, 2002; Artan & Orhon, 2005).

4.2.4 Etapa de vaciado

El clarificado (efluente) luego de sedimentarse el lodo, es descargado del sistema, hasta dejar el volumen inicial en el reactor (Artan & Orhon, 2005).

4.2.5 Etapa inactiva

Esta etapa funciona como un periodo de reserva que permite incrementar la flexibilidad del sistema y puede ser extendida hasta la duración de una o más fases cuando sea requerido (Artan & Orhon, 2005). El reactor permanece sin funcionar, hasta el inicio del ciclo siguiente. Durante esta fase se produce normalmente la purga, cuando es necesaria. La función de esta fase es permitir la sincronización de dos reactores en paralelo. El SBR está en espera hasta que termina el llenado de otro de los reactores. Esta fase no existe siempre. La mayor parte de los SBR que tratan ARD lo hacen mediante una configuración de dos o más reactores en paralelo. Mientras uno está en etapa de llenado, el otro se encuentra en etapa de reacción o inactivo (Barajas, 2002).

4.3 Microbiología de los lodos activados

La eliminación de la DBO carbonácea, la coagulación de los sólidos coloidales no sedimentables, y la estabilización de la materia orgánica se consiguen, biológicamente, debido a la acción de una variedad de microorganismos, principalmente bacterias. Los microorganismos convierten la materia orgánica carbonosa coloidal y disuelta en gases y tejido celular. El tejido celular tiene un peso específico ligeramente superior al agua y se puede eliminar por decantación (Metcalf-Eddy, 1995).

4.3.1 Microorganismos constituyentes del lodo activado

Un lodo activado es un ecosistema viviente artificial, sometido a la influencia continua de factores bióticos y abióticos generados en los sistemas de tratamiento. Este ecosistema es una masa activa de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aerobia debido a la necesidad de compuestos de carbono y de nutrientes. Dado que el medio de cultivo no siempre es el mismo, la composición microbiológica de un lodo activado no será tampoco constante. De esta manera, la composición de la población microbiana de un lodo activado reflejara todas las situaciones a las cuales el sistema ha sido expuesto (Barajas, 2002).

Las bacterias y los hongos constituyen el grupo de microorganismos más importantes que conforman los lodos activados, encargados de la descomposición de las sustancias contaminantes del agua residual por degradación bioquímica y la formación del floc de lodo activo (Romero, 2004). Ciertos protozoarios osmotróficos (que se alimentan a través de su membrana celular) pueden también ingerir substratos orgánicos solubles, aunque estos protozoarios no pueden competir eficientemente con las bacterias a bajas concentraciones de substrato (Barajas, 2002). Los hongos, aunque son tan efectivos como las bacterias para la estabilización del material orgánico, no son tan comunes, se presentan en condiciones de carencia de nitrógeno o en el tratamiento de residuos ácidos (Romero, 2004).

Un segundo grupo importante son los que utilizan las células bacterianas y otras células microbianas, como substrato alimenticio. A este grupo pertenece la microfauna del lodo activado, compuesta por los protozoarios fagotróficos (los que se alimentan fagocitando)

como los flagelados, rizópodos y ciliados y por los metazoarios microscópicos como los nemátodos, rotíferos y microfauna superior (Barajas, 2002).

4.3.2 Microorganismos bioindicadores del estado de operación de los sistemas de lodos activados

Las PTAR se diseñan para condiciones de estado estacionario. Sin embargo, la operación es dinámica y consecuentemente también lo es la composición de la cadena trófica. Si se registran alteraciones del sistema, tales como incrementos o disminuciones repentinas de la carga orgánica o hidráulica del afluente, o repentinos cambios en la edad del lodo causados por el exceso o déficit de purga de sólidos, la cadena alimenticia se ajustará por sí misma a las nuevas condiciones. Estas condiciones serán marcadas en el sistema a través de la relación F/M donde se obtiene en un punto determinado de la operación del reactor la concentración de la DBO (F) y de la masa de microorganismos presentes (M). De esta manera, para una tanda de carga orgánica aplicada, la DBO disminuye con el tiempo, los microorganismos aumentan hasta un valor máximo y la relación F/M decrece. La figura 4.2 muestra el comportamiento de estos parámetros en el tiempo.

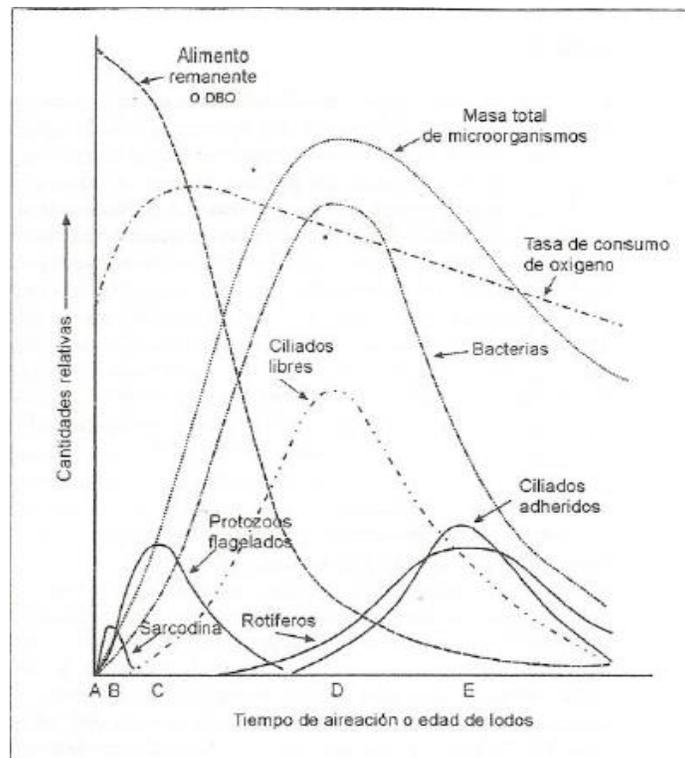


Figura 4.2 Comportamiento de la población de los principales microorganismos involucrados en el proceso de estabilización de la materia orgánica (Romero, 2004; Londoño, 2014).

La evolución temporal suele ser la siguiente. Al principio (punto A), cuando el lodo del sistema es joven y la DBO máxima, las bacterias se encuentran en su proporción más baja y algunos tipos de protozoarios, tales como la Sarcodina, se observan mayoritariamente (punto B). Este tipo de protozoario sólo se podrá observar durante la puesta en marcha de la planta

o cuando el suministro de alimento es alto (Romero, 2004). La Sarcodina es posteriormente remplazada por los protozoarios flagelados (punto C) que tienen un alto grado de movilidad y son capaces de competir por la disponibilidad del alimento disponible más efectivamente que la Sarcodina (Barajas, 2002).

La notable actividad de los flagelados, debido a su movilidad, hace que necesiten mucha energía para mantener su población estable y por ende causan una alta tasa de consumo de oxígeno. Los flagelados son característicos de sistemas de lodo activado de alta carga y representan un lodo joven. Por otro lado, su gran movilidad también hace que no sedimenten bien debido a su baja capacidad para formar floc y, por lo tanto, el efluente de los sistemas de alta carga es generalmente turbio. Los ciliados libres (punto D) son el grupo de protozoarios que remplaza a los flagelados, ya que estos organismos son capaces de sobrevivir con bajos suministros de comida. Cuando estos microorganismos aparecen, ocurre la máxima presencia bacteriana y de muy poca DBO residual (Barajas, 2002). La poca actividad de los microorganismos incide en una tasa de sedimentación más alta. El IVL revela un valor bajo, indicativo de buena sedimentabilidad (Romero, 2004). Cuando el alimento prácticamente se ha terminado, lo cual ocurre con una edad de lodos elevada, las bacterias empiezan a ser fagocitadas por los protozoarios predominantes. En este momento, los ciliados pedunculados y los rotíferos (punto E) comienzan a predominar. Muchos de estos microorganismos (Figura 4.3) permiten conocer el estado en el que se encuentra el sistema, además de las condiciones del afluente, efluente y la concentración de oxígeno disuelto (Barajas, 2002).

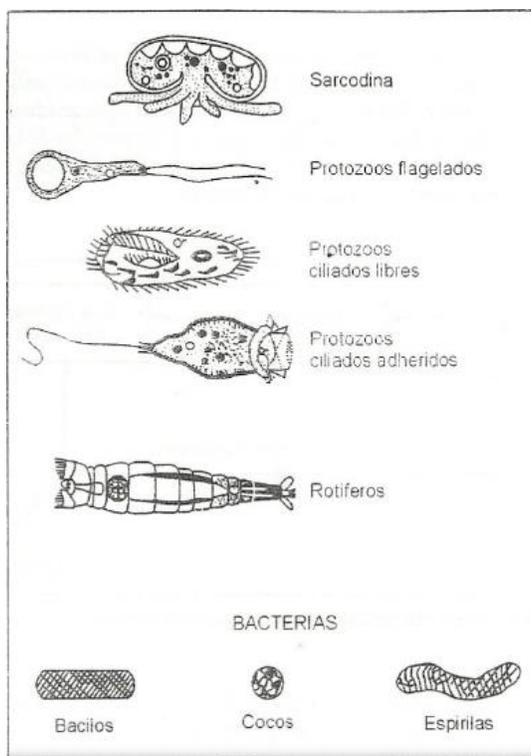


Figura 4.3 Microorganismos comunes en un proceso de lodos activados (Romero, 2000; Londoño, 2014).

4.4 Materiales y métodos

4.4.1 Reactor SBR

Fue usado un reactor SBR (Sequencing batch reactor) en acrílico con una altura total de 70 cm y un diámetro interno de 15 cm (Figura 4.4). El sistema tenía 5 válvulas de cierre rápido de ½ pulgada, una ubicada en la parte inferior del reactor, la cual permitía la purga de lodos. Las otras cuatro válvulas estaban ubicadas de tal manera que permitirán cambios de nivel en el sistema. El primer par de válvulas se encontraba a una altura de 50 cm y 18 cm para el afluente y efluente, respectivamente, que correspondían al nivel bajo de operación del sistema. El segundo par se ubicó a una altura de 65 cm y 33 cm para el afluente y efluente, respectivamente, que correspondían al nivel alto de operación de este. Estos niveles de operación estaban configurados a partir del PLC (Control Lógico Programable) empleando sensores de nivel que controlaban automáticamente el flujo de agua que ingresaba al reactor (Londoño, 2014).



Figura 4.4 Foto del sistema SBR instalado en el laboratorio del grupo GDCON (Fuente propia).

Adicionalmente, el sistema fue dotado de varios dispositivos que dieron lugar a las diferentes configuraciones de operación, como se muestra en las figuras 4.5a y 4.5b.

El ingreso del agua se realizó por medio de una bomba peristáltica Masterflex referencia System model (N° 7553-70) motor (N° 7553-02 modelo 77200-62) con capacidad 6-600 RPM. La agitación fue realizada a través de un agitador Heidolph RZR 2021. La paleta de agitación empleada para el sistema SBR fue elaborada con una varilla de acero y los bordes

fueron contruidos en aluminio. Una representación esquemática de esta se presenta en la figura 4.5b (Londoño, 2014).

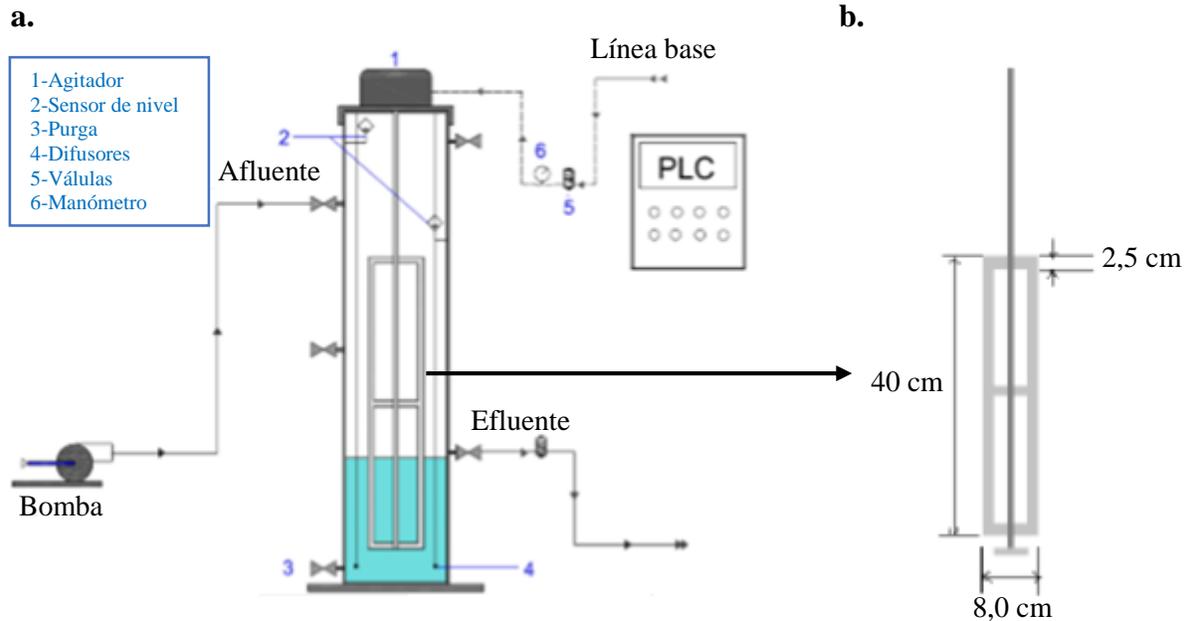


Figura 4.5 Diagrama del reactor SBR utilizado en este estudio. (a) Esquema del funcionamiento del reactor SBR. (b) Esquema de la paleta de agitación del sistema SBR (Londoño, 2014).

El aire fue suministrado a través de una tubería de cobre equipada con dos reguladores de presión los cuales permitieron suministrar un flujo de aire adecuado para toda la columna de agua sin generar fuerte turbulencia en el interior del sistema que afectara la formación del floc. La masa de aire fue inyectada al reactor por medio de mangueras plásticas a las cuales se les colocó piedras de difusión buscando generar finas burbujas de aire y facilitar la transferencia de oxígeno para los microorganismos. El ingreso del flujo de aire fue controlado mediante el uso de una electroválvula a partir de la configuración asignada a través del PLC. La salida del efluente fue controlada con el uso de una electroválvula ubicada luego de la válvula de cierre rápido. Al igual, que la electroválvula de flujo de aire esta fue controlada por la configuración asignada por el PLC.

4.4.1.1 Automatización y control del reactor SBR

La operación del reactor se realizó a través de un LOGO 230 RC SIEMENS (Figura 4.6) con base en la implementación de un programa de automatización. Este programa fue desarrollado buscando gran versatilidad del sistema para operar bajo diferentes configuraciones en cuanto a llenado y reacción, además de los diferentes tiempos de duración de cada etapa. Inicialmente el sistema permite seleccionar el nivel de trabajo alto o bajo y luego permite definir la forma de llenado del reactor que puede ser simple (sin reacción) o un llenado con reacción (aireación o agitación o una combinación de las dos). Igualmente,

para la etapa de reacción diferentes configuraciones pueden ser aplicadas las cuales se describen en la figura 4.7 como la configuración a, b, c, d y e (Londoño, 2014).



Figura 4.6 Imagen de los principales componentes del sistema de control del SBR (Londoño, 2014).

La versatilidad de este programador permitió operar 20 configuraciones diferentes con la posibilidad de implementar los tiempos deseados de acuerdo con las necesidades del estudio. Adicionalmente, los ciclos pueden ser repetidos n veces sujetos a la programación de la experimentación. La figura 4.7 muestra un resumen de todas estas posibles configuraciones con las cuales se puede operar el sistema a través del PLC.

Es importante aclarar que para el reactor no se cuenta con tiempos de llenado, este se basa en la implementación de un nivel que indica automáticamente hasta que momento opera la bomba. Sin embargo, la regulación del caudal a través de la bomba peristáltica permitió establecer el tiempo de llenado requerido en la experimentación.

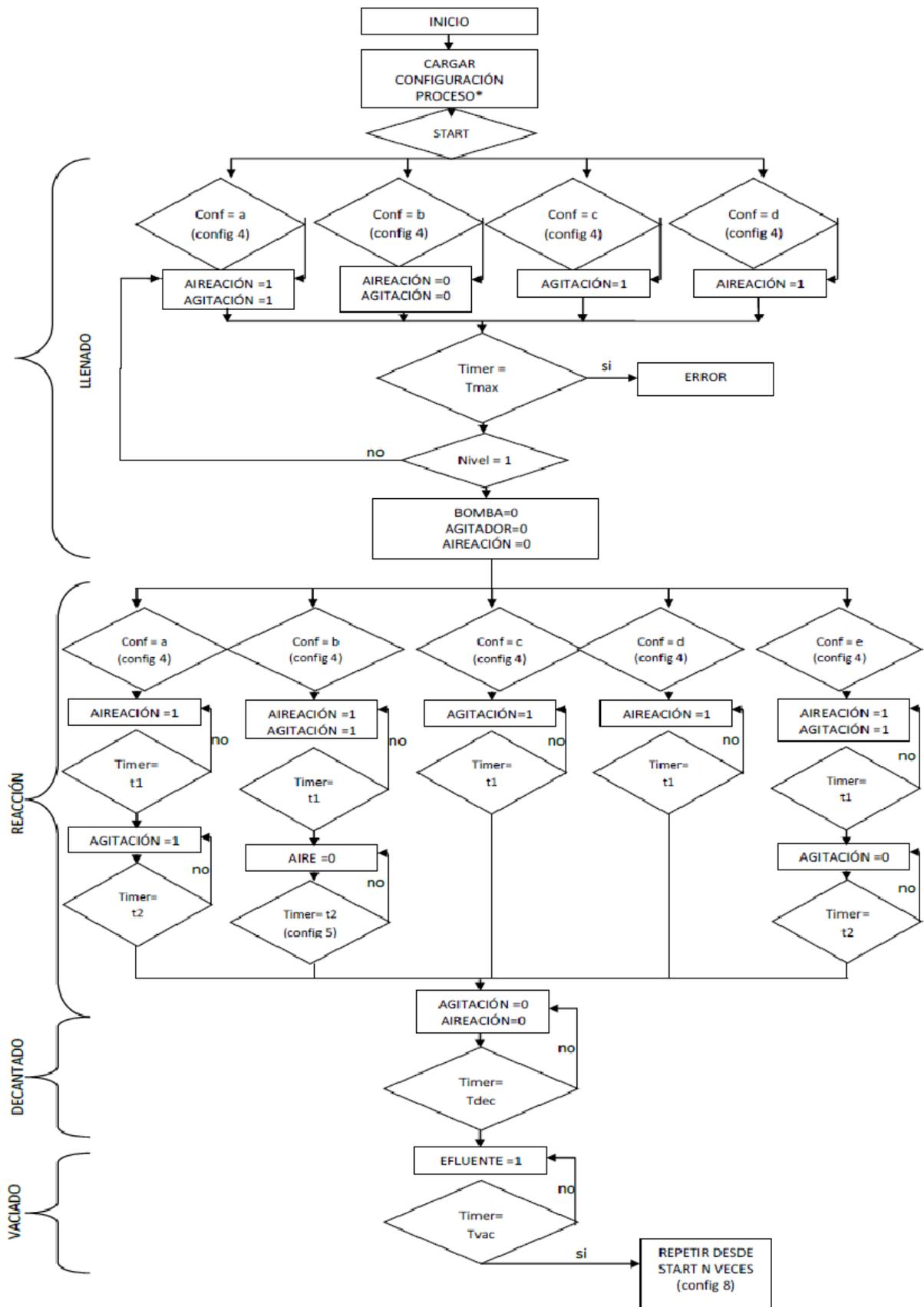


Figura 4.7 Diagrama de bloques reactor SBR (Londoño, 2014).

4.4.2 Caracterización del inoculo

El inoculo empleado para el arranque del reactor fue un lodo aerobio proveniente del sistema de tratamiento de aguas residuales de la Planta San Fernando en el municipio de Itagüí, Antioquia. El lodo fue obtenido de la recirculación del sistema de lodos activados de la planta. La caracterización del lodo se realizó a través de parámetros como SST y SSV, VSed, IVL y la observación al microscopio.

4.4.3 Agua residual sintética

El agua residual sintética preparada para el reactor aerobio fue de 21 L diarios. Se adicionó acetato de sodio a una concentración de 247.59 ± 10.57 mg/L de DQO y se adicionó 1 mL de macronutrientes y 1 mL micronutrientes por cada litro de alimento. Adicionalmente se enriqueció el alimento con el analito de interés a cada concentración de trabajo, los cuales fueron diluidos previamente en metanol. La relación DQO/N/P = 100/5/1 y la dosificación de nutrientes empleada en la preparación del agua residual sintética fueron referenciadas por Molina, et al. (2008) y APHA, (2017), respectivamente, y se muestra en las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1 Dosificación de nutrientes empleada en la preparación del agua residual sintética (APHA, 2017).

Nutriente	Volumen adicionado (mL/L)
Cloruro de amonio 0.71 N	1
Cloruro de calcio 0.25N	1
Sulfato de magnesio 0.41N	1
Cloruro férrico 0.018N	1
Solución de elementos traza	1

La solución de elementos traza fue constituida de acuerdo con la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Composición de la solución de elementos traza (APHA, 2017).

Compuesto	Concentración (mg/L)
MnSO ₄ .4H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	57
ZnSO ₄ .7H ₂ O	43
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	35
FeCl ₃ -EDTA	100

4.4.4 Estrategia operacional

La operación del reactor SBR fue realizada a través de la implementación de tres etapas en las cuales se incluyó el arranque y la aplicación de concentraciones de DCF. En las etapas intermedias entre cada carga se dio lugar a periodos de operación sin la adición del contaminante con el fin de permitir un tiempo de estabilización del reactor y evaluar la recuperación de la biomasa. La concentración de la DQO aportada por el acetato de sodio,

247.59±10.57 mg/L, permaneció constante durante toda la experimentación de. La tabla 4.3 presenta un esquema general de las condiciones operacionales aplicadas en este estudio.

Tabla 4.3 Estrategia operacional del reactor SBR.

Etapas	Días de operación (d)	Acetato de sodio (g)	DCF (ug/L)
I	0 - 81	18.8	---
II	82 – 137 ¹	18.8	100
III	146 - 203	18.8	500

El TRH del sistema fue de 12 horas. Durante este tiempo se llevó a cabo la implementación de las diferentes fases que conforman el ciclo de operación del sistema tal y como se muestra en la figura 4.8 y la edad de lodos se mantuvo en un promedio de 25 d.

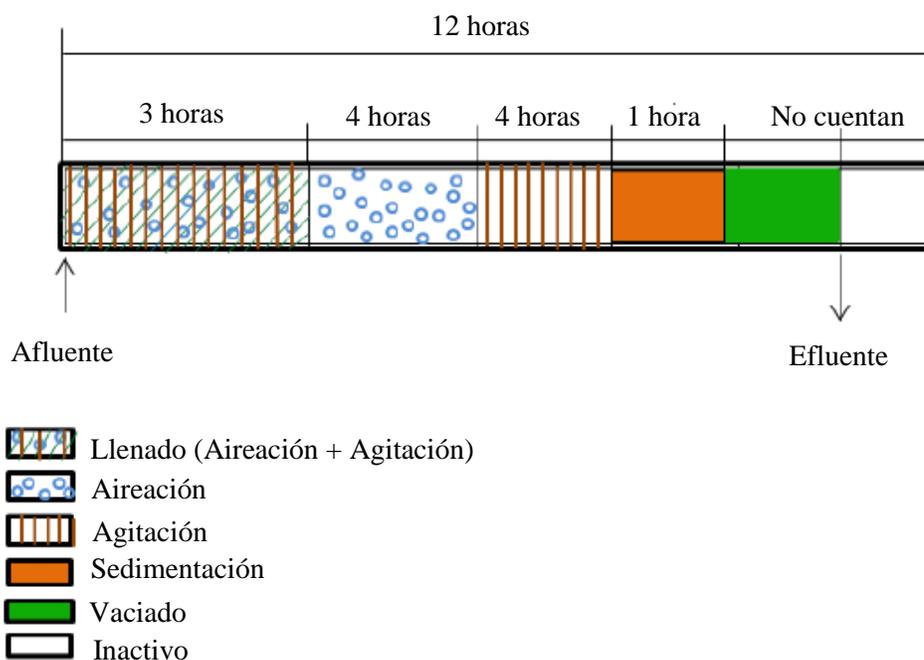


Figura 4.8 Esquema de los ciclos de operación del reactor SBR

¹ En el intervalo de tiempo de 138 – 145 días de operación se implementó un tiempo de receso en cuanto a la dosificación de compuesto farmacéutico, con el objetivo de eliminar una posible interferencia ocasionada por la propiedad de bioacumulación, y así iniciar la etapa III.

4.5 Resultados y análisis

4.5.1 Caracterización de la biomasa

Los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización de la biomasa (Tabla 4.4) revelaron una concentración de SST y SSV con valores de 6788 mg/L y 3978 mg/L, respectivamente. Lo anterior muestra, una relación SSV/SST de 0.59 indicando que aproximadamente el 59% de los sólidos totales presentes en la biomasa aerobia son de naturaleza orgánica.

Tabla 4.4 Resultados de la caracterización del lodo anaerobio empleado como inóculo del reactor SBR.

Parámetro	Unidad	Valor
SST	mg/L	6788
SSV	mg/L	3978
SSV/SST	---	0.59
Vsed	m/h	0.0114
IVL	mL/g	33.88

De igual manera, la velocidad de sedimentación (Vsed) fue evaluada para esta muestra de lodo debido a la importancia de este parámetro en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales. Como se mencionó anteriormente, la velocidad de sedimentación de lodos es un factor crítico que regula la separación de la biomasa de la fase líquida y afecta directamente la calidad del efluente (Li & Yu, 2011). Este parámetro de operación es un punto clave en el diseño y dimensionamiento de los sedimentadores secundarios en los procesos de lodos activados, en el caso del SBR, influye en el tiempo destinado para el ciclo de sedimentación. El comportamiento de este proceso de sedimentación para el lodo de este estudio se presenta en la figura 4.9. El registro de Vsed promedio obtenido fue de 0.0114 m/h. Resultado que muestra una baja sedimentabilidad del inóculo en contraste con valores de sedimentación reportados para floculos, para los cuales se reportan valores de Vsed de 2.24 m/h (Londoño, 2014).

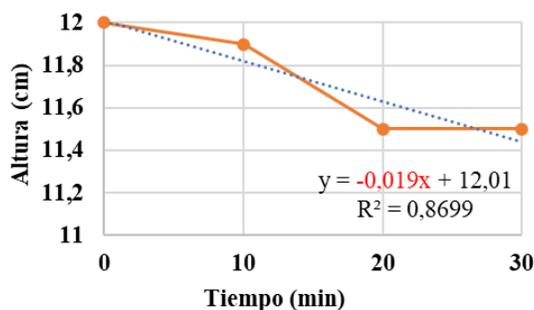


Figura 4.9 Representación gráfica de la velocidad de sedimentación, con curva velocidad de sedimentación y pendiente del tramo más recto.

El valor de IVL obtenido en la caracterización del lodo de estudio fue 33.88 mL/g. Según Molina et al. (2008), valores de $IVL < 100$ ml/g indican una buena sedimentabilidad, resultado que sirve como apoyo para el análisis para la Vsed. La figura 4.10 muestra los organismos predominantes en la muestra de lodo observados a un campo de 40X, en la cual se observa protozoos, bacilos, entre otros de acuerdo con la caracterización de Romero, 2000.

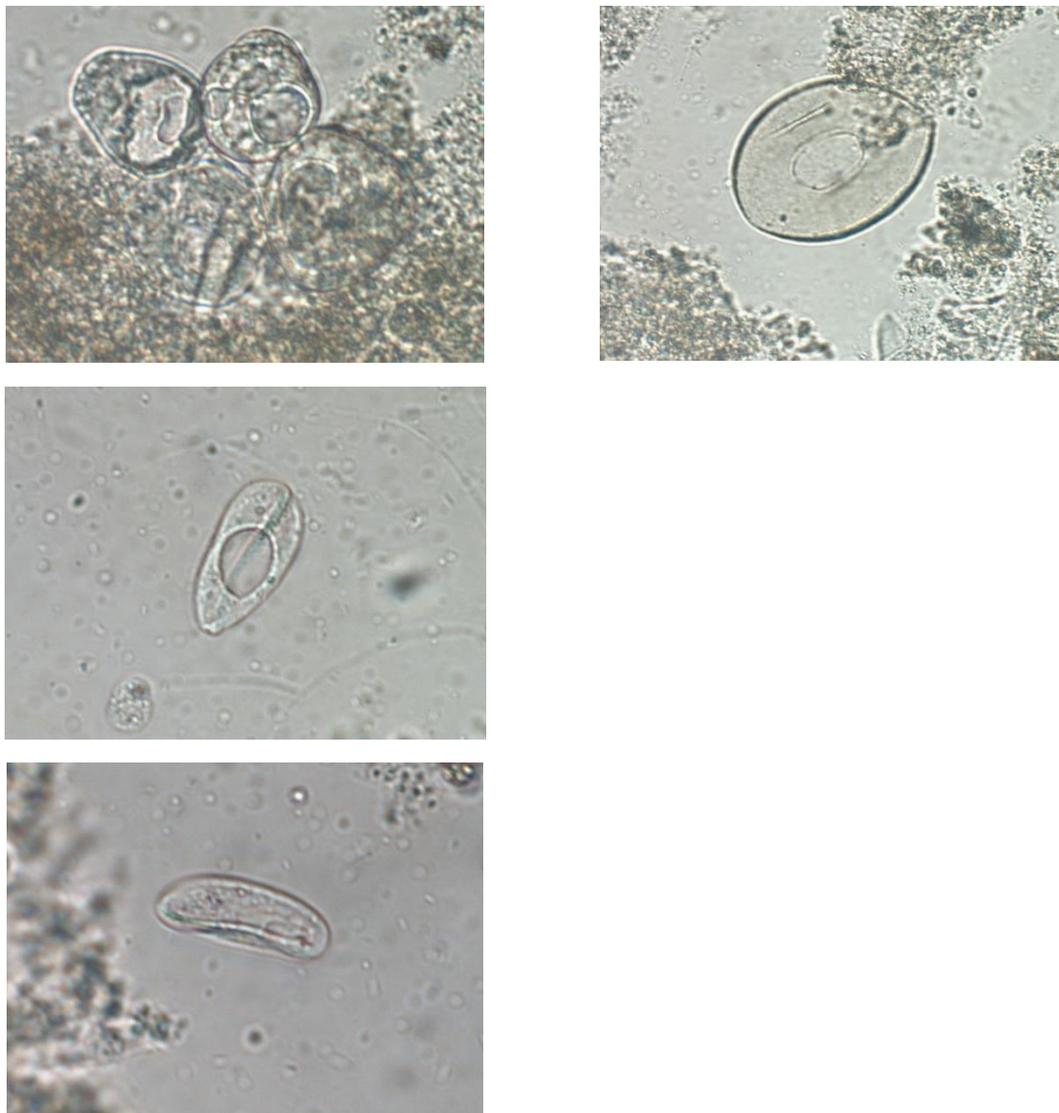


Figura 4.10 Fotos observación al microscopio de inoculo empleado (Fuente propia).

El reactor SBR fue operado bajo la aplicación de cargas de 100 y 500 $\mu\text{g/L}$ de DCF. Cada carga se aplicó de manera individual con el objetivo de identificar el efecto por separado de cada concentración sobre el sistema aerobio. La experimentación para cada compuesto se basó en la implementación de 3 etapas de operación caracterizadas por la ausencia o presencia de cargas del contaminante de interés.

4.5.1 Arranque y optimización: etapa I

La operación del sistema SBR durante esta etapa se basó en la remoción exclusiva del carbono orgánico aportado por el acetato de sodio. Los resultados del comportamiento en la etapa I respecto a los parámetros de seguimiento, oxígeno disuelto (OD) y pH se evidencia en la figura 4.11a durante 81 días que duró el reactor SBR en la etapa I.

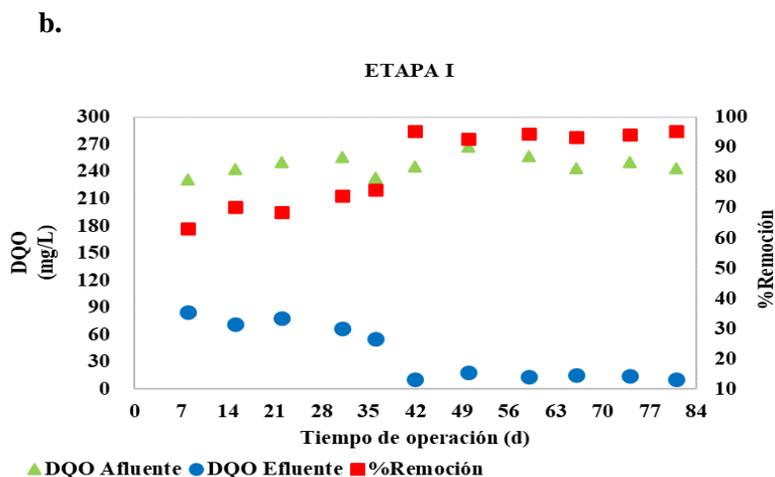
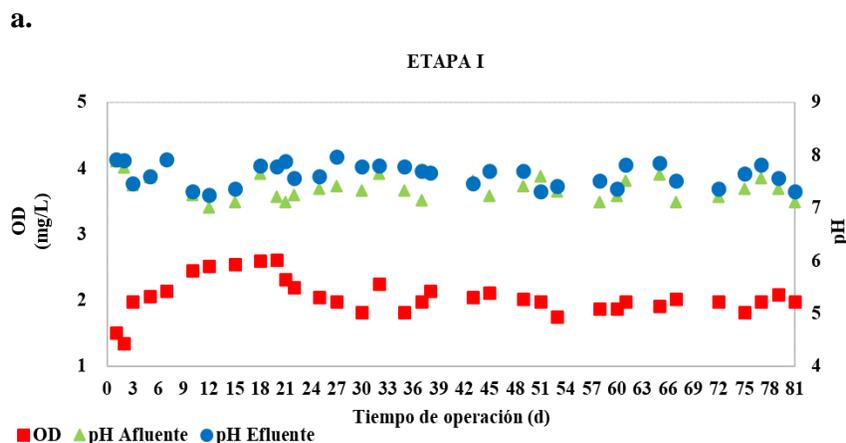


Figura 4.11 Comportamiento del reactor SBR en la etapa I. (a) Variación de pH en el afluente y efluente y el OD. (b) Variación de DQO en el afluente y efluente y el porcentaje de remoción

Para el reactor SBR en la etapa I los valores de pH registraron un promedio de 7.39 ± 0.24 y 7.63 ± 0.21 en el afluente y efluente respectivamente, mostrando que no hubo efecto sobre el pH por acción del reactor y respecto al OD registró un promedio de 2.05 ± 0.28 mg/L, valor que se encuentra en el límite superior de concentración mínima de oxígeno disuelto en el tanque de aireación que se debe mantener en 1.0-2.0 mg/L, aunque en algunos casos puede estar mayor a 2.0 mg/L (Romero, 2000).

El reactor mostró condiciones de estabilidad a partir de los 42 días de operación aproximadamente, estabilidad evidenciada mediante el comportamiento de la DQO. De

acuerdo con la figura 4.11b, la DQO promedio en el afluente fue 247.59 ± 10.57 , que a partir del día 42 el porcentaje de remoción promedio calculado a partir de la concentración inicial en términos de DQO fue $94.33 \pm 1.02\%$, lo que indica que sistema SBR es eficiente en la remoción del material orgánico. Londoño (2014) en esta misma etapa alcanzó 98%.

4.5.2 Operación y rendimiento del reactor SBR para las etapas II y III bajo la aplicación de cargas de DCF.

En estas etapas se adicionaron cargas de DCF en orden creciente de concentración de 100 y 500 $\mu\text{g/L}$ en presencia de co-sustrato. En el caso de la experimentación bajo la aplicación de cargas de DCF (Figura 4.12), los porcentajes de remoción del DQO mostraron un alto rendimiento del sistema con valores promedio de $86.32 \pm 5.79\%$ y $84.76 \pm 1.36\%$ para las etapas II y III, respectivamente. Estos resultados permitieron estimar un alto rendimiento del sistema acorde con el rendimiento observado en la etapa en la que no se aplicó el contaminante (etapa I).

Por su parte, el ensayo bajo la aplicación de cargas de DCF (Figura 4.12) presentó un rendimiento decreciente en la remoción del contaminante, en contraste, con el aumento en la concentración del analito. Los valores de remoción promedios obtenidos fueron de $67.05 \pm 2.06\%$ y $47.18 \pm 5.70\%$ para las etapas II y III, respectivamente. Estos resultados muestran una fuerte relación entre la caída del rendimiento del SBR con la presencia del DCF, lo cual puede ser generado por efectos inhibitorios del compuesto sobre las poblaciones microbianas, condición que no solo redujo la eficiencia del sistema sino también la concentración de biomasa en el tiempo (Ver Tabla 4.5), entonces el aumento en las cargas del DCF puede disminuir la tasa de degradación biológica del compuesto y generar efectos inhibitorios en el sistema, condición que se ve reflejada en la remoción de DQO, la cual disminuye con la presencia del contaminante.

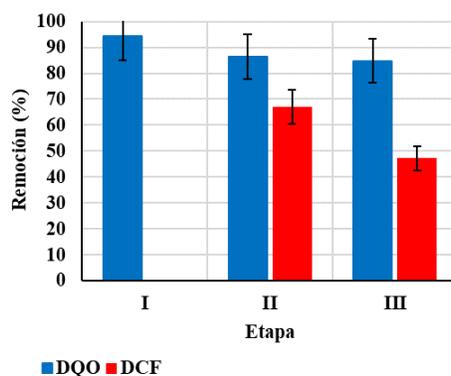


Figura 4.12 Comportamiento del reactor SBR en el transcurso de cada etapa.

Para el ensayo bajo la aplicación de cargas de DCF, los valores de pH del efluente variaron entre 6.4–7.7. Para este estudio, se evidencia que el pH se conservó entre los valores apropiados para el óptimo desempeño de la biomasa para la cual se reporta rangos adecuados de pH entre 6.5–8.5 (Torrescano, 2009). Por su parte, el OD en los ciclos de aireación presentó un valor medio global de 5.5 ± 0.87 mg/L y 5.0 ± 0.98 mg/L para los ensayos con 100

y 500 µg/L de DCF respectivamente. Estos valores indican que, durante la experimentación, en los ciclos de aireación, se garantizó un adecuado suministro de OD para el proceso de oxidación de la materia orgánica y para satisfacer la demanda de la masa microbiana existente, logrando mantener un residual de este por encima de 2 mg/L (Romero, 2000).

4.5.3 Comportamiento de la biomasa

El estudio de la dinámica de la biomasa en el sistema SBR en la etapa de arranque y estabilización, así como bajo la aplicación de cargas de DCF se basó en las características de sedimentación, IVL y concentración de SSV y SST. La tabla 4.5 muestra el comportamiento de estos parámetros al finalizar cada una de las etapas de operación del sistema.

Tabla 4.5 Variación de la biomasa en el reactor SBR.

Etapa	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SSV/SST	IVL (mL/g)	Vs (m/h)
I	5124	2669	0.52	37.2	0.013
II	1972	1635	0.82	48.28	0.018
III	870	578	0.66	67.51	0.036

El comportamiento en la sedimentación de la biomasa durante las diferentes etapas de operación presentó una mejora continua con respecto al tiempo de funcionamiento del SBR. Este comportamiento fue registrado para la experimentación con cargas de 100 y 500 µg/L de DCF con valores en la Vsed 0.018 y 0.036 m/h respectivamente.

Por su parte, los registros del IVL variaron para el ensayo con la aplicación de cargas de DCF. Estos valores, según Molina et al. (2008), tienen un grado de sedimentabilidad bueno por encontrarse ≤ 100 mL/g. Estas condiciones de sedimentabilidad permitieron un buen desempeño del sistema SBR en cada uno de los ciclos de operación, lográndose retener la masa sólida dentro del reactor en un tiempo menor al estimado en la fase de sedimentación.

Las concentraciones de SST y SSV durante la operación del sistema bajo los dos contaminantes de estudio presentaron un comportamiento decreciente (Tabla 4.5). Este comportamiento fue más pronunciado al partir de una concentración de SST y SSV con valores de 6788 mg/L y 3978 mg/L, respectivamente, y registrar al final de la experimentación valores de 870 mg/L para los SST y 578 mg/L para los SSV. Los resultados indican que la reducción en la concentración de la biomasa está relacionada con el rendimiento del sistema en la remoción de este compuesto. Para tal caso, se evidencia que la pérdida de biomasa indica una menor concentración de sólidos a medida que se incrementaba la concentración del contaminante, y en contraste, una menor eficiencia de remoción del DCF.

Esta tendencia decreciente de la biomasa muestra el efecto inhibitorio ejercido por las concentraciones de DCF sobre las poblaciones microbianas. Para este punto, se observa que la mientras DCF aumento 5 veces su carga inicial, la biomasa redujo su concentración más del 50% de la concentración inicial de partida. Esto explica la consecuente reducción de la eficiencia del sistema en la remoción del DCF.

4.6 Conclusiones

La operación del sistema SBR implementado con configuraciones simples para la remoción de DQO, con un tiempo de retención hidráulico de 12 horas y una concentración continua de acetato de sodio de 247.59 ± 10.57 mg/L logró remover eficientemente concentraciones de 100 y 500 $\mu\text{g/L}$ de DCF con porcentajes de remoción superiores al 45% del analito. Adicionalmente, se estimó que el incremento en las concentraciones del analito generó efecto negativo en el sistema de tratamiento, ya que redujo la eficiencia de remoción de DQO. Contrario a lo esperado, el incremento en la carga del contaminante mejoró la respuesta de operación del reactor, presentando mejoras en las características físicas de la biomasa como en la V_{sed} y el IVL.

Se evidenció que las concentraciones de DCF (100 y 500 $\mu\text{g/L}$) no solo interfirieron en la eficiencia de remoción del compuesto, sino que igualmente, afectó la eficiencia de remoción del DQO registrándose rendimientos hasta del 94% al 84%. Este comportamiento se presentó en las etapas en la cuales la biomasa estuvo en contacto con las concentraciones del contaminante. En las etapas intermedias sin el compuesto, la eficiencia de remoción del DQO se recuperó. Esta condición indicó los efectos negativos del compuesto y su concentración sobre la biomasa del reactor.

5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis exploratorio de los datos muestra el comportamiento de los porcentajes de remoción en las variables de DQO, CBZ y DCF al inicio y al final de la experimentación en los reactores EGSB, además de un análisis comparativo entre los reactores EGSB y el reactor SBR para la remoción de DCF.

5.1 Análisis general del porcentaje de remoción para las variables DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB

En los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7, la remoción de DQO es mayor que la remoción CBZ (Figura 5.1). Mientras que en EGSB4 y EGSB5, aunque la media DQO es mayor que la media DCF, no se puede asegurar que el DQO tenga más eficiencia de remoción, dado que la variabilidad de DCF es muy alta. La remoción de CBZ es la menos eficiente.

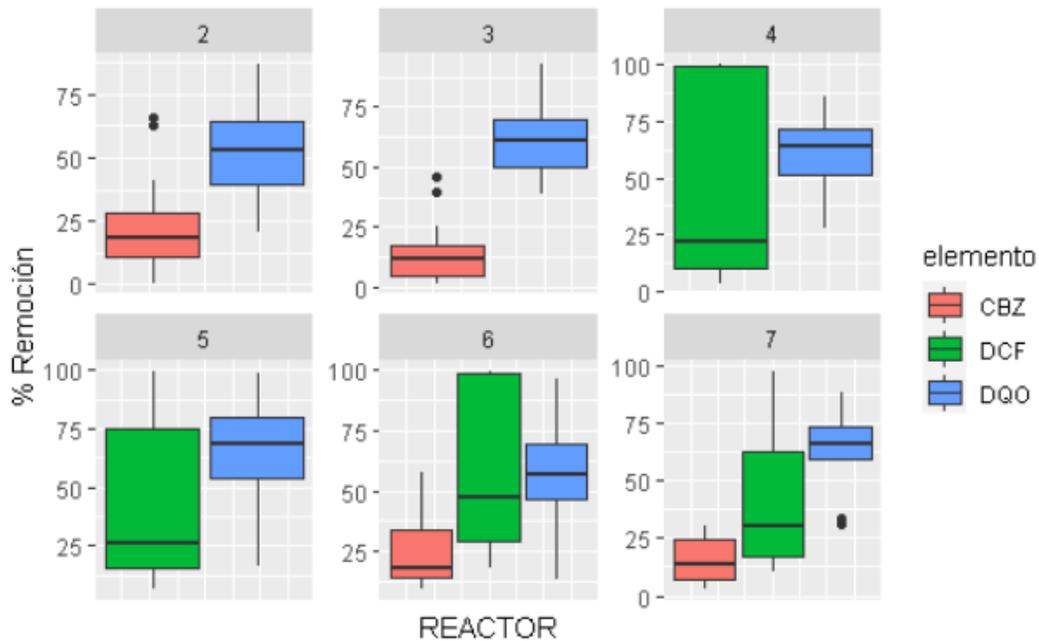


Figura 5.1 Porcentaje de remoción en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7 para DQO y según la estrategia operacional para CBZ y DCF.

La tabla 5.1 muestra lo analizado en la figura 5.1, donde se encontró que el DCF tiene la mayor variabilidad, representada a continuación por la desviación estándar.

Tabla 5.1 Resumen estadístico para el análisis del porcentaje de remoción de DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.

Resumen Estadístico			
	<i>CBZ</i>	<i>DCF</i>	<i>DQO</i>
Recuento	23	23	23
Promedio	20,207	52,3252	62,0317
Desviación Estándar	13,5452	33,9444	19,5143
Coefficiente de Variación	67,0326%	64,8719%	31,4585%
Mínimo	2,81	10,14	30,91
Máximo	57,73	99,76	96,58
Rango	54,92	89,62	65,67
Sesgo Estandarizado	2,31404	0,75423	-0,646642
Curtosis Estandarizada	1,38758	-1,57608	-0,824096

De la figura 5.2 se evidenció que no se presentaron correlaciones significativas entre los porcentajes de remoción de DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.

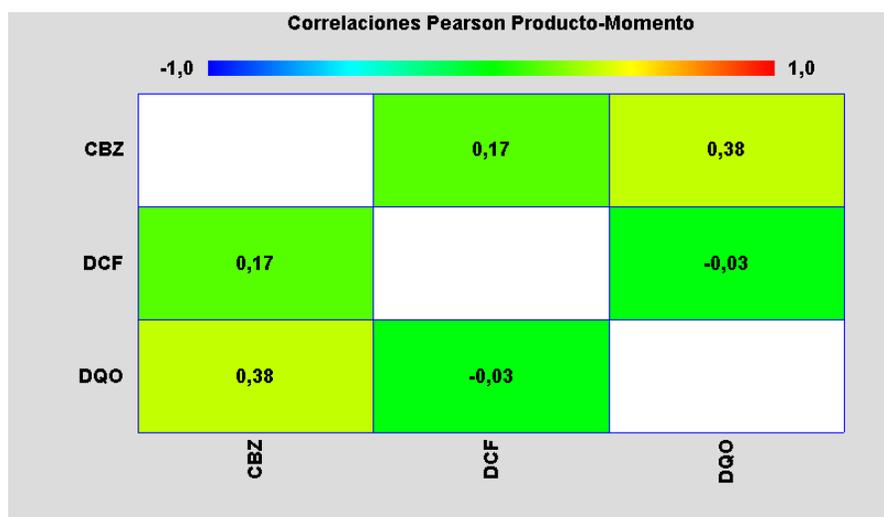


Figura 5.2 Correlación entre los porcentajes de remoción de DQO, CBZ y DCF en los reactores EGSB.

5.2 Variable respuesta remoción DQO en los reactores EGSB

Al analizar la eficiencia de DQO por cada etapa (Figura 5.3), no se tienen mayores diferencias, sólo la etapa I se separa de las otras medias, pero no es significativo. La etapa II presentó la mayor variabilidad. En cuanto a la concentración del compuesto se muestra que no tiene un efecto creciente en la respuesta, las medias son casi iguales y no aumentan en la medida que aumenta la concentración del analito. Condición que indica que la concentración del compuesto no tiene efecto en la remoción de la DQO.

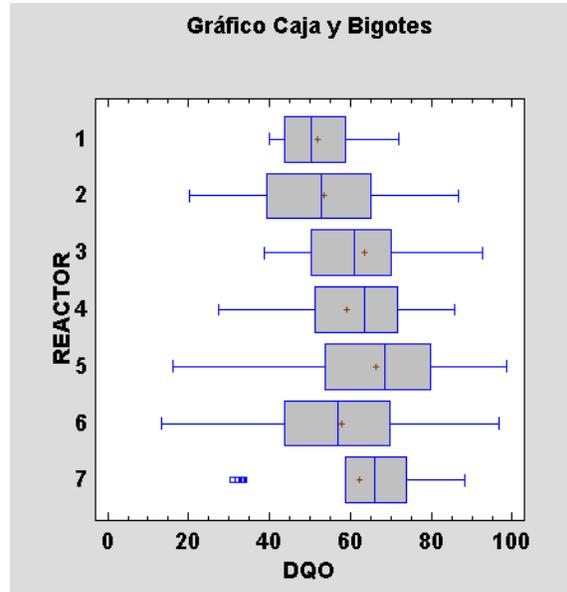
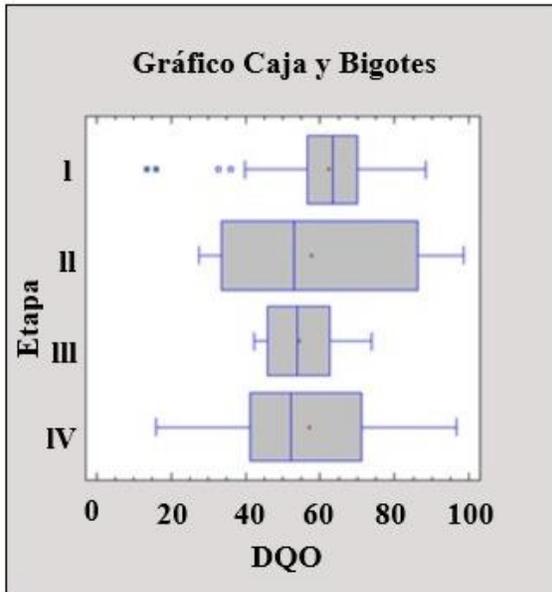


Figura 5.3 Gráficos de boxplot para la remoción de DQO en los reactores EGSB

En EGSB3, EGSB5 y EGSB6 en la Etapa II se presentó la mayor remoción de DQO (Figura 5.4), condición que parece indicar que la presencia de un compuesto u otro no tiene una incidencia significativa en la respuesta de remoción de DQO; mientras que en EGSB4 y EGSB7, en esta misma etapa tuvo la menor remoción, por esto hay tanta variabilidad en esta, esto último teniendo en cuenta, que los reactores EGSB4 y EGSB7 tienen en común dosificación de DCF y presencia de co-sustrato, indicando que no favorece la remoción de DQO.

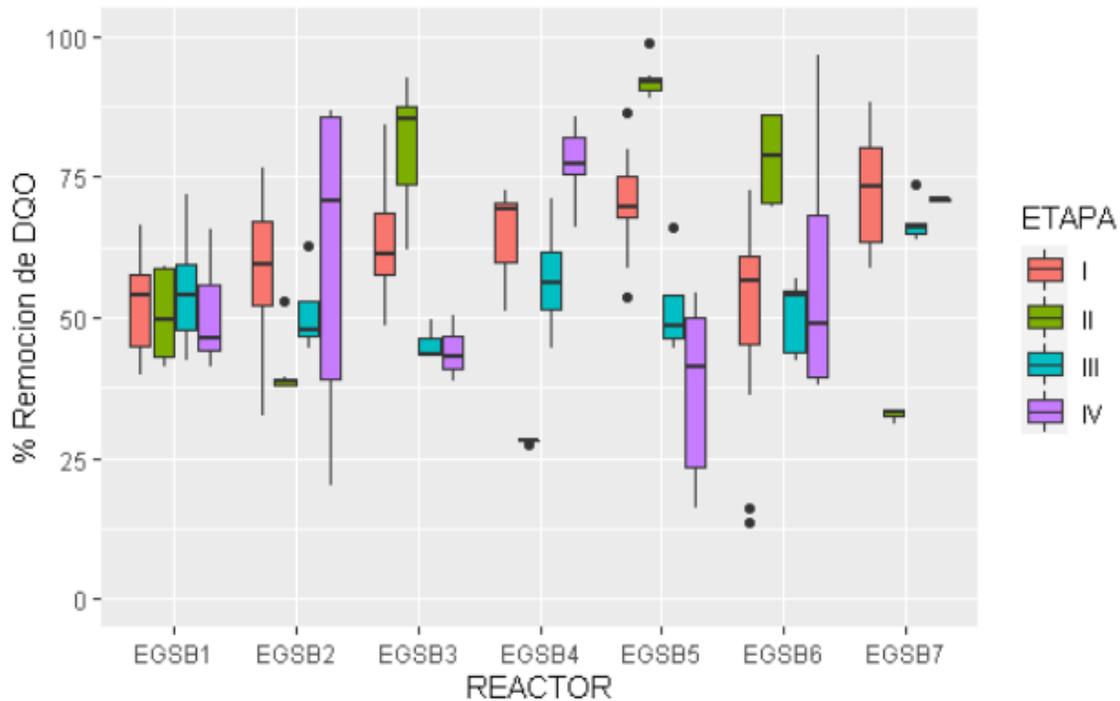


Figura 5.4 Porcentaje de remoción de DQO para cada etapa de los reactores EGSB.

Se presentaron dos correlaciones positivas y dos negativas que se podrían considerar significativas (Figura 5.5). Relación inversa ente EGSB3 y EGSB4, y entre EGSB3 y EGSB7; y una relación directa entre EGSB3 y EGSB5, al tener en común ausencia de co-sustrato, y entre EGSB4 y EGSB7, al tener en común presencia de co-sustrato.

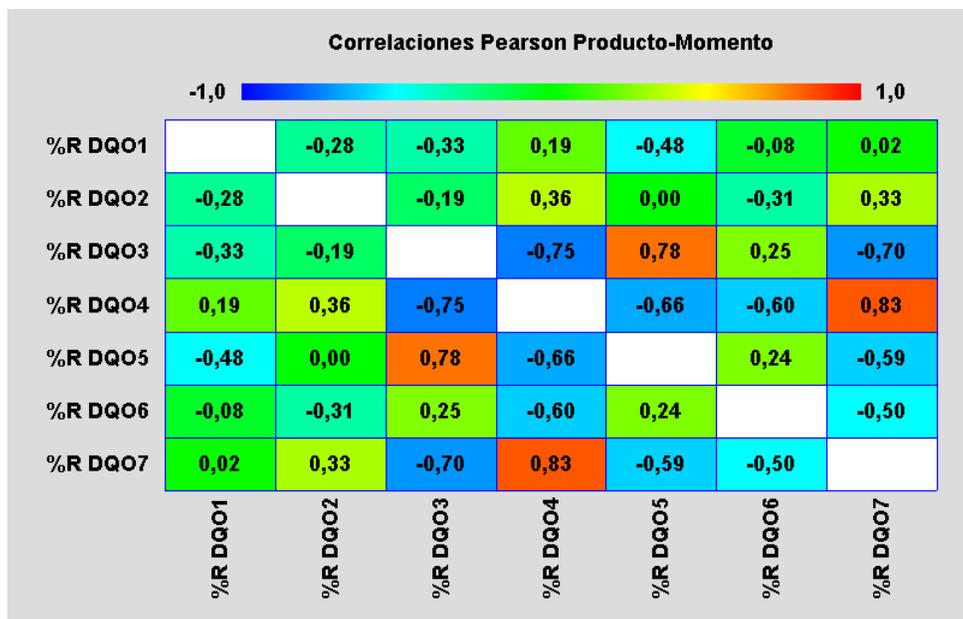


Figura 5.5 Correlación porcentajes de remoción de DQO en los reactores EGSB.

5.3 Variable respuesta remoción CBZ en los reactores EGSB

No se encontró diferencia de medias significativa ni por etapas ni por reactor (Figura 5.6). La etapa II fue la más variable, podríamos afirmar que es la etapa en la cual la biomasa sufre un proceso de asimilación a la inclusión de compuestos farmacéuticos.

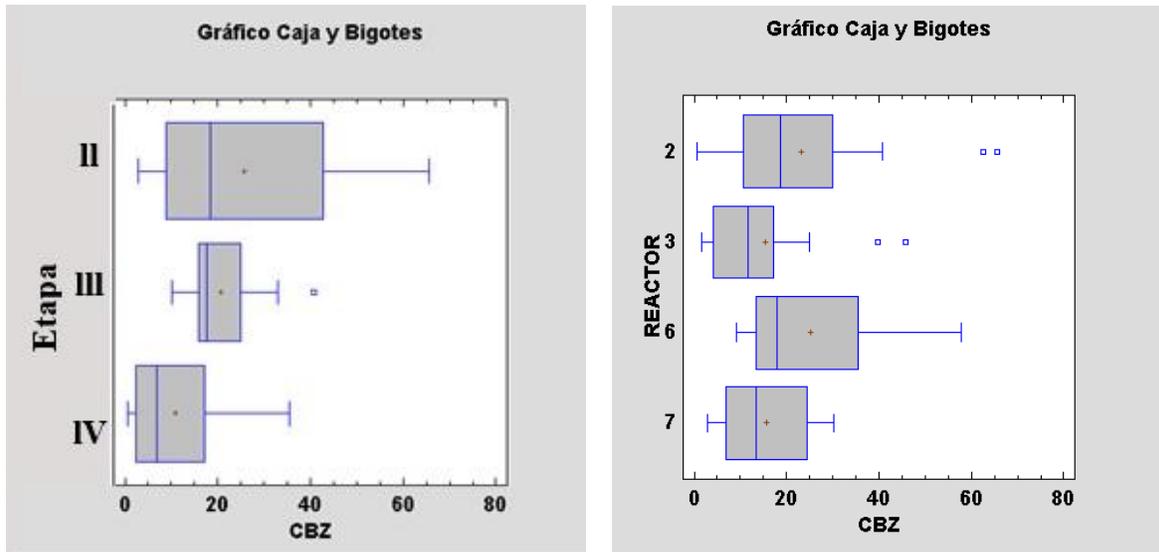


Figura 5.6 Gráficos de boxplot para la remoción de CBZ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7

Para EGSB3 y EGSB7, la etapa IV fue la que tuvo una menor remoción (Figura 5.7). La etapa II tuvo una alta variabilidad en todos los reactores, afirmando que es la etapa en la cual la biomasa sufre un proceso de asimilación a la inclusión de compuestos farmacéuticos.

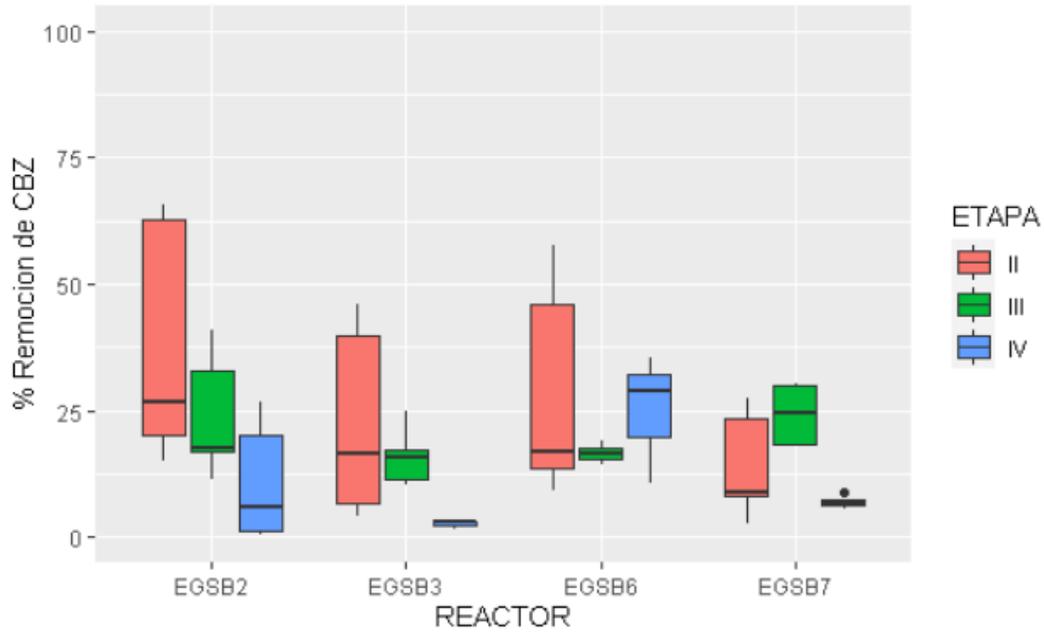


Figura 5.7 Porcentaje de remoción de CBZ para cada etapa de los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7

En la figura 5.8 se encontró una correlación positiva significativa para los reactores EGSB6 y EGSB3, al tener en común la presencia de CBZ.

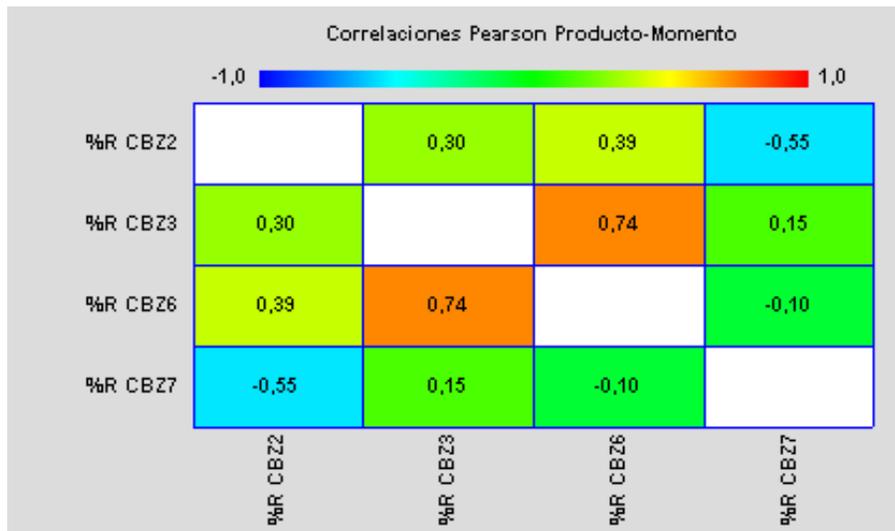


Figura 5.8 Correlación porcentajes de remoción de CBZ en los reactores EGSB2, EGSB3, EGSB6 y EGSB7.

5.4 Variable respuesta remoción DCF en los reactores EGSB

Todos los reactores presentaron una alta variabilidad (Figura 5.9), y esto se puede explicar con la gráfica de etapas, en la que hay una gran diferencia entre la etapa II y las etapas III y IV.

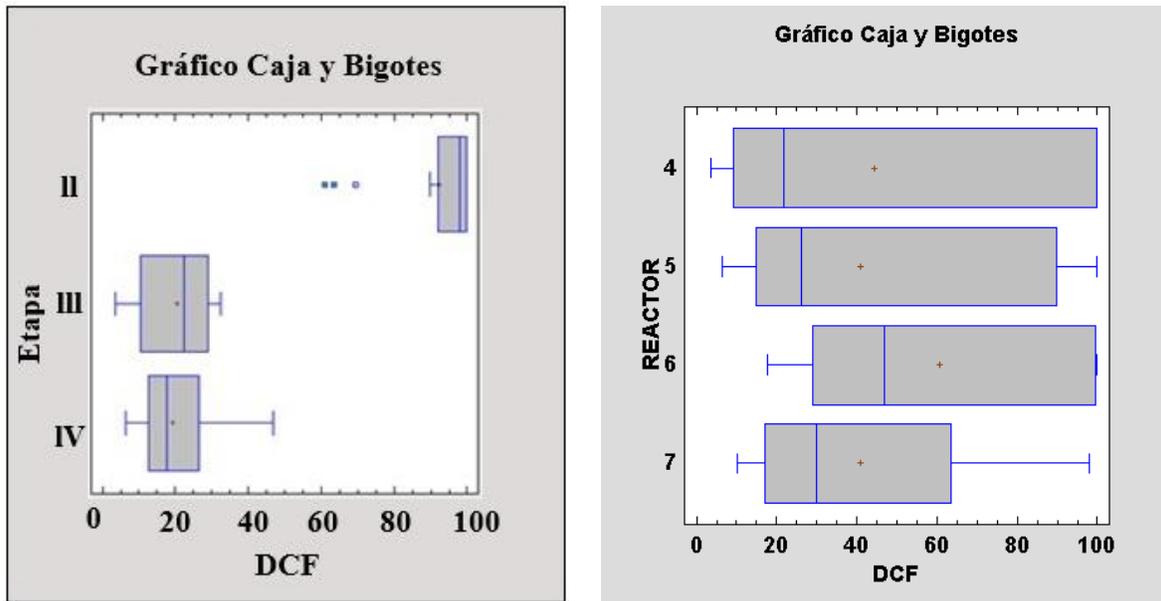


Figura 5.9 Gráficos de boxplot para la remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.

Se evidenció una gran diferencia entre la remoción en la etapa II y la de las otras dos etapas, las cuales no difieren mucho entre sí (Figura 5.10).

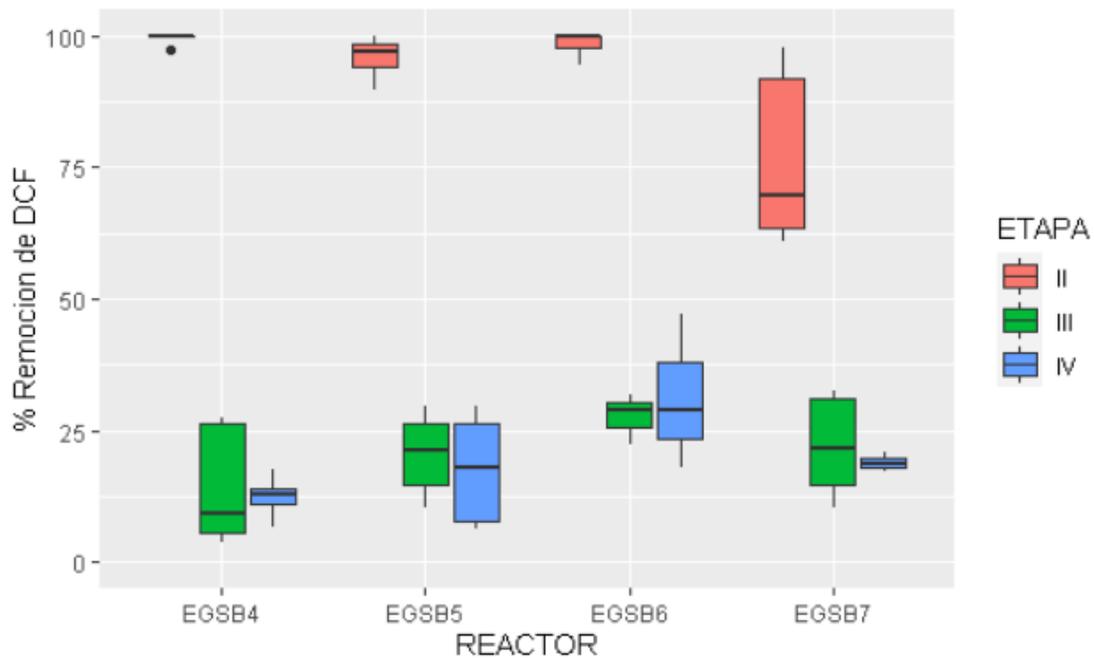


Figura 5.10 Porcentaje de remoción de DCF para cada etapa de los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.

Se encontró una alta correlación positiva entre todos los reactores en la remoción de DCF (Figura 5.11). Casi siendo correlación perfecta.

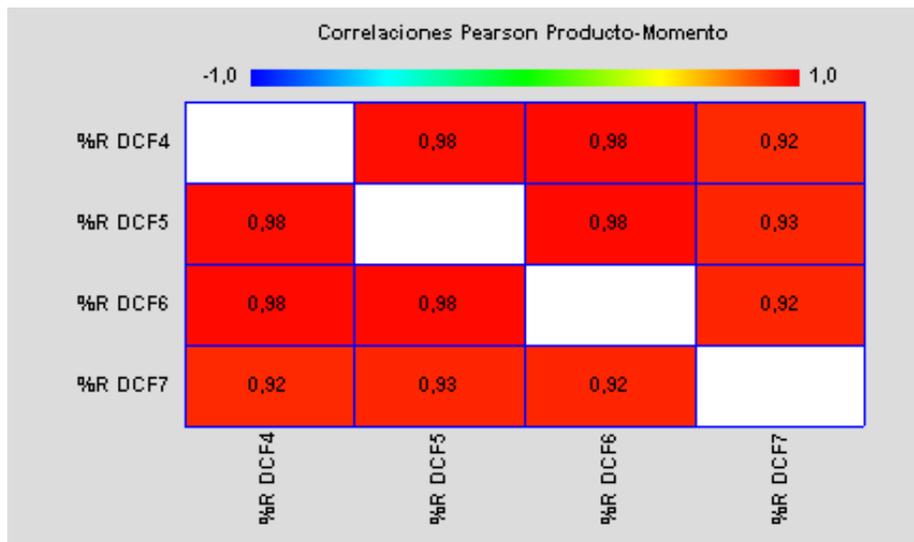


Figura 5.11 Correlación porcentajes de remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6 y EGSB7.

5.5 Análisis comparativo entre los reactores EGSB y el reactor SBR en la remoción de DCF en las etapas II y III

Este análisis comparativo solo aplica para las etapas II y III que tienen en común para los reactores EGSB y el reactor SBR la inclusión de 100 µg/L y 500 µg/L, respectivamente.

En la gráfica 5.12 se evidenció que hay una gran correlación entre el reactor SBR y los reactores EGSB para la remoción de DCF.

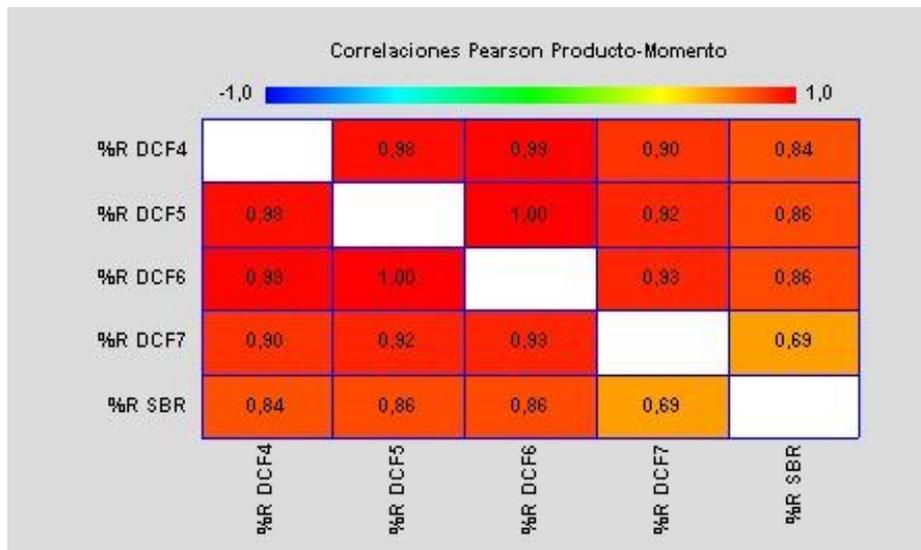


Figura 5.12 Correlación porcentajes de remoción de DCF en los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6, EGSB7 y el reactor SBR

Como se evidenció anteriormente en los reactores EGSB, en la Figura 5.13 para el reactor SBR también se vio que en la etapa II hay mayor remoción de DCF, pero la diferencia es menor. En la etapa II hay menor remoción en el reactor SBR que en EGSB4, EGSB5 y EGSB6. En la etapa III hay mayor remoción en el reactor SBR respecto a los reactores EGSB. En la etapa II para las concentraciones el DCF presento altas remociones, caso contrario a la etapa III que, aunque fue mayor para el SBR su remoción tendió a valores <40%.

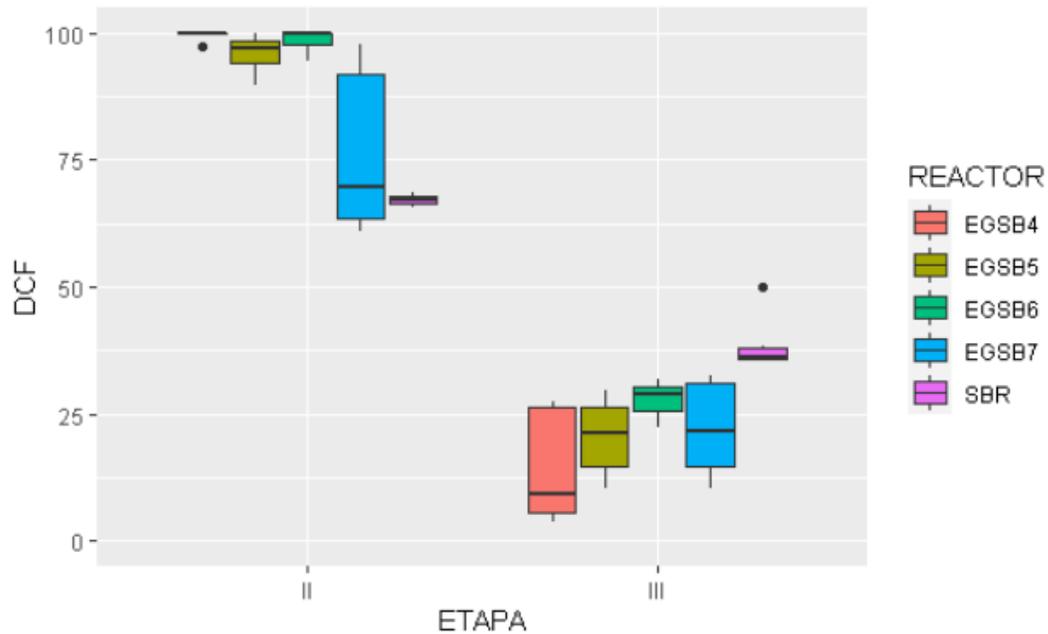


Figura 5.13 Porcentaje de remoción de DCF en las etapas II y III de los reactores EGSB4, EGSB5, EGSB6, EGSB7 y el reactor SBR

5.6 Conclusiones

- Los porcentajes de remoción de la DQO son independientes al compuesto, lo que quiere decir, que ninguno de los compuestos farmacéuticos (CBZ y DCF) presentaron un efecto en el aumento o disminución de la remoción del material orgánico.
- Los porcentajes de remoción del DQO se vieron beneficiados con el aumento en la concentración de cada uno de los compuestos de estudio. Lo que permite deducir que el contacto de la biomasa con cada uno de los compuestos farmacéuticos (CBZ y DCF) no genero efectos nocivos (tóxicos o inhibitorios) sobre la población microbiana.
- En la respuesta de remoción de los compuestos farmacéuticos la concentración no resultó ser un factor significativo, en contraste con el factor compuesto el cual marco diferencias muy pronunciadas en la respuesta de remoción anaerobia para cada contaminante.

REFERENCIAS

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128: 253-259.
- Abbasi, T., Abbasi, S. A. (2012). Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3): 1696–1708.
- Ahring, B. (2003). Perspectives for anaerobic digestion. *Adv Biochem Eng Biotechnol.* 81: 1-30.
- Agabo-García, C., Pérez, M., Rodríguez-Morgado, B., Parrado, J., Solera, R. (2019). Biomethane production improvement by enzymatic pre-treatments and enhancers of sewage sludge anaerobic digestion. *Fuel*, 255: Article 115713.
- Aguado, D. (2005). Aplicación de métodos estadísticos multivariantes para la modelación y la monitorización de un reactor discontinuo secuencial para el tratamiento de aguas residuales. universidad politecnica de valencia.
- Alharbi, S.K., Price, W.E., Kang, J., Fujioka, T., Nghiem, L.D. (2016). Ozonation of carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole and trimethoprim and formation of major oxidation products. *Desalin. Water. Treat.*, 57: 29340-29351.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Pollution Control Federation (WPCF). (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed. Washington.
- Arcos, M. (2005). Fate of Pharmaceutical Care Products (PPCPs) in Sewage Treatment Plants Focusing on the Anaerobic Digestion of Sludge. Universidad Santiago de Compostela.
- Artan, N., Orhon, D. (2005). Mechanism and desing of sequencing batch reactors for nutrient removal. Alliance house, Ed. 1st ed., p. 100. London: IWA Publishing.
- aus der Beek, T., Weber, F.A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environ. Toxicol. Chem.* 35: 823-835.
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R.J., Krauss, M. (2014). Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Research.* 57: 104-114.
- Barajas, M. G. (2002). Eliminación biológica de nutrientes en un reactor biológico secuencial. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Barbosa, M., Moreira, N., Ribeiro, A., Pereira, M., Silva, A. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research.* 94: 257-279.

- Bedoya-Ríos, D., Lara-Borrero, J., Duque-Pardo, V., Madera-Parra, C., Jimenez, E., Toro, A. (2018). Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 53: 317-325.
- Björnsson, L., Murto, M., Jantsch, T., Mattiasson, B. (2001). Evaluation of New Methods for the Monitoring of Alkalinity, Dissolved Hydrogen and the Microbial Community in Anaerobic Digestion. *Water research*. 35(12): 2833-40.
- Bolong, N., Ismail, A., Salim, M., Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. 239: 229-246.
- Botero-Coy, A.M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R.J., Castillo, N., Arias-Marín, L.P., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R., Moncayo-Lasso, A., Hernández, F. (2018). 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater'. *Science of The Total Environment*. 642: 842-853.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshva, A., Sauvé, S., Barbeau, B., et al. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res*. 43: 4707-4717.
- Calza, P., Medana, C., Padovano, E., Giancotti, V., Minero, C. (2013). Fate of selected pharmaceuticals in river waters. *Environ Sci Pollut Res*. 20: 2262-2270.
- Cajigas, A., Perez, A., Torrez, P. (2005). Importancia del pH y la alcalinidad en el tratamiento anaerobio de las aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca." *Scientia et Technica*. 27:243-248.
- Chen, Z., Li, W., Qin, W., Sun, C., Wang, J., Wen, X. (2020). Long-term performance and microbial community characteristics of pilot-scale anaerobic reactors for thermal hydrolyzed sludge digestion under mesophilic and thermophilic conditions. *Sci Total Environ*. 720: Article 137566.
- Chen, M., Ren, L., Qi, K., Li, Q., Lai, M., Li, Y., Li, X., Wang, Z. (2020). Enhanced removal of pharmaceuticals and personal care products from real municipal wastewater using an electrochemical membrane biorreactor. *Bioresour. Technol.*, 311: Article 123579.
- Ching-Shyung, H., van Lier, J. B., & Lettinga, G. (1998). Physicochemical and biological performance of expanded granular sludge bed reactors treating long-chain fatty acids. *Process Biochemistry*. 33: 75-81.
- Diaz, M.C, Espitia., S.E, Molina., F. (2002). *Digestión anaerobia: una aproximación a la tecnología*. Primera edición. Universidad Nacional. Bogotá.
- Dong, C., An, F. (2011). Anaerobic Granulation in Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Reactor Seeded with Digestion Sludge for Treatment of Actual Coking Wastewater. 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 1–4.

- Dudziak, M., Luks-Betlej, K. (2004). Occurrence of estrogens - steroid sex hormones - in the riverine water in Poland. *Environ Pollut Control*. 26: 21-24.
- Estevinho, B., Martins, I., Ratola, N., Alves, A., Santos, L. (2007). Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *J. Hazard. Mater.* 143: 533-540.
- Fang, C., O-Thong, S., Boe, K., Angelidaki, I. (2011). Comparison of UASB and EGSB reactors performance, for treatment of raw and deoiled palm oil mill effluent (POME). *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 229–34.
- Foureaux, A.F.S., Reis, E.O., Lebron, Y., Moreira, V., Santos, L.V., Amaral, M.S., Lange, L.C. (2019). Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. *Separ. Purif. Technol.*, 212: 171-179.
- Fountoulakis, M. S., Stamatelatou, K., Lyberatos, G. (2008). The effect of pharmaceuticals on the kinetics of methanogenesis and acetogenesis. *Bioresource Technology*. 99: 7083-90.
- Fuentes, M., Scenna, N., Aguirre, P. (2011). A coupling model for EGSB bioreactors: Hydrodynamics and anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 50: 316–324.
- Gaete, C.D. (2007). Tratamiento de aguas con elevado contenido de sulfato en un reactor EGSB, utilizando el biogás producido para la remoción de H₂S. Universidad de la frontera facultad de ingeniería, ciencias y administración Departamento de ingeniería química.
- Gan, S., Lau, E., Ng, H. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 172: 532-549.
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G., An, A.K., Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. *Groundw. Sustain. Dev.* 6: 169-180.
- Gonzalez-Gil, G., Lens, P.N.L., van Aelst, A., van As, H., Versprille, A.I., Lettinga, G. (2001). Cluster structure of anaerobic aggregates of an expanded granular sludge bed reactor. *Applied and Environmental Microbiology*. 67(8): 3683-3692.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*. 36: 15-26.
- Guo, W.-Q., Ren, N.-Q., Wang, X.-J., Xiang, W.-S., Meng, Z.-H., Ding, J., Zhang, L.-S. (2008). Biohydrogen production from ethanol-type fermentation of molasses in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19): 4981–4988.

- Homem, V., Santos, L. (2011). Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices – A review. *J. Environ. Manag.* 92: 2304-2347.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M., Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* 45: 1432-1442.
- Huiliñir, C., Aspé, E., Roeckel, M. (2008). Removal of nitrate and organic matter from salmon industry wastewaters using plug flow reactors. *Información Tecnológica.* 18(6): 33-46.
- Hulshoff Pol, L.W., de Castro, S.I., Lettinga, G., Lens, P.N.L. (2004). Anaerobic sludge granulation. *Water Research*, 38 (6): 1376-1389.
- Ince, N., Apikyan, I. (2000). Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water Res.* 34: 4169-4176.
- Irvine, R. L., Wilderer, P. A., Flemming, H. (1997). Controlled unsteady state processes and technologies? An overview. *Water Science and Technology.* 35: 1-10.
- Janiec, W. (2005). *Kompendium farmakologii. (Compendium of pharmacology).* Warszawa: Wyd Lekarskie PZWL.
- Jankunaite, D., Tichonovas, M., Buivydiene, D., Radziuniene, I., Racys, V., Krugly, E. (2017). Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor. *Water, Air, & Soil Pollution.* 228: 353.
- Jenkins, S., Morgan, J., Sawyer, C. (1983). Measuring Anaerobic Sludge Digestion and Growth by a Simple Alkalimetric Titration. *Water Pollution Control Federation.* 55:448–453.
- Kaushik, G., Thomas, M.A. (2019). The potential association of psychoactive pharmaceuticals in the environment with human neurological disorders. *Sustain. Chem. Pharm.*, 13.
- Khan, H.K., Rehman, M.Y.A., Malik, R.N. (2020). Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia. *Journal of Environmental Management*, 271: 111030.
- Khan, NA., Khan, SU., Ahmed, S., Farooqi, IH., Yousefi, M., Mohammadi, AA., Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants-a critical review. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 122: Article 115744.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., Watanabe, Y. (2004). Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by Ro membranes. *J. Membrane Sci.* 245: 71-78.

- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F., Sharma, V. (2002). Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Convers Manag.* 43: 63-75.
- Lata, K., Rajeshwari, K., Pant, D., Kishore, V. (2002). Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of tea and vegetable market wastes. *World J Microbiol Biotechnol.* 18: 589-592.
- Liu, J., Wong, M. (2013). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environment International.* 59: 208-224.
- Londoño, Y. (2014). Remoción de compuestos farmacéuticos y de cuidado personal mediante un reactor secuenciado por lotes (SBR) y un reactor anaerobio de lecho granular expandido (EGSB). Trabajo de maestría. Universidad de Antioquia.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment.* 473-474: 619-641.
- Londoño, Y., Rodríguez, D., Peñuela G. (2012). The operation of two EGSB reactors under the application of different loads of oxytetracycline and florfenicol. *Water Science & Technology.* 66: 2578-2585.
- Mace, S., Mata-Alvarez, J. (2002). Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 41(23): 5539-5553.
- Madera-Parra, C., Jiménez-Bambague, E., Toro-Vélez, A., Lara-Borrero, J., Bedoya-Ríos, D., Duque-Pardo, V. (2018). Exploratory study of the presence of micropollutants in the urban water cycle in Colombia: Santiago de Cali as case study. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental.* 34: 475-487.
- Martín-González, L., Font, X., Vicent, T. (2013). Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. *Biochemical Engineering Journal.* 76:1-5.
- Metcalf-Eddy (1995). *Ingeniería de las aguas residuales.* McGraw-Hill, Ed. Madrid: Interamericana de España.
- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Pérez, J.A.S., Malato, S. (2014). Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water. Res.,* 64: 23-31.
- Molina, F., García, C., Roca, E., Lema, J. M. (2008). Characterization of anaerobic granular sludge developed in UASB reactors that treat ethanol, carbohydrates and hydrolysed protein based wastewaters. *Water Sci. Technol.* 57: 837.
- Molina, F. (2007). Comportamiento dinámico de digestores anaerobios. Tesis de doctorado. Santiago de Compostela.

- Monteiro, SC., Boxall, A. (2010). Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol.* 202: 53-154.
- Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka H. (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *J. Hazard. Mater.* 260: 305-312.
- Nikolaou A, Meric S, Fatta D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem.* 387:1225-1234.
- Pan, Y., Zhi, Z., Zhen, G., Lu, X., Bakonyi, P., Li, Y. (2019). Synergistic effect and biodegradation kinetics of sewage sludge and food waste mesophilic anaerobic co-digestion and the underlying stimulation mechanisms. *Fuel.* 253: 40-49.
- Parkin, G., Owen, W. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *J Environ Eng.* 112: 867-920.
- Parsons, S., Williams, M. (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.* IWA Publishing, London, UK:Parsons, S. 1-6.
- Peake, B., Braund, R., Tong, A., Tremblay, L. (2015). The life-cycle of pharmaceuticals in the environment. *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment* (1st ed), Elsevier Ltd.
- Perisic, D.J., Kovacic, M., Kusic, H., Stangar, U.L., Marin, V., Bozic, A.L. (2016). Comparative analysis of UV-C/H₂O₂ and UV-A/TiO₂ processes for the degradation of diclofenac in water. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 118: 451-462.
- Petrovic, M., Gonzales, S., Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry.* 23: 685-696.
- Poirrier, P. (2005). *Hidrólisis y acidificación psicrófila de moléculas complejas en sistemas anaerobios*, Tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela. Grupo de Ingeniería Ambiental y Bioprocesos – USC.
- Rajeshwari, K., Balakrishnan, V., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 4(2):135-156.
- Reis, E.O., Foureaux, A.F.S., Rodrigues, J.S., Moreira, V.R., Lebron, Y.A.R., Santos, L.V.S., Amaral, M.C.S., Lange, L.C. (2019). Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. *Environ. Pollut.* 773-781.
- Rivas, F., Beltrán, F., Encinas, A. (2012). Removal of emergent contaminants: Integrations of ozone and photocatalysis. *J. Environ. Manag.* 100: 10-15.
- Rivière, D., Desvignes, V., Pelletier, E., Chaussonnerie, S., Guermazi, S., Weissenbach, J. (2009). Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge. *ISME J.* 3: 700-714.

- Rodríguez, D. C., Peñuela, G. (2017). Hydrodynamic Performance of an Expanded Granular Sludge Bed Reactor for the Removal of Organic Matter. *Environmental Engineering Science*. 34:2.
- Rodríguez, D. (2015). Caracterización ambiental y efecto de los antibióticos en un sistema de tratamiento anaerobio mediante la determinación de la toxicidad metanogénica y resistencia de genes asociados. Tesis de doctorado. Universidad de Antioquia.
- Rodríguez, D. C., Belmonte, M., Peñuela, G., Campos, J. L. & Vidal, G. (2011). Behaviour of molecular weight distribution for the liquid fraction of pig slurry treated by anaerobic digestion. *Environmental Technology* 32 (4), 419–425.
- Romero, J. (2004). Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño - Editorial: Escuela Colombiana de Ingeniería. ISBN: 9789588060132. Año de edición: 2004: 1248.
- Rosal, R., Rodea-Palomares, I., Boltes, K., Fernández-Piñas, F., Leganés, F., Gonzalo, S., et al. (2010). Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms. *Environ Sci Pollut Res*. 17: 135-144.
- Salgado, R., Marques, R., Noronha, JP., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, MA. (2012). Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environ Sci Pollut Res*. 19:1818-1827.
- Santos, L., Araújo, A., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 175: 45-95.
- Scheurer, M., Ramil, M., Metcalfe, CD., Groh, S., Ternes, TA. (2010). The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. *Anal Bioanal Chem*. 396: 845-856.
- Seghezzi, L., Zeeman, G., Lier Van, J. B., Hamelers, H. V. M., Lettinga, G. (1998). A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*. 65: 175-190.
- Senés-Guerrero, C., Colón-Contreras, F., Reynoso-Lobo, J., Tinoco-Pérez, B., Siller-Cepeda, J., Pacheco, A. (2019). Biogas-producing microbial composition of an anaerobic digester and associated bovine residues. *Microbiologyopen*. 8: Article e00854.
- Szymonik, A., Lach, J., Malinska, K. (2017). Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. *The Journal of Society of Ecological Chemistry and Engineering*. 24: 65-85.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ*. 416: 1-21.
- Subramanyam, R., Mishra, I. M. (2008). Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: sludge characteristics. *Bioresource Technology*. 99(18): 8917-8925.

- Sumpter, J.P. (2010). Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution. In: Kümmerer K, Hempel M, editors. Green and Sustainable Pharmacy. Berlin Heidelberg: Springer.
- Teijon, G. et al., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. (2004). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility. *Science of The Total Environment*. 408: 3584-3595.
- Tran, N., Reinhard, M., Gin, K. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*. 133: 182-207.
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V., Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387: 1405-1416.
- Valdés, F.R. (2008). Operating strategies in a reactor EGSB under conditions of rich feed sulfate. [In Spanish] University of the Frontera. Faculty of Engineering, Science and Administration. Department of Chemical Engineering.
- Van der Last, A.R.M., & Lettinga, G. (1992). Anaerobic treatment of domestic sewage under moderate climatic (Dutch) conditions using upflow reactors at increased superficial velocities, *Water Sci. Technol*. 25: 167.
- Vieno, N., Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International*. 69: 28-39.
- Walter, A., Probst, M., Franke-Whittle, I., Ebner, C., Podmirseg, S., Etemadi-Shalamzari, M. (2019). Microbiota in anaerobic digestion of sewage sludge with and without co-substrates. *Water Environ J*. 33: 214-222.
- Wang, J., Zhang, Z., Zhang, Z., Qaisar, M., Zheng, P. (2007). Production and application of anaerobic granular sludge produced by landfill. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 19: 1454-60.
- Wang, S., Wang, J. (2018). Degradation of carbamazepine by radiation-induced activation of peroxymonosulfate. *Chem. Eng. J.*, 336: 595-601.
- Wang, Z., Gao, S., Dai, Q., Zhao, M., Yang, F. (2020). Occurrence and risk assessment of psychoactive substances in tap water from China. *Environ. Pollut.*, 261: Article 114163.
- Wei, Y., Zhang, Y., Xu, J., Guo, Ch., Li, L., Fan, W. (2014). Simultaneous quantification of several classes of antibiotics in water, sediments, and fish muscles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Front Environ Sci Eng*. 8: 357-371.

- Xunde, L., Watanabe, N., Xiao, Ch., Harter, T., McCowan, B., Liu, Y., et al. (2014). Antibiotic-resistant *E. coli* in surface water and groundwater in dairy operations in Northern California. *Environ Monit Assess.* 186: 1253-1260.
- Yang, Y., Ok, Y., Kim, K., Kwon, E., Tsang, Y. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment.* 596–597: 303-320.
- Yang, Q., Gu, S., Peng, Y., Wang, S., Liu, X. (2010). Progress in the development of control strategies for the SBR process. *Clean - Soil, Air, Water.* 38: 732-749.
- Zahedi, S., Rivero, M., Solera, R., Perez, M. (2018). Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with glycerine: Effect of solids retention time. *Fuel.* 215: 285-289.
- Zamorano-López, N., Borrás, L., Seco, A., Aguado, D. (2020). Unveiling microbial structures during raw microalgae digestion and co-digestion with primary sludge to produce biogas using semi-continuous AnMBR systems. *Sci Total Environ.* 699: Article 134365.
- Zhang, Y., Geiben, S., Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere.* 73: 1151-1161.
- Zhao, Q., Liu, Y. (2019). Is anaerobic digestion a reliable barrier for deactivation of pathogens in biosludge? *Sci Total Environ.* 668: 893-902.
- Ziylan, A., Ince, NH. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *J Hazard Mater.* 187(1-3): 24-36.