

Sostenibilidad hídrica y ambiental en la eliminación de contaminantes emergentes mediante tecnologías de membrana.

J. Jaime Sadhwani Alonso, B. Del Río-Gamero

Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira Baja, 35017, Las Palmas de Gran Canaria, España.

Resumen

La presencia de los llamados contaminantes emergentes (CEs) en nuestros recursos hídricos y sus posibles efectos sobre los organismos vivos se ha convertido en motivo de preocupación creciente tanto para la salud humana como para la seguridad del medio ambiente. En este grupo de contaminantes se encuentran, los pesticidas o plaguicidas, los productos farmacéuticos, drogas ilícitas, hormonas esteroides, los llamados compuestos “estilo de vida” (cafeína, nicotina, etc.), productos de aseo personal (protectores solares, fragancias), surfactantes, retardantes de llama, aditivos alimenticios y una gran variedad de compuestos químicos. Los CEs llegan al medio ambiente desde diversas fuentes antropogénicas (industriales, agrícolas, vida cotidiana, etc.) y se distribuyen a lo largo de todas las matrices ambientales (aire, agua, biota, suelo y sedimentos). La preocupación global que esto genera, no radica en la amenaza sanitaria y ambiental, sino también en la constante acumulación de éstos en todos los entornos, especialmente en los ecosistemas marinos y de agua dulce. La principal vía de intrusión proviene de los efluentes de aguas residuales. De hecho, numerosos estudios científicos realizados en aguas residuales purificadas confirman la presencia de estos en trazas de $\mu\text{g} / \text{L}$ o incluso niveles más altos. El problema es que estas plantas de tratamiento convencionales no están diseñadas para la eliminación de este tipo de contaminantes, entre otros factores porque dichos contaminantes emergentes siguen sin estar regulados y monitoreados en la mayoría de países. Existe, por lo tanto, una gran preocupación por los organismos dedicados a la protección de la salud humana, así como los correspondientes a la protección del medio ambiente, los cuales, han priorizado su estudio mediante la Directiva europea 2015/495 que dispone de una lista no definitiva de 41 sustancias prioritarias, 21 de las cuales se consideran peligrosas. Este trabajo, por tanto, ha tenido como objetivo principal la evaluación de la eficacia y el rendimiento de los procesos basados en tecnologías de membranas para la remoción de estos contaminantes emergentes en matrices acuáticas de diferentes naturalezas; creando con ello un estado del arte del conocimiento de la problemática en cuestión y permitiendo la apertura de nuevos caminos de investigación, innovación y estrategias de desarrollo para la eliminación de estos compuestos perjudiciales.

Palabras clave

Contaminantes emergentes; Osmosis Inversa; tecnología de membranas; calidad de agua.

1. Introducción

El agua es un recurso natural limitado y fundamental tanto para la vida humana como para la sostenibilidad ambiental. El crecimiento de la población y el desarrollo económico han contribuido al deterioro de los recursos hídricos (1). Por otro lado, la producción de productos químicos ha aumentado debido al desarrollo de los recursos y la tecnología disponible, lo que a su vez ha llevado a un aumento en el número de compuestos químicos considerados peligrosos para el medio ambiente (2).

Durante décadas y hasta principios de la década de 1990, los contaminantes orgánicos persistentes y bioacumulables (COP) para el agua, como las dioxinas, los hidrocarburos aromáticos policíclicos o los bifenilos policlorados (PCB), junto con los metales pesados, fueron el principal foco de interés y estudio. Hoy en día, estos compuestos, que también se conocen como contaminantes prioritarios, han perdido relevancia para los países industrializados a través de la adopción de nuevas medidas legislativas que han contribuido a la reducción de emisiones y la eliminación de diversas fuentes de contaminación. Sin embargo, en los últimos 20 años se ha detectado la presencia de otros contaminantes, globalmente conocidos como emergentes, gracias al desarrollo de nuevos métodos analíticos.

La presencia de este tipo de contaminantes en el medio ambiente se ha convertido en un problema ambiental y es motivo de preocupación dentro de la comunidad científica. Este grupo de contaminantes está compuesto por una amplia variedad de productos, como productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos o surfactantes. La alta producción y el consumo de contaminantes emergentes (CEs) y, como consecuencia, su continua introducción en el medio ambiente, hace que su persistencia no sea necesaria para tener un impacto negativo en el medio ambiente (3).

Las drogas, y en particular los antibióticos, son de todos los contaminantes emergentes, los que generaron mayor interés y análisis en los últimos años (en algunos países, el consumo de antibióticos es similar al de los pesticidas (1)), pues a mediados de los años 90 comenzaron a detectarse la presencia de fármacos principalmente polares en el medio ambiente. Todo ello se debe al desarrollo de métodos analíticos como la cromatografía líquida con espectrometría de masas (LC-MS / MS) o la cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS / MS) (4).

La presencia de estos microcontaminantes no regulados en aguas superficiales se debe principalmente a la incapacidad de eliminarlos en las plantas de tratamiento de aguas residuales mediante métodos convencionales, que requieren el desarrollo de otros tipos de métodos de tratamiento (2, 3, 5).

En la actualidad, se están evaluando varias tecnologías para la eliminación de contaminantes emergentes tanto para el tratamiento de aguas residuales como para la producción de agua potable, entre los que se encuentran procesos avanzados de oxidación, como fotólisis u ozonización, tecnologías de membrana como la nanofiltración, ultrafiltración u ósmosis inversa y tecnologías con sistemas biológicos en combinación con los métodos mencionados anteriormente, tales como reactores de membrana biológica. A su vez, las tecnologías de filtración por membrana, como la nanofiltración y la ósmosis inversa, resultan ser una alternativa prometedora como métodos de eliminación de microcontaminantes (2,6).

2. Contaminantes emergentes. Origen, tipos y detección

Las actividades antropogénicas que manipulan el recurso hídrico (aguas residuales urbanas, industriales, ganaderas y agrícolas) son la principal causa de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (7). Los distintos tipos de contaminantes que se pueden encontrar en el agua se pueden clasificar según su origen (7,8) como contaminantes químicos, físicos y biológicos.

De entre ellos, el estudio realizado en este trabajo se centra en los CE, que, como se mencionó anteriormente, son compuestos químicos/biológicos no regulados cuya posible detección e impacto en el medio ambiente ha despertado interés debido a su aparición en bajas concentraciones (del orden de $\mu\text{g/l}$) (9), aunque su presencia no sea necesariamente nueva (10).

Los contaminantes emergentes de mayor preocupación son (1,11):

- *Retardantes de llama*: este tipo de compuestos se utiliza en productos como pinturas, plásticos o telas, y ha contribuido a reducir los incidentes de incendio en áreas industriales. Dentro de este grupo de contaminantes se encuentran compuestos bromados tales como tetrabromo bisfenol A (TBBPA), polibromodifenil éteres y hexabromociclododecano (HBCD), y compuestos basados en organofosfatos tales como tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP) y tris 1-cloro-2- propil) fosfato (TCPP).

- *Plaguicidas*: los plaguicidas son agentes químicos o biológicos destinados a prevenir o eliminar plagas. Estas sustancias han sido estudiadas durante décadas, debido a su regulación. Sin embargo, los metabolitos de los pesticidas, ignorados hasta la fecha, han sido la principal preocupación de este tipo de compuestos en los últimos años debido al impacto que pueden tener en el medio ambiente.

- *Drogas*: El consumo de drogas ilícitas como la cocaína o la metanfetamina provoca su presencia en las aguas residuales, a donde llegan con sus productos de degradación a través de los desechos humanos. El interés en el estudio de estas sustancias en las aguas residuales reside en el control del consumo de drogas por parte de la población y en los posibles efectos que estos compuestos pueden tener en los organismos acuáticos.

- *Hormonas*: las hormonas alcanzan el medio ambiente acuático a través de causas naturales, como la segregación de hormonas sexuales masculinas (andrógenos) y hormonas sexuales femeninas (estrógenos y progestágenos), y por causas artificiales, utilizando hormonas sintéticas, generalmente como anticonceptivos. Entre estas sustancias, cabe destacar el estriol, el 17- β -estradiol y el 17- α -estradiol.

- *Productos farmacéuticos y de cuidado personal*: en este grupo de contaminantes, se incluyen sustancias utilizadas para la salud humana y animal, como la higiene o la estética de las personas. Algunos de los productos que forman parte de este tipo de contaminantes son analgésicos, antibióticos, filtros de protección solar o fragancias.

- *Compuestos "estilo de vida"*: son sustancias cuyo consumo está directamente relacionado con los hábitos de las personas, como la nicotina o la cafeína.

Como se mencionó anteriormente, la principal fuente de contaminación del agua son las aguas residuales. Se han realizado varios estudios sobre la presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales. En un estudio, se analizaron los efluentes de 90 estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) en Europa, y se encontró la presencia de una gran variedad de contaminantes emergentes, algunos de ellos en

altas concentraciones. Se han detectado concentraciones máximas para retardantes de llama TBEP y TCPP de 43 µg/l y 21 µg/l respectivamente. Para DEET, un ingrediente común en repelentes de insectos, se detectó una concentración máxima de 15,8 µg/l. El triclosán, un agente antibacteriano comúnmente utilizado en jabones y detergentes, se detectó con una concentración máxima de 4,3 µg/l. El compuesto de estilo de vida cafeína se detectó con una concentración máxima de 3 µg/l (12).

En España, la cafeína y su metabolito, la paraxantina, registraron concentraciones máximas en efluentes de EDAR de 1.589 µg/l y 1.796 µg/l, respectivamente. El producto farmacéutico gemfibrozilo se detectó a una concentración máxima de efluente de la EDAR de 5.714 µg/l, mientras que galaxolida, utilizada como componente en fragancias, se detectó a una concentración máxima de 9.669 µg/l (13, 14). Al analizar una de las regiones del país español con mayores problemas para obtener recursos hídricos, como es la isla de Gran Canaria (Islas Canarias) se ha detectado la nicotina y el fármaco atenolol en concentraciones máximas de 0,98 µg/l y 2,5 µg/l, respectivamente en efluentes de EDARs. Mientras que la cafeína y su metabolito la paraxantina, se detectaron con valores de concentración máxima de 4,3 µg/l y 58,7 µg/l respectivamente (15).

Como puede verse, la diversidad de CEs es amplia y sus tasas de detección son preocupantes. Sin embargo, entre todos ellos, los productos farmacéuticos son uno de los contaminantes más persistentes en el medio ambiente, con una permanencia de más de un año para productos farmacéuticos como la eritromicina, el sulfametoxazol o el naproxeno, mientras que el ácido clofíbrico puede permanecer en el medio ambiente durante varios años (16).

2.1 Productos farmacéuticos como contaminantes emergentes

Actualmente, el mercado farmacéutico global representa aproximadamente un billón de dólares. Su crecimiento se debe a un mayor acceso a los mismo, consecuencia de un suministro cada vez más amplio de medicamentos farmacéuticos, tanto en los países industrializados como en los países en desarrollo (17).

Los productos farmacéuticos se han desarrollado para ser biológicamente activos. Por lo tanto, existe la posibilidad de que tanto los residuos farmacéuticos como sus metabolitos o productos de degradación tengan un impacto ecotoxicológico difícilmente predecible en el medio ambiente (18). Desde este punto de vista, los productos farmacéuticos tienen características distintivas en comparación con los contaminantes químicos convencionales (16). Están constituidos por moléculas grandes y químicamente complejas, con estructura, peso molecular y forma muy diversa; En general, este tipo de moléculas son polares y tienen más de un grupo ionizable. El pH de la solución en la que se encuentran las moléculas afectará tanto a sus propiedades como al grado de ionización.

Una amplia variedad está presente en el entorno, exponiendo en la siguiente figura los componentes más representativos.

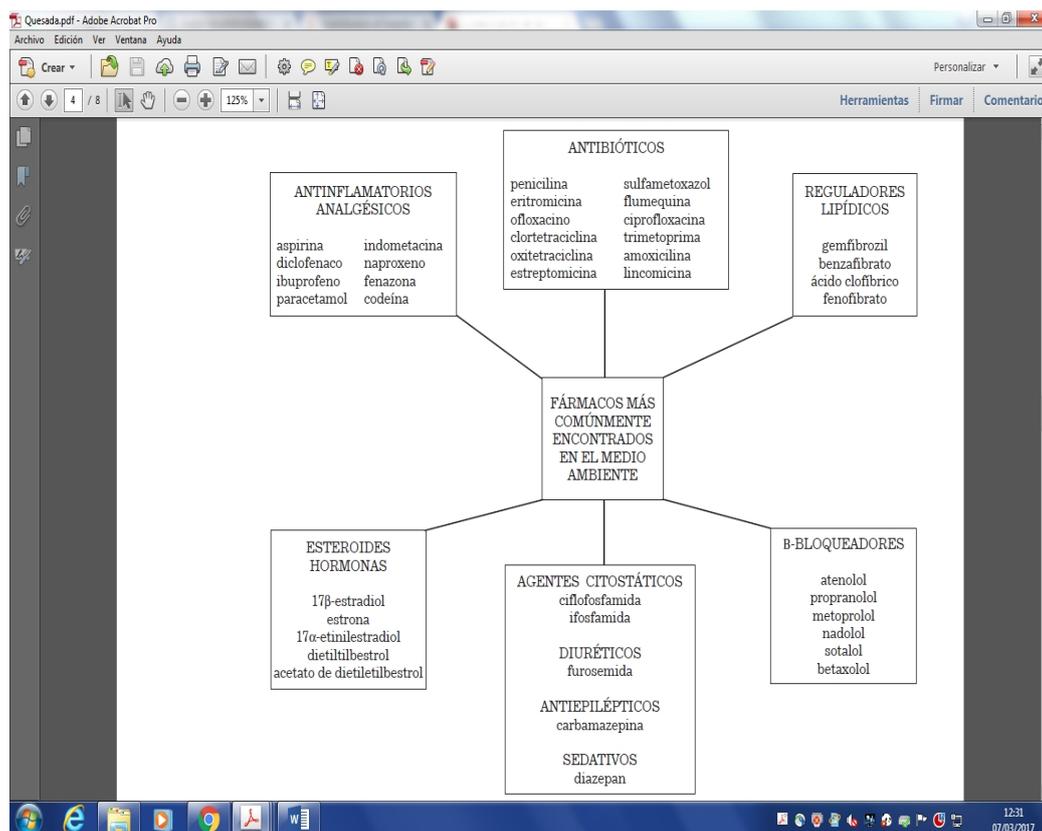


Fig 1. Productos farmacéuticos encontrados en el medio ambiente. (Quesada Peñate, y oros, 2009)

Estos compuestos generalmente son excretados por el cuerpo en forma de metabolitos más polares y solubles en agua. Una vez que han pasado por los procesos de tratamiento convencionales, que no son capaces de eliminarlos en su totalidad, llegan a los ecosistemas produciendo una infinidad de efectos adversos en ellos. Se ha demostrado que los fármacos antiinflamatorios no esteroideos como el ibuprofeno, el ketoprofeno y el diclofenaco tienen actividad antibacteriana contra algunas bacterias grampositivas y gramnegativas (19). El ibuprofeno también demostró tener citotoxicidad y genotoxicidad en los moluscos bivalvos (20), mientras que los exámenes histopatológicos de los peces expuestos al diclofenaco revelaron daños en diferentes órganos como los riñones y las branquias (21). Se ha demostrado que el gemfibrozilo, un producto farmacéutico utilizado para reducir el nivel de triglicéridos en la sangre, induce la proliferación de peroxisomas en roedores que conducen a la hepatocarcinogénesis. A su vez, se han demostrado alteraciones provocadas por este fármaco en organismos acuáticos como las anguilas (22). La carbamazepina antiepiléptica y su metabolito carbamazepina-10, 11-epóxido, han demostrado tener un impacto en la población de insectos *Chironomus riparius* (23), asimismo, la carbamazepina mostró un efecto tóxico en la almeja *Ruditapes philippinarum* de una concentración de 3 µg/l, alterando su metabolismo y deteriorando las enzimas antioxidantes (24).

Toda esta situación se agrava cuando tratamos con antibióticos, productos farmacéuticos cuyo objetivo es crear una actividad biológica contra organismos vivos (25). El uso extensivo de estos medicamentos, considerados como compuestos persistentes o pseudo-persistentes, se ha visto acompañado por la aparición de microorganismos resistentes a ellos (26), favoreciendo el desarrollo de cepas bacterianas

resistentes (9), que reflejan la dificultad de tratar algunas enfermedades.

Un estudio realizado en una planta de tratamiento de aguas residuales en Australia, analizó la resistencia de dos cepas bacterianas (*Escherichia coli* y *Xanthomonas maltophilia*) a seis antibióticos detectados en el efluente de la planta (ciprofloxacina, tetraciclina, ampicilina, trimetoprim, eritromicina y sulfametoxazol). El estudio reveló que las cepas bacterianas mostraron resistencia a los seis antibióticos (27). Otro estudio sobre la evaluación del riesgo ambiental de los antibióticos reveló la toxicidad del antibiótico ciprofloxacina en la microalga *Selenastrum capricornutum* (28). A su vez, un estudio en Italia investigó la toxicidad de una mezcla de compuestos farmacéuticos, incluidos los antibióticos lincomicina, ofloxacina, ciprofloxacina y sulfametoxazol, en concentraciones bajas del orden de ng/l. El estudio reveló que la mezcla de fármacos inhibía el crecimiento de células embrionarias humanas HEK293, con una disminución en la proliferación celular de hasta el 30% (29).

El análisis sobre los posibles efectos de diferentes clases de antibióticos (sulfonamidas, fluoroquinolonas, macrólidos y tetraciclinas) en la planta acuática *Lemma gibba* reveló que algunos de los antibióticos causan fitotoxicidad, causando la inhibición del crecimiento de la planta. Los antibióticos más tóxicos en los diferentes grupos analizados fueron lomefloxacina en el grupo de fluoroquinolonas, sulfametoxazol en el grupo de sulfonamida y clortetraciclina en el grupo de tetraciclina (30).

La siguiente tabla muestra una clasificación de los antibióticos en función de sus mecanismos de acción (31).

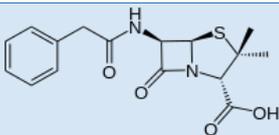
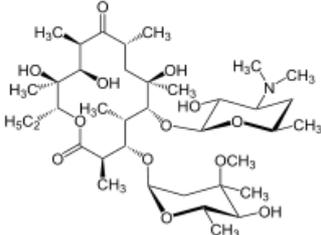
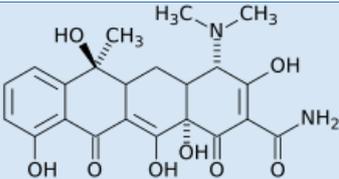
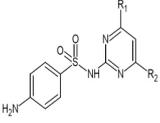
Clase	Ejemplos	Estructura
Betalactámicos	Amoxicilina Ampicilina Oxacilina	
Macrólidos	Azitromicina Eritromicina Roxitromicina	
Tetraciclinas	Tetraciclina Clortetraciclina Oxitetraciclina	
Sulfonamidas	Sulfametoxazol Sulfadiazina Sulfametazina	

Figura 1. Estructura molecular de las sulfonamidas estudiadas: Sulfadiazina: R₁ y R₂ = H; Sulfametrazina: R₁ = H y R₂ = CH₃; Sulfametoxazol: R₁ y R₂ = CH₃.

Fluoroquinolonas

Ciprofloxacina
Levofloxacina
Norfloxacina

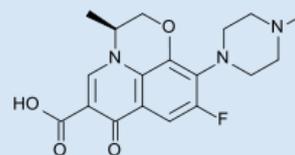


Tabla 1. Principales clases de antibióticos. (Gothwal & Shashidhar, 2015)

En los últimos años, varios estudios en todo el mundo han evaluado la presencia de antibióticos en las aguas residuales. A continuación se mencionan algunos de los estudios en los que se han detectado altas concentraciones de antibióticos.

En China, se investigó la presencia de 19 antibióticos pertenecientes a los grupos, macrólidos, sulfonamidas, tetraciclinas, fluoroquinolonas y el antibiótico trimetoprima, en el efluente de una EDAR. Se detectaron los 19 antibióticos analizados, con una frecuencia de detección superior al 90% en todos los casos. Las concentraciones máximas detectadas correspondieron a la claritromicina macrólida (6,524 µg/l) y a las fluoroquinolonas ofloxacina (5,411 µg/l) y norfloxacina (0,964 µg/l) (40).

También se han detectado antibióticos en una planta depuradora en Australia. En este caso, se evaluó la presencia de 28 antibióticos, de los cuales las concentraciones más altas detectadas correspondieron a cefalexina beta-lactama (5,6 µg/l) y ciprofloxacina fluoroquinolona (4,6 µg/l), con una frecuencia de detección del 100% en ambos casos (32).

En Europa, algunos estudios sobre la presencia de antibióticos en las EDARs han detectado altas concentraciones de sulfonamida sulfametoxazol (1.691 µg/l), con una frecuencia de detección del 83%, trimetoprim (2.925 µg/l) y eritromicina macrólida-H₂O (2.530 µg/l), con una tasa de detección del 100% para ambos antibióticos. (12, 33). En España, se han detectado concentraciones máximas muy altas de algunos antibióticos en una planta depuradora localizada en Madrid, estas concentraciones pertenecen a las fluoroquinolonas ciprofloxacina (13,625 µg/l), la ofloxacina (5,286 µg/l), y la eritromicina macrólida (2,310 µg/l) (13).

Por último, y analizando nuevamente el archipiélago canario, dos estudios sobre la evaluación y eliminación de microcontaminantes en las aguas residuales de las EDARs en Gran Canaria han detectado la presencia de algunos antibióticos, como las fluoroquinolonas ciprofloxacina, levofloxacina y norfloxacina, con concentraciones máximas de 20,321 µg/l, 14,154 µg/l y 2,249 µg/l respectivamente, la eritromicina macrólida con una concentración de 0,3 µg/l y la sulfonamida sulfametoxazol con una concentración de 0,13 µg/l (15, 34).

Todo esto confirma la clara necesidad de implementar tecnologías en los sistemas convencionales de aguas residuales para resolver el vertido incontrolado de este tipo de contaminante, distribuido en todo el planeta.

3. Métodos de tratamiento y eliminación de contaminantes emergentes

Los métodos de tratamiento de CEs se pueden clasificar en tecnologías convencionales y emergentes, que surgen como una alternativa para mejorar la eliminación de contaminantes no regulados presentes en las aguas residuales.

A continuación se describen algunas de las tecnologías, tanto convencionales como emergentes, con mayor relevancia en la actualidad (11, 35, 36).

3.1 Tecnologías convencionales

Filtración: este método consiste en pasar las aguas residuales, a través de medios porosos, generalmente filtros de arena o tierra de diatomeas, para eliminar la mayor cantidad posible de sólidos en suspensión. En la actualidad, la filtración está empezando a ser reemplazada por tecnologías de membrana.

Tratamientos biológicos: los tratamientos biológicos se caracterizan por el uso de microorganismos, principalmente bacterias, para eliminar la materia orgánica biodegradable y los nutrientes derivados del nitrógeno y el fósforo. El tratamiento biológico más utilizado es el proceso de lodos activados, que consiste en la degradación de la materia orgánica mediante el uso de flóculos constituidos por cultivos bacterianos, en un tanque aireado y alimentado por agua residual.

Coagulación-Floculación: este proceso se basa en el uso de compuestos químicos, que primero desestabilizan el sistema coloidal y, posteriormente, mejoran la sedimentación de las partículas a través de la floculación. Los agentes químicos comúnmente empleados son sales de aluminio, sales de hierro y polímeros.

Sedimentación: el proceso de sedimentación generalmente se aplica después del proceso de coagulación-floculación, y consiste en el uso de la fuerza de gravedad, de modo que los flóculos formados en el proceso anterior se depositan en el fondo del dispositivo de sedimentación debido a su mayor tamaño y densidad relativa al agua.

3.2 Tecnologías emergentes

Procesos de oxidación avanzada: Se caracterizan por la generación de radicales hidroxilo (OH^\cdot). Los cuales son extremadamente reactivos, haciéndolos menos selectivos que otros oxidantes como el ozono o el cloro, y por tanto, reaccionando fácilmente con una amplia variedad de compuestos orgánicos, lo que los hace menos tóxicos y más biodegradables. Los diversos procesos de oxidación difieren entre sí en la forma de obtener radicales hidroxilo. Los métodos más comunes utilizan agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el ozono (O_3), en combinación con radiación ultravioleta y fotocátalisis.

Procesos de membrana: las tecnologías de membrana son aquellos procesos en los que se utilizan membranas semipermeables que actúan como barreras físicas que separan los contaminantes presentes en las aguas residuales. En general, este tipo de proceso utiliza la diferencia de presión transmembrana como "fuerza impulsora" para la generación de flujo de permeado.

4. Tecnologías de membrana.

De acuerdo con el valor de la diferencia de presión transmembrana utilizada, los procesos de membrana se dividen en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). A su vez, al pasar de la microfiltración a la ósmosis inversa, el tamaño de los poros de la membrana disminuye, por lo tanto, el tamaño de los compuestos separados también es menor. A medida que el tamaño de los poros disminuye, la resistencia de la membrana aumenta a la transferencia de masa, por lo que para mantener el flujo, se requiere un aumento de presión de 1 bar en la microfiltración a aproximadamente 60 bar en ósmosis inversa (37).

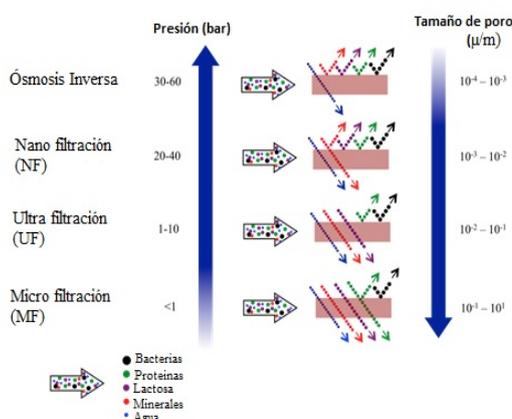


Fig 2. Tecnologías de membrana que utilizan la diferencia de presión transmembrana. (Peng & Masanao, 2012).

Otro tipo de tecnología de membrana que ha surgido como alternativa a los tratamientos de agua convencionales son los reactores biológicos de membrana (MBR). Este proceso consiste en la combinación de los procesos de degradación biológica (para el cual se usa comúnmente el sistema de lodo activado convencional) con los procesos de

membrana, permitiendo la eliminación de sólidos en suspensión, turbidez y patógenos. Las membranas utilizadas con mayor frecuencia para este tipo de proceso son las membranas de microfiltración (MF) y de ultrafiltración (UF), que pueden disponerse en dos configuraciones diferentes: las membranas sumergidas y las membranas de flujo externo. La configuración de la membrana sumergida coloca las membranas dentro del reactor biológico, mientras que la configuración de las membranas externas trata el efluente del reactor biológico en su salida. A diferencia de las configuraciones de membrana externa, los diseños de membrana sumergida generalmente consumen menos energía, ya que no necesitan transportar el agua a los módulos de membrana. Por otro lado, los sistemas con membrana externa son más simples en la operación, disponiendo de un menor costo de mantenimiento y menos riesgo químico durante la limpieza de la membrana (39).

Las principales ventajas de emplear tecnologías de membrana son las siguientes (37, 6):

- Logran la eliminación de contaminantes que se disuelven en forma de un sistema coloidal.
- Permiten la separación de contaminantes presentes en bajas concentraciones.
- No son necesarias altas temperaturas (generalmente operan a temperatura ambiente).
- Este tipo de procesos permite operar de forma continua.
- Presentan un diagrama de flujo simple, además de permitir diseños modulares y compactos que no requieren mucho espacio.
- Se pueden combinar fácilmente con otros tipos de tratamientos.
- Los procesos de membrana no requieren el uso de aditivos o productos químicos para operar.
- La gran variedad de materiales utilizados en la fabricación de membranas, permite un gran control de las selectividades de separación.

Por otro lado, las membranas también disponen de algunos inconvenientes (37,36):

- No permiten la eliminación de los contaminantes, dando lugar a un flujo concentrado de contaminantes en el retenido.

- Uno de los principales problemas del uso de membranas es su ensuciamiento, que requiere la limpieza de las mismas, el uso de productos químicos, los ajustes de pH y las paradas de mantenimiento.

- Las membranas tienen una vida útil que suele ser corta.

- Las altas presiones requeridas para algunos de los procesos de membrana requieren el uso de equipos que producen ruido.

4.1 Revisión bibliográfica de las tecnologías de membrana para la eliminación de contaminantes emergentes

En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica de los métodos de membrana para la eliminación de contaminantes emergentes. Para este propósito, se eligieron los tres métodos de membrana más estudiados para el tratamiento de CE en diferentes matrices acuáticas: ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF) y reactores biológicos de membrana (MBR). En la siguiente, se pueden observar los resultados obtenidos de la revisión.

Tipo de contaminante	Matriz (concentración inicial)	Tipo de tratamiento	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Drogas de abuso y cafeína	Aguas residuales (0,63-4106 ng/l)	Ósmosis Inversa	Membranas: LE, BW30 Y XFR (Dow FilmTec). Temperatura (°C): 17-29 pH: 7,1-7,4	Porcentajes de rechazo: LE (47% - >98%) BW30 (57% - >98%) XFR (47% - >98%)	(Boleda, y otros, 2010)
Productos farmacéuticos	Agua subterránea (8,7-2548 ng/l)	Ósmosis Inversa	Dos operaciones paralelas, con 40 módulos de membrana en la primera y 20 en la segunda. Cada módulo contiene 6 membranas BW30LE-440 (Dow FilmTec). Temperatura (°C): 17 pH: 5,6-6,1	Porcentajes de rechazo: (50% - >95%)	(Radjenovic, y otros, 2008)
Productos farmacéuticos y disruptores endocrinos	Agua Milli-Q (100 µg/l)	Ósmosis Inversa	Membranas: XLE (Dow FilmTec) y SC-3100 (Toray). Temperatura (°C): 20 pH: 7	Porcentajes de rechazo: XLE (57% - 91%) SC-3100 (0% - 85%)	(Kimura, y otros, 2004)
Antibióticos	Agua residual sintética (10 mg/l)	Ósmosis Inversa	Membranas: XLE y HR95PP (Dow FilmTec) y TFC-S (Koch Membrane Systems) Temperatura (°C): 25 pH: 7,4-7,5	Porcentajes de rechazo: XLE (97,2% - 100%) HR95PP (96,8% - 100%) TFC-S (100%)	(Kosutic, y otros, 2007)
Antibióticos	Aguas residuales (89,5-810 µg/l)	Ósmosis Inversa	Membrana: XLE (Dow FilmTec) Temperatura (°C): 25; pH:5,9-6,8	Porcentajes de rechazo: (>99%)	(Dolar, y otros, 2009)

Productos farmacéuticos, pesticidas y retardantes de llama.	Agua superficial (38-1143 ng/l)	Ósmosis Inversa	Se emplearon 8 módulos de membrana SW 30-4040 (Dow FilmTec) Temperatura (°C): > 0 - 49 pH: 5-9	Porcentajes de rechazo: (>98,9% - >99%)	(Heberer, y otros, 2002)
Productos farmacéuticos y disruptores endocrinos	Agua superficial (de lago), agua Milli-Q y aguas residuales (0,72-2,07 µg/l)	Ósmosis inversa	Membrana: X20 (TriSep) Temperatura (°C): 21±1 pH de Agua superficial: 8,0-8,1 pH de Agua Milli-Q: 7 pH de Aguas residuales: 7,9	Porcentajes de rechazo: A. sup.: (82,1%-100%) A. Milli-Q: (91,5%-100%) A. resid.: (96,2%-100%)	(Comerton, y otros, 2008)
Productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, preservativos, y filtros solares	Agua desionizada (20 µg/l)	Nanofiltración	Membrana: HL (Desal, Osmonics, GE Water Process Techn.) Temperatura (°C): 25±2 pH: 6,5	Porcentajes de rechazo: (40% - >97%)	(Wang, y otros, 2015)
Productos farmacéuticos y disruptores endocrinos	Agua superficial (de lago), agua Milli-Q y aguas residuales (0,72-2,07 µg/l)	Nanofiltración	Membranas: NF270 (Dow Filmtec) y TS80(TriSep) Temperatura (°C): 21±1 pH de Agua superficial: 8,0-8,1 pH de Agua Milli-Q: 7 pH de Aguas residuales: 7,9	Porcentajes de rechazo: NF270 A. sup.: (0%-93%) A. Milli-Q: (1,3%-68,8%) A. resid.: (8,2%-92,9%) TS80 Sup: (66,3%-100%) MilliQ:(0%-94,6%)Resid:76,7%	(Comerton, y otros, 2008)

Productos farmacéuticos e industriales, disruptores endocrinos y pesticidas	Agua pura (8-17 µg/l)	Nanofiltración	Membranas: NF200 y NF90 (Dow FilmTec) Temperatura (°C): 20 pH: 7	Porcentajes de rechazo: NF200 (23%-90%) NF90 (47%-97%)	(Yangali-Quintanilla, y otros, 2011)
Antibióticos	Aguas residuales (89,5-810 µg/l)	Nanofiltración	Membranas: NF90 (Dow FilmTec) y HL (Desal, Osmonics, GE Water Process Techn.) Temperatura (°C): 25 pH: 5,98-6,82	Porcentajes de rechazo: NF90 (>99%) HL (65,45% - >99%)	(Dolar, y otros, 2009)
Antibióticos	Agua residual sintética (10 mg/l)	Nanofiltración	Membranas: NF90 (Dow FilmTec) y HL (Desal, Osmonics, GE Water Process Techn.) Temperatura (°C): 25 pH: 7,4-7,5	Porcentajes de rechazo: NF90 (99%-100%) HL (34,9%-100%)	(Kosutic, y otros, 2007)
Productos farmacéuticos	Agua subterránea (8,7-2548 ng/l)	Nanofiltración	Dos operaciones, cada una con 31 y 15 módulos de membrana respectivamente. Cada módulo contiene 6 membranas NF90-400 (Dow FilmTec). Temperatura (°C): 17 pH: 5,6-6,1	Porcentajes de rechazo: (30% - >95%)	(Radjenovic, y otros, 2008)
Productos farmacéuticos, fragancias policíclicas y disruptores endocrinos	Aguas residuales (26-6840 ng/l)	Biorreactor de membrana	Se emplea una membrana de ultrafiltración en el exterior del biorreactor. 1ª Muestra: Temperatura (°C): 22,2	Porcentajes de rechazo: 1ª Muestra: (0% - 98,5%)	(Clara, y otros, 2005)

SRT (días): 10 2ª Muestra: (0% - 99,4%)
 HRT (horas): 0,5
 2ª Muestra: 3ª Muestra: (0% - 97,9%)
 Temperatura (°C): 27,2
 SRT (días): 27
 HRT (horas): 1,2
 3ª Muestra:
 Temperatura (°C): 5,5
 SRT (días): 55
 HRT (horas): 4

Productos farmacéuticos	Aguas residuales (35-22.500 ng/l)	Biorreactor de membrana	Se emplea una membrana de microfiltración sumergida, con una porosidad efectiva comparable a una membrana de ultrafiltración. Temperatura (°C): 20±2 SRT (días): 3 HRT (horas): 14	Porcentajes de rechazo: (47,3% - 99,8%)	(Radjenovic, y otros, 2007)
Productos farmacéuticos y fragancias policíclicas	Agua residual sintética (10-20 µg/l)	Biorreactor de membrana	Se emplea una membrana de ultrafiltración sumergida Zenon ZW-10. Temperatura (°C): 18-24 SRT (días): 72 HRT (horas): 12	Porcentajes de rechazo: (10% - 98%)	(Reif, y otros, 2008)

Productos farmacéuticos	Aguas residuales (50 µg/l)	Biorreactor de membrana	<p>Se utilizan dos biorreactores de membrana, con una membrana de ultrafiltración sumergida PURON, KMS, en cada uno.</p> <p>1^{er} MBR: Temperatura (°C): 15,1 SRT (días): 15 HRT (horas): 9</p> <p>2^o MBR: Temperatura (°C): 15,1 SRT (días): 30 HRT (horas): 13</p>	<p>Porcentajes de rechazo:</p> <p>1^{er} MBR: (55%-100%)</p> <p>2^o MBR: (64%-100%)</p>	(Tambosi, y otros, 2010)
Productos farmacéuticos y de cuidado personal, disruptores endocrinos, pesticidas, productos industriales y filtros solares	Agua residual sintética (5 µg/l)	Biorreactor de membrana	<p>Se emplea una membrana de microfiltración externa.</p> <p>Temperatura (°C): 26±0,2 SRT (días): 88 HRT (horas): 26</p>	<p>Porcentajes de rechazo: (27% - >95%)</p>	(Wijekoon, y otros, 2013)

Tabla 2. Tecnologías de membrana para la eliminación de contaminantes emergentes

5. Conclusiones

La eliminación de contaminantes en los procesos de membrana se analiza individualmente (más frecuentemente en matrices acuáticas de laboratorio) y en presencia de una amplia variedad de contaminantes.

Se ha observado que el tipo de matriz de agua más utilizado es el agua residual, aunque también se llevan a cabo análisis con agua de laboratorio, ya sea agua Milli-Q (ultrapura), agua desionizada o agua residual sintética.

Las concentraciones de los contaminantes en la corriente de alimentación están en rangos de ng/l - µg/l, aunque también se pueden encontrar concentraciones del orden de mg/l utilizadas principalmente en aguas sintéticas.

La temperatura utilizada durante el proceso de separación de membrana es generalmente ambiental, siempre tratando de evitar el aumento de temperatura debido al uso de la bomba en el proceso para lograr las altas presiones necesarias para la separación de los contaminantes. El pH del agua de alimentación generalmente se mantiene cerca del neutro (pH=7) o se conserva el valor de pH del agua de alimentación.

Las membranas de poliamida arrolladas en espiral XLE y BW30, ambas de la compañía Dow FilmTec, son las más comunes en estudios de ósmosis inversa, mientras que las membranas de poliamida arrolladas en espiral NF-90 de la compañía Dow FilmTec y HL de la compañía GE Osmonics se encuentran con mayor frecuencia en los estudios de nanofiltración revisados. Por otro lado, en los procesos de biorreactores de membrana, las membranas de microfiltración y ultrafiltración se utilizan con la misma frecuencia, principalmente con la configuración de membrana sumergida.

Se han observado buenas tasas de rechazo en la mayoría de los estudios revisados de las tres tecnologías de membrana seleccionadas, alcanzando valores máximos por encima del 90% en todos los estudios. Algunos estudios sobre la ósmosis inversa han logrado la eliminación total de algunos de los contaminantes presentes en el agua, mientras que los contaminantes como el paracetamol, la hormona 17β-estradiol o el bisfenol-A (retardante de llama) han presentado en algunos casos tasas de rechazo inferiores a 60 %.

En los estudios de nanofiltración, los contaminantes que a menudo obtuvieron porcentajes de rechazo más bajos son el paracetamol y los antibióticos del grupo de las sulfonamidas con valores inferiores al 70%. Con respecto a los estudios sobre reactores biológicos de membrana, el fármaco antiepiléptico carbamazepina ha tenido las tasas de rechazo más bajas en la mayoría de los estudios revisados y no se ha eliminado en absoluto en algunos casos.

Referencias

- (1) Barceló, D., & López de Alda, M. (2008). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC), Barcelona.
- (2) Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2008). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 229-246.
- (3) Petrovic, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696.
- (4) Lissemore, L., Hao, C., Yang, P., Sibley, P. K., Mabury, S., & Solomon, K. R. (2006). An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere*, 717-729.
- (5) Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 1319-1330.
- (6) Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination— A review. *Science of the Total Environment*, 4141-4166.
- (7) Cámpo Gómez, I. (2003). *Saneamiento Ambiental*. San José: EUNED.
- (8) Cárdenas, G., & Cárdenas, J. (2009). *Agricultura, urbanización y agua*. San José: IICA.
- (9) Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 242-251.
- (10) Laprowth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 287-303.
- (11) Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- (12) Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 6475-6487.
- (13) Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging

- pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 578-588.
- (14) Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 3584-3595.
- (15) Afonso Olivares, C., Guedes Alonso, R., Montesdeoca Esponda, S., Sosa, F. Z., & Santana Rodríguez, J. J. (2015). Evaluación de la presencia de compuestos farmacéuticos en aguas residuales procedentes de estaciones de depuración de aguas residuales (EDARs) de la isla de Gran Canaria. Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas (págs. 317-323). Las Palmas de Gran Canaria: Instituto Geológico y Minero de España.
- (16) Cortacans Torre, J. A., Hernández Lehman, A., Del Castillo Gonzalez, I., Montes Carmona, E., & Hernández Muñoz, A. (2006). Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Zaragoza: III Congreso Internacional de Ingeniería Civil, Territorio y Medio Ambiente.
- (17) IMS Health. (2015). *The Pharmaceutical Industry*. Berlin: VFA.
- (18) la Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 991-1007.
- (19) Mohsen, A., Gomaa, A., Mohamed, F., Ragab, R., Menntallah, E., Al-Hussein, A., Abd El-Baky, R. M. (2015). Antibacterial, Anti-biofilm Activity of Some Non-steroidal Anti-Inflammatory Drugs and N-acetyl Cysteine against Some Biofilm Producing Uropathogens. *American Journal of Epidemiology and Infectious Disease*, 1-9.
- (20) Parolini, M., Binelli, A., & Provini, A. (2011). Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1586-1594.
- (21) Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 141-150.
- (22) Lyssimachou, A., Thibaut, R., Gisbert, E., & Porte, C. (2013). Gemfibrozil modulates cytochrome P450 and peroxisome proliferation-inducible enzymes in the liver of the yellow European eel (*Anguilla anguilla*). *Environmental Science and Pollution Research*, 862-871.
- (23) Heye, K., Becker, D., Lütke Eversloh, C., Durmaz, V., Ternes, T. A., Oetken, M., & Oehlmann, J. (2016). Effects of carbamazepine and two of its metabolites on the non-biting midge *Chironomus riparius* in a sediment full life cycle toxicity test. *Water Research*, 19-27.

- (24) Almeida, Â., Freitas, R., Calisto, V., Esteves, V. I., Schneider, R. J., Soares, A. M., & Figueira, E. (2015). Chronic toxicity of the antiepileptic carbamazepine on the clam *Ruditapes philippinarum*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 26-35.
- (25) Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 417-434.
- (26) Davies, J., & Davies, D. (2010). Origins and Evolution of Antibiotic Resistance. *Microbiology and molecular biology reviews*, 417-433.
- (27) Costanzo, S. D., Murby, J., & Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 218-223.
- (28) Halling-Sørensen, B., Holten Lützhøft, H. C., Andersen, H. R., & Ingerslev, F. (2000). Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 53-58.
- (29) Pompati, F., Castiglioni, S., Zuccatto, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., & Calamari, D. (2006). Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells. *Environmental Science and Technology*, 2442-2447.
- (30) Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P. K., & Solomon, K. R. (2004). Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemma gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 371-382.
- (31) Gothwal, R., & Shashidhar, T. (2015). Antibiotic Pollution in the Environment: A Review. *CLEAN - Soil Air Water*, 479-489.
- (32) Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 4164-4176.
- (33) Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 363-380.
- (34) Fernández Rodríguez, C., Afonso Olivares, C., Martín González, M. A., Ojeda González, R. J., Domínguez Santana, O., Santana Rodríguez, J. J., Doña Rodríguez, J. M. (2015). Eliminación de microcontaminantes orgánicos mediante tratamientos avanzados para un uso potable indirecto de aguas regeneradas. *Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas* (págs. 349-356). Las Palmas de Gran Canaria: Instituto Geológico y Minero de España.
- (35) Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes

- emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 1-20.
- (36) Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid: CEIM.
- (37) Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Enschede: Kluwer Academic Publishers.
- (38) Peng, W., & Masanao, I. (2012). *Novel Biopolymer Composite Membrane Involved with Selective Mass Transfer and Excellent Water Permeability, Advancing Desalination*. Tokyo: Prof. Robert Y. Ning, InTech.
- (39) Judd, S. (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. London: Elsevier.
- (40) Dong, H., Yuan, X., Wang, W., & Qiang, Z. (2016). Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *Journal of Environmental Management*, 11-19.

RUMBO 20.30.



26
NOV

29
NOV

CONAMA 2018
CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE