

## **COMBINED UASB+MBR SYSTEM FOR BIOLOGICAL REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS, ORGANIC MATTER AND NUTRIENTS IN URBAN WASTEWATER**

Moya Llamas, María José; Bernal Romero del Hombre Bueno, María de los Ángeles; Vásquez Rodríguez, Edgardo; Trapote Jaume, Arturo; López Ortiz, Carmen María; Prats Rico, Daniel

Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales. Universidad de Alicante

Conventional treatment systems can be inefficient in removing and / or degradation of emerging contaminants (ECs) present in urban wastewater.

Although aerobic biological technologies such as membrane bioreactors (MBR) have proven to be very effective, certain compounds are highly removed by anaerobic biological systems.

This research focuses on the study of a system that combines the advantages of biological treatment aerobic and anaerobic in order to optimize the removal of ECs, organic matter and nutrients. For this have been analyzed the operation of a pilot plant consists of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) followed by a submerged MBR external configuration. The research was carried out in the first phase with aerobic biomass in suspension and in a second phase with supported biomass. The results confirm the synergy of both systems, achieving high removal efficiencies of the most persistent pollutants such as carbamazepine, diazepam, diclofenac, simazine, atrazine, linuron and terbuthylazine. Regarding the elimination of organic matter, nitrogen and phosphorous, overall yields were close to 97%, 45% y 35% respectively, being particularly high when biomass was supported.

**Keywords:** Upflow Anaerobic Sludge Blanket; membrane bioreactor; combined biological systems; emerging contaminants

## **SISTEMA COMBINADO UASB+MBR PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES, MATERIA ORGÁNICA Y NUTRIENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS**

Los sistemas convencionales de depuración pueden ser poco eficientes en la eliminación y/o degradación de contaminantes emergentes (ECs) presentes en las aguas residuales urbanas. Aunque tecnologías biológicas aerobias como los biorreactores de membranas (MBR) han demostrado ser muy eficaces, determinados compuestos se eliminan en mayor grado mediante sistemas biológicos anaerobios.

Esta investigación se centra en el estudio de un sistema que reúne las ventajas de la depuración biológica aerobia y de la anaerobia con el fin de optimizar la eliminación de ECs, materia orgánica y nutrientes. Para ello se ha analizado el funcionamiento de una planta piloto compuesta por un reactor anaerobio de lechos fluidizados de flujo ascendente (UASB) seguido de un MBR en configuración externa sumergida. La investigación se ha realizado en una primera fase con la biomasa aerobia en suspensión y en una segunda fase con biomasa soportada. Los resultados confirman el efecto sinérgico de ambos sistemas, alcanzándose altos rendimientos de eliminación de los contaminantes más persistentes como carbamazepina, diazepam, diclofenaco, simazina, atrazina, linurón y terbutilazina. En cuanto a la eliminación de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, los rendimientos globales fueron cercanos al 97%, 45 % y 35% respectivamente, siendo especialmente altos en la fase de biomasa soportada.

**Palabras clave:** Reactor anaerobio de lechos fluidizados de flujo ascendente; biorreactor de membranas; sistemas biológicos combinados; contaminantes emergentes

Correspondencia: María José Moya Llamas - mjmoyllamas@telefonica.net ; mjmoya@ua.es

Agradecimientos: Esta investigación ha sido desarrollada en el Instituto del Agua y las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante en el marco del Proyecto CTM 2013-46669: Eliminación y/o degradación de contaminantes emergentes en aguas mediante tratamientos combinados, del Ministerio de Economía y Competitividad de España.

## 1. Introducción.

Los cada vez más exigentes requerimientos en cuanto a la calidad final del efluente tanto para su reutilización como para su reingreso en las masas de agua, obligan a alcanzar una depuración muy eficiente. La Directiva 2000/60/CE o Directiva Marco del Agua incide en la preservación, mejora y restauración del estado de las masas de agua, previniendo su deterioro. En el mismo sentido, el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas a fin de fomentar la reutilización y el uso más eficiente de los recursos hidráulicos.

Los contaminantes emergentes (ECs) son sustancias que se manifiestan de manera creciente en el medio ambiente y cuyas consecuencias de su presencia, persistencia y bioacumulación no son del todo conocidas. Se ha puesto de manifiesto que las EDARs convencionales no eliminan eficazmente todos estos compuestos. El desarrollo de sistemas biológicos aerobios como los biorreactores de membranas (MBR) ha supuesto un importante avance en la eliminación de este tipo de compuestos. A fin de mejorar los niveles de eliminación de ECs y sustancias prioritarias, surge la necesidad de complementar estos tratamientos mediante una combinación de procesos. Los procesos biológicos combinados presentan las ventajas de ser medioambientalmente sostenibles, menos costosos que aquellos basados en la oxidación avanzada y cuentan con una operativa de mantenimiento y control largamente estudiada.

En este contexto surgen múltiples configuraciones híbridas o combinadas siendo especialmente interesante aunque escasamente estudiada aquella que se compone de un reactor anaerobio de manto de fangos de flujo ascendente o Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) seguido de un biorreactor de membrana (MBR) (Buntner, 2013).

## 2. Objetivos.

El objetivo fundamental de la investigación es el estudio de un doble tratamiento biológico anaerobio y aerobio para la eliminación de ECs, materia orgánica y nutrientes en aguas residuales de origen urbano. Para ello se ha operado una planta piloto combinada UASB-MBR, a fin de analizar separadamente la eficiencia de cada uno de los sistemas así como la del sistema global.

La presente investigación también estudia el efecto en la eliminación o degradación de estos compuestos debido a la presencia de biomasa de diferente naturaleza, como es el caso de la biomasa suspendida y la biomasa soportada, mediante la introducción en una segunda etapa del estudio con biosoportres AnoxKaldnes® tipo K1 en el tanque aerobio. Haciendo uso de técnicas respirométricas se ha abordado el seguimiento de la cinética del proceso y la actividad de la biomasa.

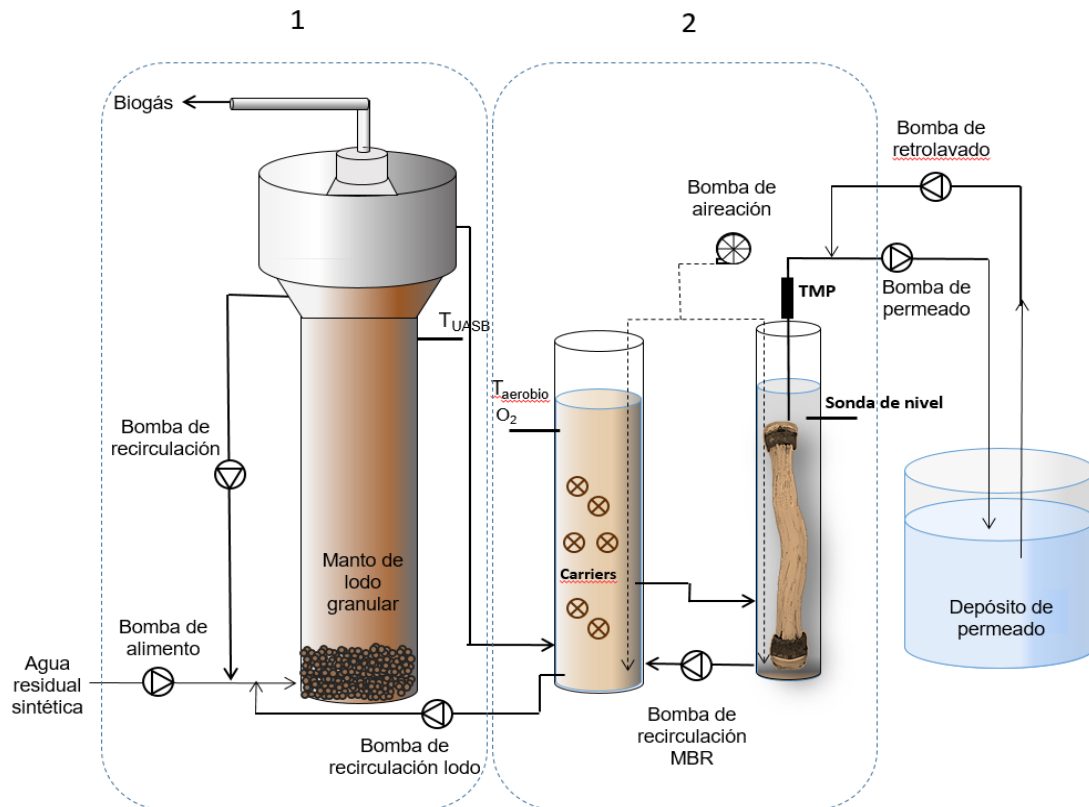
Como objetivos secundarios de la investigación se ha estudiado la composición y producción del biogás generado en el reactor anaerobio (UASB).

### 3. Metodología.

#### 3.1 Diseño experimental.

Se ha llevado a cabo la puesta en marcha y operación de una planta piloto combinada compuesta por un reactor anaerobio de flujo ascendente seguido de un biorreactor de membranas en configuración sumergida externa (Figura 1).

Figura 1. Esquema de la planta combinada UASB-MBR.



(1) Reactor anaerobio UASB, (2) Biorreactor de membranas en configuración externa sumergida. Fuente: Elaboración propia.

El sistema anaerobio (1) consistió UASB de 25 L de volumen útil el cual se inoculó con 8 L de lodo granular fluidizado proveniente de un reactor anaerobio UASB que trata las aguas de una industria cervecera. La alimentación sintética era introducida por la parte inferior del reactor a fin de que en su ascenso atravesase el manto de lodos, produciéndose así su tratamiento y la liberación de biogás. La velocidad ascensional, uno de los principales parámetros de diseño de este tipo de reactores, se mantuvo durante toda la investigación dentro de los valores de diseño mediante una bomba para la recirculación de parte del efluente hasta la parte inferior del reactor.

En cuanto a la producción de biogás, éste era recogido en la parte superior del reactor anaerobio por medio de un dispositivo en forma de campana, y conducido a un medidor de biogás realizado al efecto y fundamentado en el desplazamiento de un líquido debido al volumen ocupado por el biogás.

El efluente tratado en el reactor anaerobio era recogido en la parte superior del mismo y conducido por gravedad hasta el tanque aerobio del MBR para su tratamiento aerobio. El citado biorreactor (2) estaba compuesto de dos tanques: un tanque aerobio de 12 L de capacidad y

un tanque de membranas de 8 L que albergaba una membrana de fibra hueca de microfiltración de 0,4  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 0,20  $\text{m}^2$  de superficie de filtración.

La planta se diseñó con recirculación entre el tanque aerobio y el reactor UASB, para conseguir que operase efectivamente como una planta combinada.

Durante una primera etapa el funcionamiento de la planta se llevó a cabo con biomasa suspendida y en una segunda se repitió la experimentación con las mismas condiciones de operación pero en este caso con biomasa soportada con el objetivo de evaluar y comparar la eficiencia en la eliminación de ECs, materia orgánica y nutrientes en ambos casos.

La planta fue dotada entre otros equipos de: sondas de nivel, medidor de oxígeno disuelto, medidor de la presión transmembrana y sondas de temperatura, todos ellos necesarios para el seguimiento y control de los principales parámetros de operación. Para su monitorización en continuo se utilizó un PC con un software desarrollado al efecto.

Se utilizaron bombas peristálticas tanto para la alimentación de la planta como para las diferentes recirculaciones y el permeado.

### 3.2 Puesta en marcha y operación.

La planta se puso a punto inicialmente con agua de red, a fin de calibrar los caudales de las bombas, evitar posibles fugas y revisar los medidores y elementos de control. A continuación fue alimentada en carga orgánica alta con agua sintética preparada según la siguiente composición para una DQO de referencia de 1200 mg/L: 47,60 g de peptona, 32,59 g de extracto de carne, 0,59 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 1,18 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  y 2,07 g de NaCl. A fin de mantener la alcalinidad bicarbonática y el efecto buffer en los niveles requeridos por el reactor anaerobio, la fórmula anterior era complementada con 3 g de  $\text{NaHCO}_3$  y 1,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Los principales parámetros operacionales de la planta combinada se detallan en la Tabla 1:

**Tabla 1: Principales parámetros operacionales planta piloto UASB-MBR**

REACTOR	PARÁMETROS OPERACIONALES	
Reactor an-aerobio (UASB)	T (°C)	28,3-31,2
	Qalim (L/h)	0,67
	Qrec UASB (L/h)	1,40
	pH afluente	6,98-8,13
	pH efluente	6,94-7,68
	TRH (hr)	37
	TRC (d)	90
	Lorg (kg DQO/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ )	0,60-0,80
	Vasc (m/h)	0,103
Reactor ae-robio (MBR)	T (°C)	20,5-32,3
	PTM (bar)	$\leq 0,320$
	MLSS (mg/L)	475-1225
	Qalim (L/h)	0,669
	$Q_r/Q_p$ %	37,40
	pH afluente	6,94-7,68
	pH efluente	
	Flux ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	5,35
	$C_m$ (kgDQO/ $\text{KgMLSS} \cdot \text{d}$ )	0,33-0,89
TRH (hr)	29,90	
$\theta$ (d)	90	

Fuente: Elaboración propia.

Tras la fase de puesta en marcha, el día 56 de operación dio comienzo la adición de los ECs objeto de estudio de manera continua en la alimentación sintética hasta finalizar la investigación. Seguidamente, en una segunda fase de operación se analizó la mejora del rendimiento en eliminación/reducción de ECs, materia orgánica y nutrientes que supone la incorporación de un lecho en el sistema de fangos activos MBR de configuración externa de la planta combinada UASB-MBR. En base a la investigación realizada por Martín-Pascual et al. (2013) el relleno elegido fue el soporte mod. K1 de AnoxKaldnes™ y la relación de llenado o filling ratio fue del 35%.

### 3.3 Caracterización y dosis óptima de ECs y sustancias prioritarias.

Se adicionó a la alimentación una mezcla de 30 contaminantes orgánicos de diferente naturaleza: organoclorados, triazinas, fármacos, parabenos, hormonas, surfactantes y plastificante (Tabla 2).

**Tabla 2: Relación de compuestos en estudio.**

FAMILIA	COMPUESTO	Nº REG. CAS	FÓRMULA MOLECULAR
ORGANOCOLORADOS	Alacloro	15972-60-8	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>
	Lindano	58-89-9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
	Heptacloro	76-44-8	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>
	Hepóxido de heptacloro	1024-57-3	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> O
	α-endosulfan	959-98-8	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S
	β-endosulfan	33213-65-9	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S
	Dieldrina	60-57-1	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O
	Endrina	72-20-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O
	Isodrina	465-73-6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>
	O,P'-DDD	53-19-0	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>
	P,P'-DDD	72-54-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>
Trifluralina	1582-09-8	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Linurón	330-55-2	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
TRIAZINAS	Simazina	122-34-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>
	Atrazina	1912-24-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>
	Terbutylazina	5915-41-3	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>
FÁRMACOS	Ibuprofeno	15687-27-1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	Triclosán	3380-34-5	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
	Carbamazepina	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
	Diclofenaco	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
PARABENOS	Metil-parabeno	99-76-3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
	Etil-paraben	120-47-8	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
	Propil-paraben	94-13-3	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
	Butil-paraben	94-26-8	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
HORMONAS	Estrona	53-16-7	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
	17-α-etinil estradiol	57-63-6	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
	17-β-estradiol	50-28-2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
SURFACTANTES	4-Octilfenol	1806-26-4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
	4-tert-Octilfenol	140-66-9	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
PLASTIFICANTE	Bisfenol A	80-05-7	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>

Fuente: Elaboración propia.

- Ensayos de inhibición de fangos activos mediante técnicas respirométricas.

Las técnicas respirométricas pueden ser utilizadas para el estudio de la inhibición de la respiración de fangos activos con el objetivo de evaluar la toxicidad en aguas residuales, tanto para bacterias heterotróficas como para bacterias nitrificantes (Riedel et al., 2002). Mediante el test de inhibición de la respiración en lodos activados (OECD 209, 1993) es posible determinar el efecto de los compuestos objeto de estudio sobre los microorganismos, midiendo la tasa de inhibición de los mismos en condiciones definidas.

A fin de establecer la dosis óptima de los ECs y sustancias prioritarias a introducir en la alimentación sintética se realizaron ensayos de toxicidad. Para ello se estudió la tasa o variación de la respiración máxima del lodo ( $R_{S,p \max}$ ) referida a un sustrato muy biodegradable y su evolución después de someterlo a la adición de dosis consecutivas de la mezcla de los 30 contaminantes orgánicos objeto de estudio a diferentes concentraciones ( $C_1= 4 \mu\text{g/L}$ ,  $C_2= 10 \mu\text{g/L}$ ,  $C_3= 30 \mu\text{g/L}$  y  $C_4= 60 \mu\text{g/L}$ ). El lodo no fue preadaptado y el ensayo se realizó en condiciones endógenas. Se introdujo como sustrato 100 mg de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 500 mg de acetato sódico disueltos en 10 mL de agua destilada a fin de que la cantidad de sustrato no fuese limitante del proceso. El equipo utilizado fue un respirómetro modelo BM-T de Surcis, S.L.

El efecto inhibitorio de la dosis adicionada de contaminantes se determinó en función del descenso de la variación de respiración del fango activo mediante la ecuación:

$$\% \text{ Inhibición} = (1 - R_{S,p} / R_{S,p \max}) \times 100$$

Siendo:

$R_{S,p}$  ( $\text{mgO}_2/\text{g}_{\text{MLSSV}} \text{ h}$ )= Variación de consumo de oxígeno de la muestra en función de la concentración de microorganismos presentes en el licor-mezcla.

$R_{S,p \max}$ = Variación de consumo de oxígeno máxima en función de la concentración de microorganismos presentes en el licor-mezcla o tasa de consumo de oxígeno de saturación.

La Figura 2 muestra el resultado del ensayo de inhibición de un volumen de un litro de lodo-inóculo mediante la adición sucesiva de dosis crecientes de ECs.

Figura 2: Diagrama de inhibición mediante respirograma  $R_S$ .

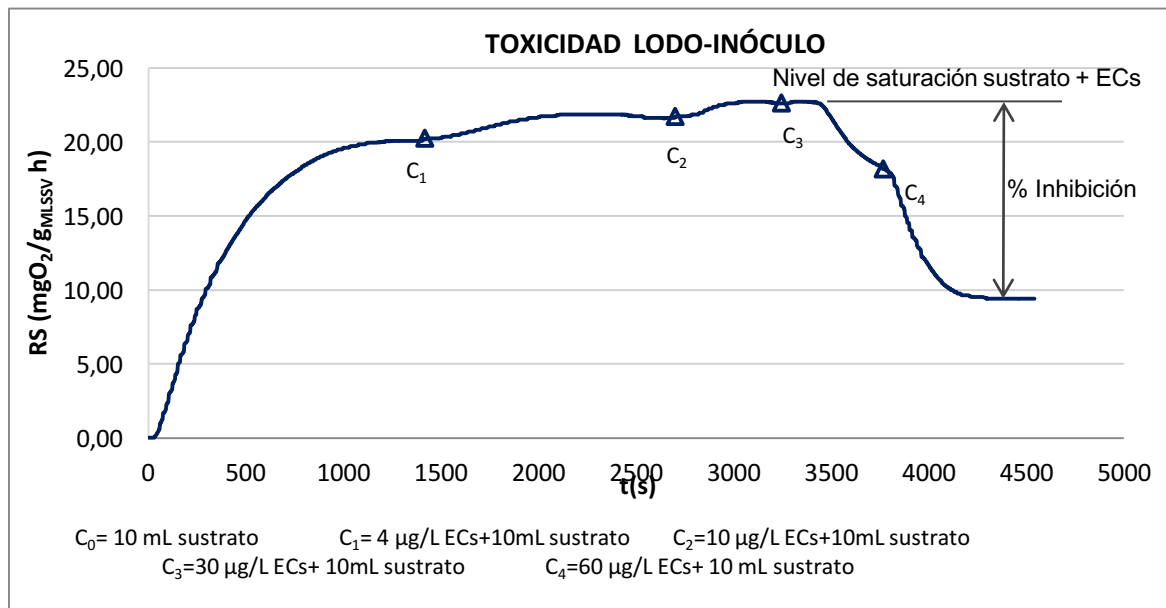


Diagrama  $R_S/t$  para la inhibición de la respiración en fangos activos. Fuente: Elaboración propia.

Mientras que la introducción de la mezcla de compuestos a las dos primeras concentraciones ( $C_1$  y  $C_2$ ) no supuso inhibición alguna en la tasa de consumo de oxígeno referida a los microorganismos presentes en la muestra, la concentración  $C_3$  causó una inhibición  $> 19\%$  y  $C_4$ , con un porcentaje de inhibición del  $58,7\%$ , supuso una dosis superior a la letal ( $DL_{50}$ ).

En base a los resultados obtenidos, se escogió  $C_2=10 \mu\text{g/L}$  para cada uno de los compuestos a introducir, quedando demostrado que dicha dosis no producía inhibición de la actividad microbiana siendo a la vez suficiente para que, una vez sometida al doble tratamiento biológico mediante el UASB-MBR, las concentraciones de ECs remanentes en el efluente fuesen superiores a los límites de detección del equipo analizador GC-MS (GC: Agilent 7890 y MS: Agilent 5975).

### 3.4 Métodos y técnicas analíticas.

Para la realización de las determinaciones analíticas se extrajeron diariamente muestras de la alimentación sintética, el efluente del reactor anaerobio UASB, el licor-mezcla del tanque aerobio del reactor MBR y el permeado a la salida de la planta.

La temperatura en el reactor aerobio y el reactor anaerobio, el oxígeno disuelto en el MBR y la presión transmembrana (PTM) fueron registradas de manera continua mediante un software desarrollado al efecto. Para la medición de la PTM se utilizó el medidor mod. TPR-14 de DESIN Instruments. El flujo crítico se determinó en base al flux-step method desarrollado por Van der Marel et al. (2009). La medición del pH y la conductividad eléctrica se realizó mediante un analizador CRISON mod. Basic 20+, equipado con electrodo de compensación de temperatura.

Las determinaciones de Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT), nitritos ( $\text{NO}_2$ ), nitratos ( $\text{NO}_3$ ), amonio ( $\text{NH}_4$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) se llevaron a cabo mediante cubetas test de Machery-Nagel, digeridas y medidas mediante digestor TR300 de Merck y espectrofotómetro NANOCOLOR®500D de Machery-Nagel respectivamente .

Para la medición de la cantidad total de carbono orgánico (COT) presente en cada muestra se utilizó un equipo Simadzu mod. TOC-500 A.

La concentración de sólidos en suspensión en el licor-mezcla se determinó en base a métodos gravimétricos recogidos en Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1992). La densidad de la biopelícula, parámetro indicativo de la cantidad de sólidos adheridos a los biosoportres en el reactor biológico, se realizó separándola previamente de los soportes plásticos mediante centrifugación. A partir de la relación de llenado, y conociendo el número de soportes o carriers por litro, se determinó la cantidad de sólidos (Plattes et al., 2008).

En cuanto al biogás generado en el reactor anaerobio UASB, se extrajeron muestras de manera periódica para su medición mediante bolsas Tedlar® para la medición de su composición midió mediante el analizador mod. Biogás 5000 de GEOTECH.

Los ensayos de toxicidad y el control de la actividad respirométrica del fango aerobio se realizaron mediante un respirómetro mod. BM-T de Surcis, S.L.

La determinación de los ECs remanentes en el efluente tratado en cada uno de los sistemas y en el sistema global UASB-MBR se llevó a cabo mediante extracción en fase sólida, concentración y posterior reconstitución y análisis mediante los equipos GC-MS (GC: Agilent 7890 y MS: Agilent 5975).

## 4. Resultados y discusión.

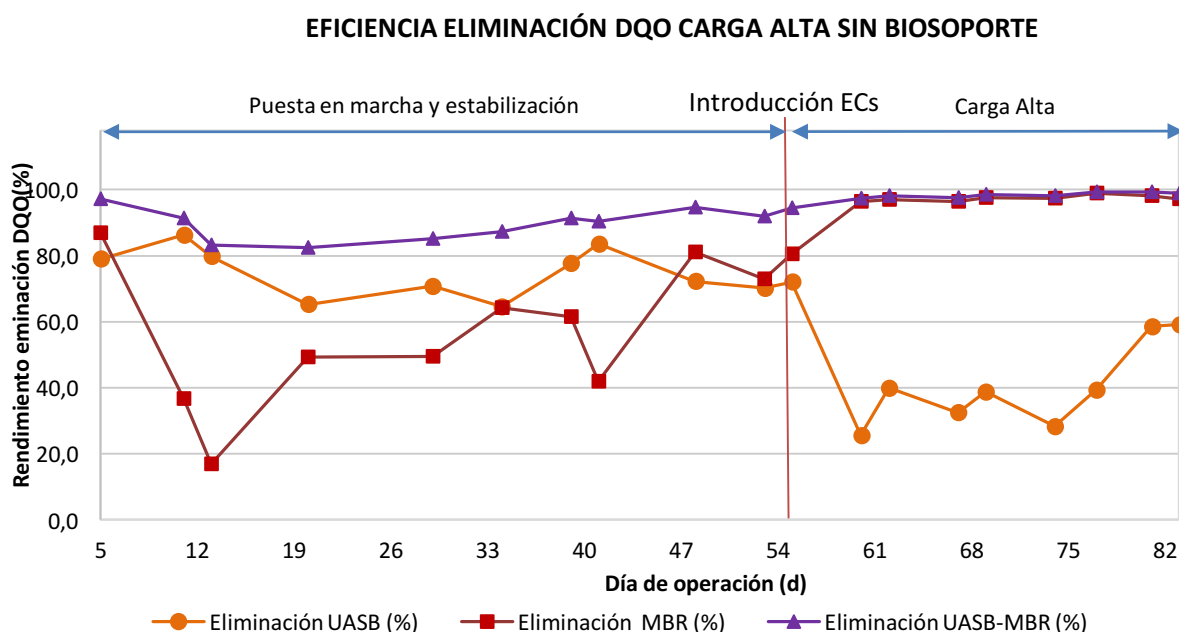
### 4.1 Eliminación de la materia orgánica.

A continuación se resumen los resultados de la eficiencia en eliminación de materia orgánica en base a la demanda química de oxígeno en el influente y en el efluente de cada uno de los sistemas (UASB y MBR) de manera individual así como la eliminación global de la planta combinada UASB-MBR sin bioaporte (Figura 3) y con alimentación sintética preparada para DQO=1200 mg O<sub>2</sub>/L.

- Etapa 1: Biomasa no soportada.

Durante 83 días la planta operó en carga alta sin bioaporte. La Figura 3 resume el resultado de los rendimientos en eliminación de materia orgánica de los sistemas individuales y del sistema combinado UASB-MBR sometido a carga alta sin bioaporte tanto en la puesta en marcha como tras la introducción de los ECs.

Figura 3: Eficiencia en eliminación/degradación de ECs sin bioaporte



Fuente: Elaboración propia.

En la fase de puesta en marcha, los rendimientos de eliminación de materia orgánica del sistema anaerobio (UASB) se situaron entre el 64,6 y el 83,6 %, con una tasa específica de producción de biogás prácticamente constante de 0.29 m<sup>3</sup> biogás·kg DQO<sup>-1</sup> y un contenido de metano del 68-82%.

Tras la introducción de los compuestos en estudio en la alimentación sintética, los rendimientos del UASB descendieron bruscamente, demostrando una alta sensibilidad a los compuestos adicionados. En este momento descendió también la producción de biogás del sistema anaerobio hasta prácticamente anularse.

Al producirse este importante descenso en la eficiencia en eliminación de DQO del sistema UASB el efluente de salida del mismo presentaba una DQO mayor y, puesto que posteriormente era sometido al tratamiento aerobio en el MBR, la carga másica de entrada a este sistema (MBR) se incrementó. En consecuencia, se produjo un aumento de los sólidos suspendidos en el licor mezcla, favoreciendo así los rendimientos de eliminación de DQO en el MBR. Sin embargo, las sinergias alcanzadas entre ambos sistemas dieron lugar a que la

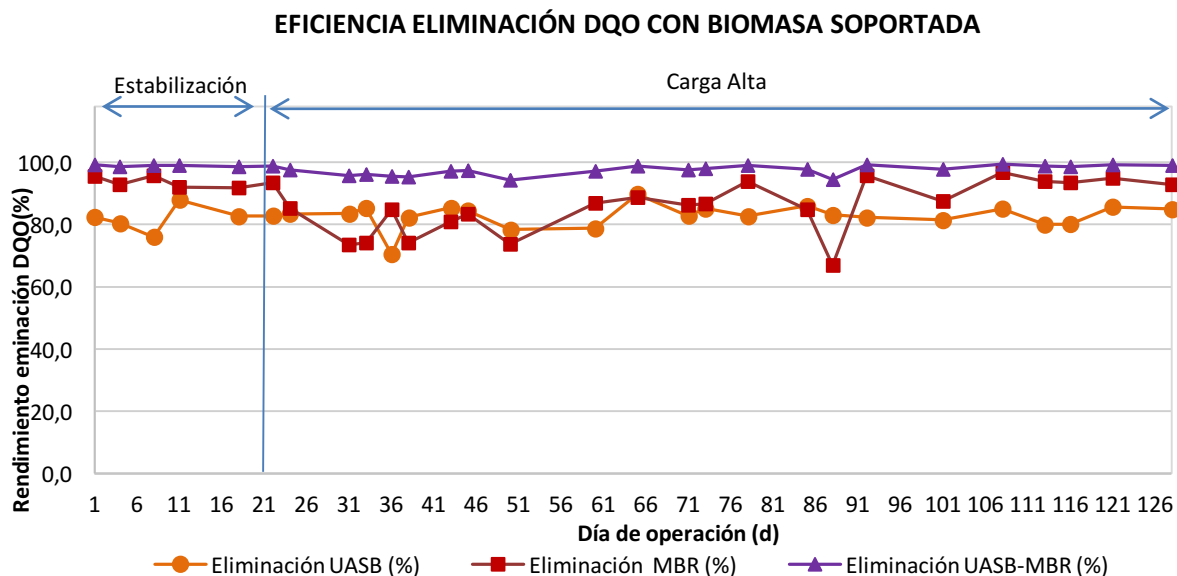


planta combinada UASB-MBR mantuviese un rendimiento muy estable con valores superiores al 94,5 %, con un valor promedio de 98,0% y máximos del 99,3%.

- Etapa 2: Biomasa soportada.

La Figura 4 muestra los rendimientos de eliminación de materia orgánica en los sistemas individuales y en el combinado UASB-MBR tras la introducción del bioporte en el tanque aerobio del biorreactor de membranas sometido a alimentación sintética con ECs en carga orgánica alta.

**Figura 4: Eficiencia en eliminación/degradación de ECs con bioporte.**



Fuente: Elaboración propia.

Del análisis de los resultados se deduce que no se obtienen diferencias significativas en el rendimiento en eliminación de materia orgánica tras introducir el bioporte. Esto puede ser debido a que el tratamiento anaerobio (UASB) alcanzó en la segunda etapa rendimientos muy superiores a los obtenidos sin bioporte, lo cual confirma que la biomasa se adaptó a los contaminantes introducidos y que la estabilización del sistema anaerobio UASB requiere plazos mayores de tiempo que la del sistema MBR, o bien, a que el bioporte no mejora la eliminación de materia orgánica.

Los rendimientos del sistema combinado UASB-MBR fueron prácticamente los mismos que en la etapa 1, con una eliminación máxima del 99,5 %, promedio de 97,6 % y mínima del 94,3%.

Debido a la adaptación de la biomasa aerobia a los compuestos orgánicos introducidos, el sistema recuperó la producción de biogás y calidad del mismo iniciales.

#### 4.2 Eliminación de nutrientes.

- Eliminación de  $N_T$ .

Los rendimientos promedio de eliminación de nitrógeno total en la etapa 1 (sin bioporte) fueron del 40,4%, llegando a alcanzar un valor máximo del 57%, consiguiéndose fundamentalmente en el sistema aerobio MBR.

La introducción del biosoporte en el reactor aerobio MBR supuso una importante mejora en cuanto a eliminación de nutrientes, alcanzando un rendimiento máximo del 65,4% en eliminación de nitrógeno total, un 8,4% superior al obtenido en con la biomasa no soportada.

En cuanto a las formas en que se encontró el nitrógeno en el sistema, después del tratamiento anaerobio se encontró principalmente en forma amoniacal mientras que después de la filtración en el biorreactor de membrana fundamentalmente estuvo en forma de nitratos, lo que confirma los resultados de investigaciones precedentes. (Qiu et al. 2013).

- Eliminación de  $P_T$ .

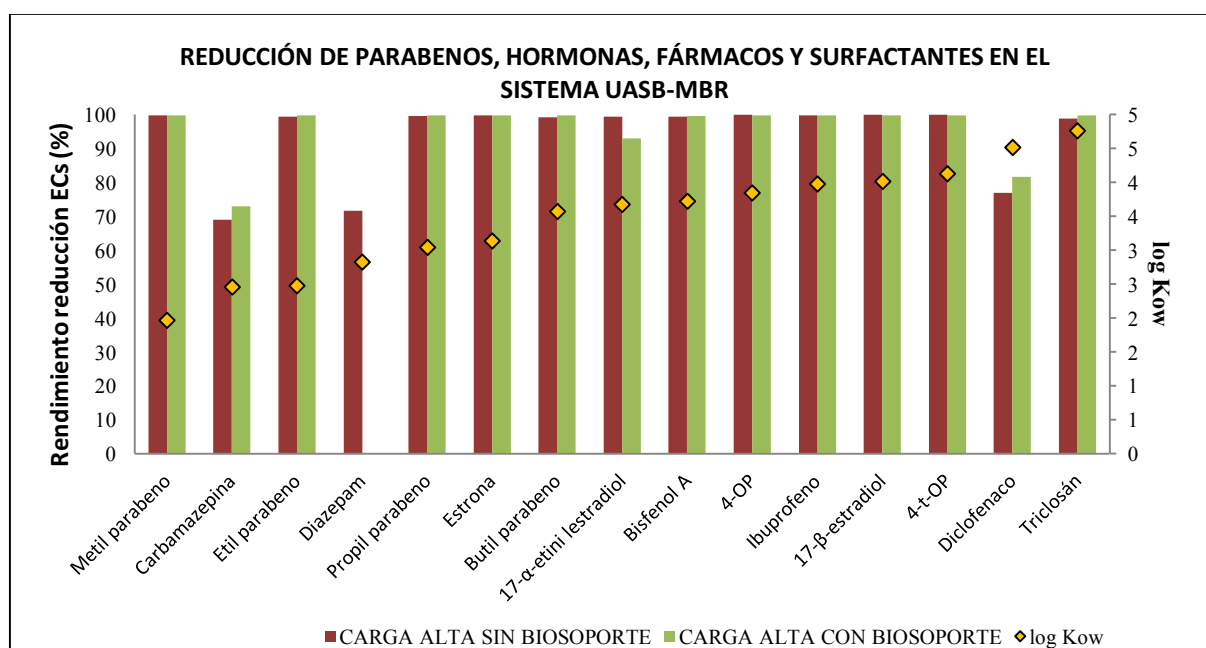
La eliminación de fósforo total alcanzó un valor máximo del 45,0 % en el sistema combinado, con un promedio de 27,0 % sin biomasa soportada. Como en el caso del  $N_T$  esta eliminación se consiguió básicamente con el tratamiento aerobio (MBR).

La influencia del biosoporte mejoró considerablemente la eliminación de fósforo total, con máximos cercanos al 60,0% y un rendimiento promedio del 35,0%, un 8,0% superior al alcanzado sin biosoporte.

### 4.3 Reducción de ECs y sustancias prioritarias.

A continuación se muestran los resultados del análisis de los efluentes tratados en la planta combinada UASB-MBR en las dos etapas (sin biosoporte y con biosoporte) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los resultados se presentan en dos gráficos (Figuras 5 y 6).

**Figura 5: Comparativa de rendimientos de eliminación/ reducción de parabenos, hormonas, fármacos, surfactantes y plastificante en el sistema UASB-MBR.**



Los resultados mostrados en la Figura 5 indican que determinados compuestos como son todos los parabenos estudiados, las hormonas estrona y 17-β-estradiol, el ibuprofeno, los surfactantes y el bisfenol A son reducidos por el sistema combinado por encima del 99% tanto con biomasa aerobia sin soporte como soportada.

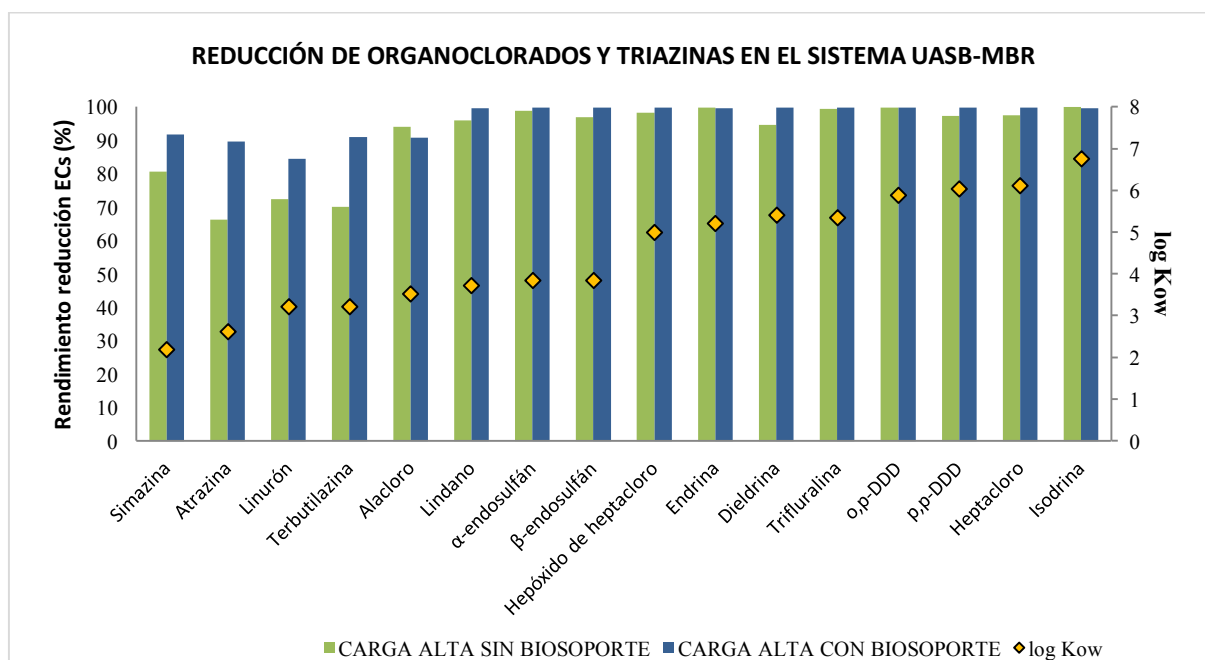
La hormona 17-α-etinil estradiol fue eliminada en diferente proporción en el caso de biomasa no soportada (99,34%) y biomasa soportada (92,87%).

En el caso del triclosán, a pesar de que fue eliminado prácticamente en su totalidad, los rendimientos alcanzados con biosoporte (99,7%) fueron superiores a los obtenidos sin biosoporte (98,7 %).

El diazepam y la carbamazepina resultaron ser un compuesto más recalcitrantes, con reducciones en torno al 70% sin biosoporte y ligeramente superiores en el caso de la carbamazepina con biosoporte (73.0%). El diazepam se eliminó en un 71,6% pero no pudo ser analizado en la etapa de biomasa soportada por restricciones sanitarias.

La Figura 6 resume las diferentes eliminaciones/ reducciones alcanzadas en las etapas 1 y 2 en organoclorados y triazinas.

**Figura 6: Comparativa de rendimientos de eliminación/ reducción de organoclorados y triazinas en el sistema UASB-MBR**



En el caso de estos compuestos, resultaron degradados en torno al 99 % tanto en la etapa 1 como en la 2 el endrina, trifluralina, o,p-DDD, isodrina y α-endosulfán. Los compuestos degradados en torno al 97% sin biosoporte fueron p,p-DDD, heptacloro, hepóxido de heptacloro y β-endosulfán, mejorando la eliminación de todos ellos en la fase con biomasa soportada (eliminaciones superiores al 99% en todos los casos. Los compuestos más resistentes al doble tratamiento anaerobio-aerobio fueron las triazinas, el linurón y, en menor medida, el alacloro. No obstante, todos ellos alcanzaron eliminaciones superiores al 90 % en la etapa de operación con biomasa aerobia soportada a excepción del linurón que, con una eliminación del 84,4 % fue el compuesto peor eliminado.

En cualquier caso, la operación con biosoporte supuso una mejora significativa en la eliminación de los compuestos más persistentes a los tratamientos biológicos aerobios y anaerobios. En el caso de la simazina se obtuvieron tasas de eliminación un 11% superiores en el caso de biomasa soportada con respecto a la no soportada, con la atrazina la eliminación se mejoró en un 23 % con el biosoporte, el linurón se eliminó un 12% más en la segunda etapa y terbutilazina un 21%, lo cual puede justificar el empleo de biosoportres en el aerobio.

## 5. Conclusiones.

La presente investigación ha demostrado que la combinación de tratamientos biológicos (en este caso aerobios-anaerobios) puede ser una solución eficaz para la degradación/ reducción de los ECs y sustancias prioritarias, materia orgánica y nutrientes presentes en las aguas residuales.

De los resultados de la operación de una planta-piloto compuesta por un reactor anaerobio de manto de fangos de flujo ascendente combinado con un biorreactor de membranas (UASB-MBR) se concluye que se trata de un sistema robusto que, una vez estabilizado, fue muy resiliente ante la presencia de ECs y sustancias prioritarias.

La eliminación de nutrientes resultó beneficiada por la presencia del biosoporte, incrementando las tasas de eliminación de nitrógeno total y de fósforo total entorno al 8%, lo cual es especialmente interesante a la hora del cumplimiento los de requisitos de vertido en zonas sensibles.

El sistema anaerobio demostró ser un sistema sostenible que, sometido a cargas orgánicas altas ( $L_{org}=0,6-0,8 \text{ kg DQO/m}^3 \cdot \text{d}$ ) ofrece una alta tasa específica de producción de biogás  $0.29 \text{ m}^3 \text{ biogás} \cdot \text{kg DQO}^{-1}$ ) con una buena calidad del mismo (del 68-82% de contenido de metano).

En cuanto a la eliminación de los contaminantes emergentes y sustancias prioritarias objeto de estudio, para nueve de los trece compuestos organoclorados analizados se obtuvieron tasas de eliminación sin biosoporte superiores al 97 %. Los compuestos organoclorados parcialmente eliminados fueron el alacloro (94 %), el dieldrina (94,5%) y el lindano (95.9%), no obstante, la presencia del biosoporte mejoró sus eliminaciones en un porcentaje medio cercano al 2%. El organoclorado más persistente fue el linurón, con eliminaciones del 72% sin soporte y del 84% con biosoporte. Las triazinas fueron compuestos altamente resistentes a los tratamientos biológicos, con eliminaciones medias de entre el 66% y el 80% sin biosoporte y de entre el 81% y el 92% con biosoporte, poniéndose de manifiesto que la presencia de biomasa soportada mejoró sensiblemente las eliminaciones. Los parabenos, las hormonas, los surfactantes, el plastificante y los fármacos (ibuprofeno y triclosán) alcanzaron porcentajes de eliminación superiores al 99% sin biomasa soportada, por lo que no fue apreciable la influencia del biosoporte en la segunda etapa. Los fármacos carbamazepina, diazepam y diclofenaco fueron los más persistentes, con eliminaciones del 69%, 71% y 77% respectivamente sin biosoporte, mejorando estos porcentajes entorno a un 4% al operar con biomasa soportada.

Se concluye que el doble tratamiento biológico aerobio-anaerobio (UASB-MBR) es una solución para la degradación/ reducción de gran número de contaminantes emergentes y sustancias prioritarias de diferente naturaleza. Este sistema puede además aumentar su eficiencia en eliminación de los ECs más persistentes mediante la adición de biosoporte en el MBR, mejorando a la vez los rendimientos en eliminación de nutrientes de un tratamiento biológico individual.

## 6. Referencias.

- APHA. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater (18th ed.)*. Washington: American Public Health Association.
- Buntner, D. (2013). Combined UASB-MBR system for the treatment of low-strength wastewater at ambient temperatures.
- España. Real Decreto 620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. *Boletín Oficial del Estado*, 8 de diciembre de 2007, núm 294, pp. 50639-50661.
- Marín-Pascual, J., Lopez-Lopez, A., Cerdá, A., González-López, J., Hontoria, E. y Poyatos, J.M. (2012). Comparative kinetic study of carrier tipe in a movig bed system applied to

- organic matter removal in urban wastewater treatment. *Water Air Soil Pollut* (223), 1699-1712. DOI 1.1007/S11270-011-0976-5.
- OECD Method 209 (1993). Activated sludge, respiration inhibition test. *OECD Guidelines for testing of chemicals*. OECD, Paris, France.
- Plattes, M., Henry, E. and Schosseler, P.M. (2008). A zero-dimensional biofilm model for dynamic simulation of moving bed bioreactor systems: Model concepts, Peterson matrix, and application to a pilot-scale plant. *Biochemical engineering journal*, 40(2), 392-398.
- Qiu, G.; Song, Y.; Zeng, P.; Duan, L.; Xiao, S. (2013). Combination of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and membrane bioreactor (MBR) for berberine reduction from wastewater and the effects of berberine on bacterial community dynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247(0), 34-43.
- Riedel, K., Kunze, G., König, A. (2002). Microbial sensor son a respiratory basis for wastewater monitoring. *Adv Biochem Eng Biotech*, (75), 81-118.
- Unión Europea. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 327 (1-73).
- van der Marel, P., Zwijnenburg, A., Kemperman, A., Wessling, M., Temmink, H. and Van Der Meer, W., (2009). An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 332(1), 24-29.