

# Eliminación de fármacos, hormonas y productos de higiene y cuidado personal mediante el uso de membranas (BRM, BRM+NF, BRM+OI)

**M.A. Bernal-Romero del Hombre Bueno\*, M.J. Moya-Llamas, C.M. López-Ortiz, E.D. Vázquez-Rodríguez, A. Trapote, N. Boluda-Botella, I. Sentana, P. Varó, V. Cases, D. Prats**

<sup>1</sup> Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig, S/N. 03690 - Alicante.

ma.bernal@ua.es

## Resumen

En los últimos años, se ha detectado que las aguas residuales urbanas contienen una gran diversidad de fármacos y productos de higiene y cuidado personal. Los sistemas convencionales de tratamiento no son eficaces para la eliminación de gran parte de estos compuestos. El objetivo de esta investigación fue estudiar la eliminación de los fármacos (carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno), hormonas (estrone, 17-alfa-etinilestradiol y 17-beta-estradiol) y productos de higiene y cuidado personal (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno y triclosán) usando un biorreactor de membrana (BRM) y los tratamientos complementarios de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

El estudio se realizó en un BRM de laboratorio equipado con una membrana de microfiltración de fibra hueca (0.4  $\mu\text{m}$ ; 1  $\text{m}^2$ ), alimentado con agua sintética dopada con una concentración de micro-contaminantes (MCEs) de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se operó a una edad de lodo de  $\approx 90$  d y a dos cargas diferentes. Los efluentes del BRM fueron filtrados con membranas de NF (NF-270) y de OI (XLE-2521). Los MCEs fueron extraídos mediante Extracción en Fase Sólida (SPE) y Extracción Acelerada con Disolvente (ASE), y posteriormente analizados por cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (GC-MS).

El BRM fue muy eficaz en la eliminación de ibuprofeno, estrone, 17-alfa-etinilestradiol y 17-beta-estradiol, alcanzándose porcentajes de eliminación en la fracción acuosa superiores al 99% y siendo la biodegradación su principal mecanismo de eliminación. Sin embargo, se alcanzaron bajos porcentajes de eliminación ( $\leq 50\%$ ) en la fracción acuosa para carbamazepina y diclofenaco. El mecanismo dominante en su eliminación fue también la biodegradación. Por otro lado, el BRM fue muy eficaz en la eliminación de los parabenos y el triclosán (eficiencias  $> 99\%$  en la fase acuosa).

La filtración complementaria con NF y OI mejoró las eficiencias de eliminación de carbamazepina y diclofenaco alcanzadas en el BRM; especialmente la OI.

**Palabras Clave:** aguas residuales, biorreactor de membrana, micro-contaminantes, nanofiltración, ósmosis inversa

## Introducción

En los últimos años, se ha detectado que las aguas residuales urbanas contienen una gran diversidad de fármacos, hormonas y productos de higiene y cuidado personal. Los biorreactores de membrana (BRMs) son más eficaces que los tratamientos de fangos activos (FA) en la eliminación de muchos de estos micro-contaminantes (MCEs). No obstante, para los compuestos más recalcitrantes, se requiere la aplicación de post-tratamientos tales como la nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), técnicas de oxidación avanzada, etc.

Diferentes mecanismos pueden gobernar la eliminación de los MCEs en los BRMs, tales como la biodegradación, adsorción en lodo, fotólisis y volatilización. La estructura química, polaridad e

hidrofobicidad de los MCEs, así como las características de la biomasa son algunos factores que influyen en la eliminación de éstos.

El objetivo de esta investigación fue estudiar la eliminación de los fármacos (carbamazepina-CBZ, diclofenaco-DCF e ibuprofeno-IBP), hormonas (estróna-E1, 17-alfa-etinilestradiol-EE2 y 17-beta-estradiol-E2) y productos de higiene y cuidado personal (metilparabeno-MeP, etilparabeno-ETP, propilparabeno-PrP, butilparabeno-BuP y triclosán-TCS) usando un BRM y los tratamientos complementarios de NF y OI.

### Materiales y Métodos

El estudio se realizó en un BRM de laboratorio (figura 1) (fibra hueca; Porous Fiber; 0.4 µm; 1 m<sup>2</sup>; 90 L) alimentado con agua sintética dopada a una concentración de MCEs de 10 µg·L<sup>-1</sup>.

El BRM operó a una edad de lodo de ≈ 90 d y a dos cargas másicas (alta: 0.11-0.19 y baja: 0.05-0.10 kg DQO·kg SSV<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>). El tiempo de retención hidráulico fue 18 h y el flujo de permeado fue 5 LMH. Se mantuvo un flujo de aireación constante de 1500 NL·h<sup>-1</sup>; se trabajó con ciclos de filtración-contralavado de 10/0.5 minutos; y se mantuvo la concentración de sólidos en suspensión volátiles en 8±1 g·L<sup>-1</sup> y 4±1 g·L<sup>-1</sup> a alta y baja carga, respectivamente. El BRM fue controlado automáticamente.

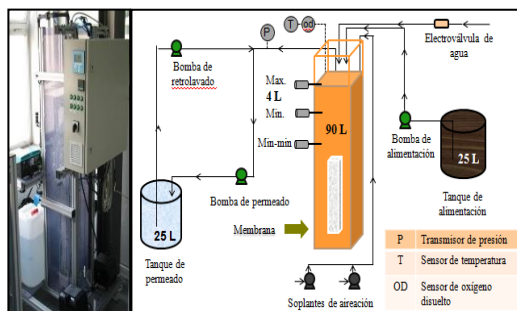


Figura 1 BRM (izq.); esquema de la planta (dcha.)

Las muestras de permeado del BRM fueron filtradas posteriormente con membranas de NF (FILMTEC NF-270) y de OI (DOW FILMTEC XLE-2521) en módulos Amicon a 3 bares.

Los MCEs presentes en las muestras líquidas fueron extraídos mediante extracción en fase sólida en cartuchos Oasis HLB 6 cc/200 mg (equipo Autotrace 280 de Vertex). Las muestras sólidas fueron previamente liofilizadas (equipo Labconco Freeze Dry Systems 2.5L), y posteriormente, los MCEs fueron extraídos mediante extracción acelerada con disolvente (equipo ASE-100 de Dionex). Los extractos fueron concentrados mediante evaporación con nitrógeno, derivatizados, y finalmente, analizados por cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (cromatógrafo Agilent 7890- espectrofotómetro Agilent 5975).

### Resultados y Discusión

Los porcentajes medios de eliminación de MCEs en la fracción acuosa obtenidos en el BRM a ambas cargas se muestran en la figura 2.

A ambas cargas, CBZ y DCF fueron eliminados parcialmente, mientras que el resto de MCEs fueron eficazmente eliminados. A baja carga se alcanzaron mayores porcentajes de eliminación.

Al operar a edad de lodo alta, la biodegradación de los MCEs se vio favorecida por la presencia de microorganismos de crecimiento lento.

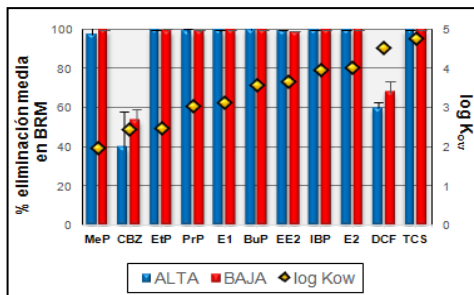


Figura 2 Porcentajes medios de eliminación de MCEs en el BRM (fracción acuosa)

Al efectuar el balance de masas en el BRM para cada compuesto, se obtuvo que el principal mecanismo de eliminación implicado en el BRM fue la biodegradación y en menor medida, para ciertos compuestos, la adsorción en el fango. La eliminación por volatilización fue despreciable,

teniendo en cuenta los bajos valores de las constantes de Henry de los MCEs (inferiores a  $10^{-5}$  atm·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> a pH = 8 y 25°C).

La CBZ y el DCF fueron los compuestos peor eliminados en el tratamiento BRM (40 y 53% para CBZ y 59 y 68% para DCF a alta y baja carga, respectivamente). La CBZ, fármaco anti-epiléptico, tiene carácter hidrófilo ( $\log K_{ow} = 2.46$ ); a pesar de ello, se adsorbió una pequeña fracción en el lodo. Su estructura química se compone de dos anillos aromáticos unidos a un grupo azequina (heterociclo poliinsaturado de siete eslabones, que contiene un átomo de nitrógeno como parte del anillo). Este grupo azequina está conectado a un grupo amida (grupo aceptor de electrones). El DCF, fármaco anti-inflamatorio no esteroideo tiene carácter hidrófobo ( $\log K_{ow} = 4.51$ ); no obstante, también se adsorbió una baja fracción en el lodo. El DCF (compuesto no heterocíclico) presenta en su estructura los grupos funcionales amina (dador de electrones) y ácido carboxílico (aceptor de electrones), además de grupos Cl (grupos aceptores de electrones). La presencia de estos grupos en su molécula dificulta la degradación microbiana, siendo este proceso bastante lento. Ambos compuestos son conocidos por ser muy persistentes a los tratamientos aerobios, tanto en FA como en BRMs (Clara et al., 2005; Kimura et al., 2007), debido principalmente a la estabilidad química de los grupos funcionales presentes en su estructura y a la baja solubilidad en agua que presentan, hecho que dificulta el contacto de estos compuestos con los microorganismos presentes en el licor mezcla.

El IBP, anti-inflamatorio no esteroideo, fue el fármaco mejor eliminado en el tratamiento BRM (> 99%). Este compuesto tiene carácter hidrófobo ( $\log K_{ow} = 3.97$ ); no obstante, se adsorbió una baja fracción en el lodo. El IBP (compuesto no heterocíclico) presenta en su estructura el grupo funcional ácido carboxílico (dador de electrones).

Se alcanzaron altas eficiencias de eliminación de las hormonas E1, E2 y EE2 (>99%) en la fracción acuosa, coincidiendo con los resultados reportados por otros autores (Wijekoon et al., 2013). Las hormonas son compuestos de naturaleza no polar e hidrofóbica ( $\log K_{ow} = 3.13, 3.67$  y 4.01 para E1, EE2 y E2, respectivamente), hecho que favorece su adsorción en el fango, hecho que explica la presencia de estrógenos en el fango analizado. Sin embargo, del balance de masas se concluye que la biodegradación fue su principal mecanismo de eliminación.

Los parabenos y el triclosán fueron altamente eliminados (>99%) en la fracción acuosa. Estos compuestos son de naturaleza no polar e hidrofóbica ( $\log K_{ow} = 1.96, 2.47, 3.04, 3.57$  y 4.76 para MeP, ETP, PrP, BuP y TCS, respectivamente). Del balance de masas se concluye que estos compuestos fueron principalmente biodegradados, confirmando los resultados reportados en la bibliografía (Li et al., 2015; Wijekoon et al., 2013). La adsorción fue significativa en el caso del triclosán.

En la figura 3 se muestran los porcentajes medios de eliminación alcanzados en los sistemas combinados BRM+NF y BRM+OI para los compuestos recalcitrantes en el BRM a cada carga.

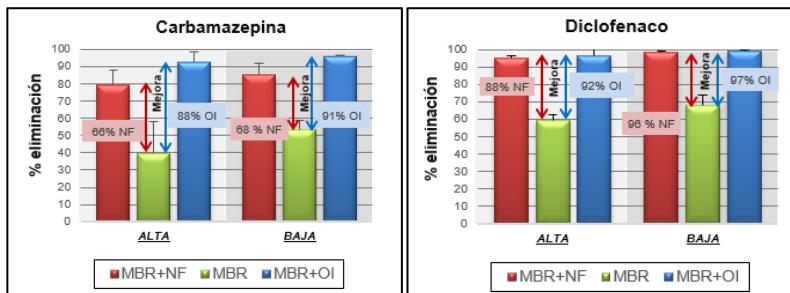


Figura 3 Porcentajes medios de eliminación de CBZ (izq.) y DCF (dcha.) en BRM, BRM+NF y BRM+OI

En ambos tratamientos combinados se alcanzaron significativamente mejores eficiencias medias de eliminación que en el sistema BRM para los compuestos CBZ y DCF, coincidiendo con otros autores (Cartagena et al., 2013; Nguyen et al., 2013). Los porcentajes medios de eliminación del sistema BRM+NF se mantuvieron entre 79-85% y 95-99% para CBZ y DCF, respectivamente, mientras que en el BRM+OI se mantuvieron entre 93-96% y 97-99% para CBZ y DCF, respectivamente. Es decir, la NF y la OI permitieron mejorar en torno a un 66-68% y 88-91%, respectivamente, la eliminación de CBZ con respecto al proceso BRM. Para el DCF, los porcentajes de mejora fueron 88-96% y 92-97% en NF y OI, respectivamente.

El DCF es un compuesto de carácter hidrófobo, por lo que tiene mayor tendencia a quedarse adsorbido en la superficie de la membrana NF270 que la CBZ (más hidrófilo). Por otra parte, el DCF tiene un mayor tamaño molecular (pesos de 236 y 296 g·mol<sup>-1</sup> para CBZ y DCF, respectivamente). El tamaño de ambos compuestos es inferior al tamaño molecular de corte de la membrana (≈ 400 Da); sin embargo, el DCF al poseer un mayor tamaño, experimenta una mayor retención debido al efecto estérico.

La eliminación de CBZ fue significativamente mayor empleando membranas de OI. Para el DCF, se alcanzaron altas eficiencias de eliminación con ambas membranas.

### Conclusiones

- Se observó un aumento de las eficiencias de eliminación de los diversos MCEs en el BRM al disminuir la carga másica.
- El BRM fue muy eficaz en la eliminación de: IBP, E1, EE2, E2, MeP, EtP, PrP, BuP y TCS, alcanzándose porcentajes de eliminación en la fracción acuosa superiores al 99%, siendo la biodegradación su principal mecanismo de eliminación.
- Los fármacos CBZ y DCF fueron parcialmente eliminados (≤ 50%) en la fracción acuosa. El mecanismo dominante en su eliminación fue también la biodegradación, aunque cabe destacar su presencia en los fangos.
- La filtración complementaria con NF y OI mejoró las eficiencias de eliminación de CBZ y DCF alcanzadas en el BRM. La eliminación de CBZ fue significativamente mayor empleando membranas de OI, mientras que se alcanzaron altas eficiencias de eliminación de DCF con ambas membranas.
- Para la eliminación de fármacos, hormonas y productos de higiene y cuidado personal, las líneas de tratamiento de aguas residuales en las EDARs urbanas han de tender hacia la combinación de tratamientos, tanto biológicos (BRM aerobio/anaerobio, UASB, etc.) como físico y/o químicos (NF, OI, adsorción en carbón activado, oxidación avanzada, etc.).

### Agradecimientos

Este estudio fue parcialmente financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad vía el proyecto "Tratamientos combinados para la degradación y eliminación de contaminantes emergentes en agua" (CTM2013-46669-R).

### Referencias

1. Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR-NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132-143.
2. Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39, 4797-4807.
3. Kimura, K., Hara, H. and Watanabe, Y. (2007). Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipals wastewater by an activated system and membrane bioreactors. *Environmental Science and Technology*, 41(10), 3708-3714.
4. Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., Cai, Y. (2015). Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 29-38.
5. Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Nghiem, L.D. (2013). Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 474-482.
6. Wijekoon, K.C., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D. (2013). The fate of pharmaceuticals, steroid, hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresour Technol*, 144, 247-254.