



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio.

I.C María del Pilar Martínez Polanco

Universidad Nacional de Colombia
Facultad Ingeniería, Departamento Civil y Agrícola
Bogotá, Colombia

2019

Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio.

I.C María del Pilar Martínez Polanco

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Recursos Hidráulicos.

Directora:

Ph. D Martha Cristina Bustos López

Codirector:

Ph.D Juan Daniel Valderrama

Línea de Investigación:

Saneamiento Ambiental y Calidad del Agua

Grupo de Investigación:

RESA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad Ingeniería, Departamento Civil y Agrícola

Bogotá, Colombia

2019

A mi familia

Agradecimientos

Para comenzar deseo agradecer a mi familia por el apoyo en todos los aspectos de mi vida. También agradezco a los profesores Martha Cristina, Juan Daniel, Consuelo y Carlos Julio, los cuales me asesoraron constantemente a lo largo de este trabajo.

Igualmente, agradezco al equipo del laboratorio de Ingeniería ambiental de la Universidad Nacional de Colombia, a César, Carlos Fernando, Saúl y Keile por su colaboración y buena disposición. A mis compañeros, Ricardo y Pablo, por su acompañamiento, sus asesorías y comentarios. Al laboratorio de ingeniería ambiental de la Universidad Antonio Nariño, quienes suministraron el lodo granular y en donde se realizó el montaje del reactor UASB, a Julián, Andrés y al profesor Hector. Al Instituto de Ciencia y Tecnología Alimentaria (INTAL) en Medellín en donde se realizaron los análisis por Cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplado a espectrometría de masas de alta resolución (LC MS ORBITRAP).

Agradezco también, a la PTAR El Salitre, de donde se obtuvo el lodo floculento del biodigestor anaerobio.

A los miembros del semillero de investigación RESA, quienes ayudaron en la construcción de dos reactores UASB que quedan disponibles para futuras investigaciones en el laboratorio de ingeniería ambiental de la Universidad Nacional de Colombia.

Finalmente, agradezco a la Dirección de investigaciones de la sede Bogotá - DIEB, por la financiación al proyecto “Evaluación de alternativas de tratamiento para reúso de aguas residuales en agricultura en la sabana Occidental de Cundinamarca”, código 37518. Así como a Colciencias (Colombia) bajo el contrato número 822 de 2017, que financió parcialmente la configuración experimental del bioreactor y el desarrollo del control automático.

Resumen

En la presente investigación se evaluó la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética por medio de un tratamiento anaerobio, específicamente, en un reactor UASB (up flow anaerobic sludge blanket) a escala de laboratorio. Para lograr dicho objetivo, este estudio se dividió en tres fases. En la primera fase, se seleccionó el inóculo a utilizar en el reactor UASB, para lo cual se comparó el efecto de incorporar azitromicina sobre la actividad metanogénica de dos lodos anaerobios, uno granular y otro floculento. En la segunda fase se realizó la caracterización hidráulica del reactor UASB. Finalmente, en la tercera fase, se evaluó la eficiencia de remoción de la azitromicina bajo dos condiciones de operación, con carga orgánica volumétrica variable y constante.

En los ensayos de actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia se observó una mejor adaptación de los microorganismos del lodo granular con respecto a los del lodo floculento, ya que la producción de metano, el porcentaje de biodegradabilidad y la tasa de biodegradabilidad, fueron siempre mayores para ese lodo. La caracterización hidráulica mostró que existe mezcla completa en la zona del manto de lodos y flujo pistón en la zona previa al separador trifásico. La máxima remoción de azitromicina alcanzada (75%) durante la operación del reactor UASB se obtuvo con la concentración de 10 mg/L, correspondiente a la primera inyección de antibiótico al reactor. La eficiencia de remoción tendió a estabilizarse en aproximadamente 50% independientemente de la concentración adicionada.

Palabras clave: Azitromicina, Remoción, Anaerobio, UASB, Agua residual sintética, antibióticos.

Abstract

In the present investigation, the removal of dissolved azithromycin in synthetic wastewater was evaluated by means of an anaerobic treatment, specifically, in a UASB reactor (up flow anaerobic sludge blanket) at laboratory scale. To achieve this goal, this study is divided into three phases. In the first phase, the inoculum to be used in the UASB reactor is selected by comparing the effect of incorporating azithromycin into the methanogenic activity of two anaerobic sludges, granular and flocculent. In the second phase, the hydraulic characterization of the reactor was carried out. Finally, in the third phase, the removal efficiency of azithromycin was evaluated.

With the tests of methanogenic activity and anaerobic biodegradability, a better adaptation of the microorganisms of the granular sludge with respect to those of the flocculent sludge was observed, since the production of methane, the percentage of biodegradability and the rate of biodegradability were always greater for this sludge. By means of the hydraulic characterization it was established that the behavior is complete mixture for the area of the sludge mantle and piston flow in the area prior to the three-phase separator. In the UASB reactor the maximum removal of azithromycin obtained (75%) was presented for the concentration (10 mg / L), corresponding to the first injection of antibiotic in the reactor, the removal efficiency tended to stabilize in approximately 50% independently of the concentration analyzed.

Keywords: Azithromycin, Removal, Anaerobic, UASB, Synthetic wastewater, antibiotics.

Contenido

	Pág.
1. Antecedentes.....	28
2. Objetivos.....	33
2.1 Objetivo General	33
2.1.1 Objetivos Específicos.....	33
3. Marco Teórico.....	35
3.1 Azitromicina.....	35
3.2 Biodegradabilidad Anaerobia	36
3.2.1 Ensayo actividad Metanogénica Especifica	38
3.2.2 Ensayo de biodegradabilidad Anaerobia.....	40
3.2.3 Producción de metano en términos de DQO.....	40
3.2.4 Producción de AGV en términos de DQO	41
3.2.5 Tasa máxima de biodegradabilidad	41
3.2.6 Porcentaje de Biodegradabilidad	41
3.2.7 Balance de DQO en el proceso de degradación anaerobia	42
3.3 Reactores UASB	42
3.3.1 Parámetros de control reactor UASB	43
3.3.2 Caracterización hidráulica reactor UASB	44
3.3.2.1 Función de distribución del tiempo E(t)	45
3.3.2.2 Función de distribución acumulada F(t)	45
3.3.2.3 Tiempo de residencia medio.....	45
3.3.2.4 Modelo de Wolf- Resnick.....	46
4. Comparación del efecto de la azitromicina en la actividad metanogénica de dos lodos anaerobios: granular y floculento.....	48
4.1 Materiales y Métodos	49
4.1.1 Reactores	49
4.1.2 Sustrato	49
4.1.2.1 Ensayo de actividad metanogénica	49
4.1.2.2 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia	49
4.1.3 Extracción de azitromicina	50
4.1.3.1 Bioensayo cualitativo	50
4.1.4 Inóculo.....	51
4.1.5 Montaje.....	51
4.1.5.1 Ensayo de Actividad metanogénica	51
4.1.5.2 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia	52

4.1.6	Métodos Analíticos	53
4.2	Resultados y Análisis	55
4.2.1	Bioensayos.....	55
4.2.1.1	Bioensayo cualitativo.....	55
4.2.2	Ensayo de Actividad Metanogénica (AME).....	56
4.2.3	Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia	57
4.2.3.1	Condiciones iniciales del ensayo.....	57
4.2.3.2	pH	58
4.2.3.3	Producción de metano	59
4.2.3.4	Inhibición en la producción de metano	60
4.2.3.5	Balance de DQO para los reactores de tratamiento	61
4.2.3.6	Biodegradabilidad del sustrato en presencia de azitromicina	64
4.2.3.7	Remoción de Azitromicina.....	65
4.3	Conclusiones	66
5.	Caracterización hidráulica del reactor UASB.....	67
5.1	Materiales y Métodos	67
5.1.1	Reactor UASB.....	67
5.1.2	Metodología	68
5.1.3	Metodología de cálculo.....	69
5.2	Resultados y discusión	69
5.2.1	Curvas de Distribución de la concentración.....	69
5.2.2	Curvas de Distribución del tiempo	71
5.2.3	Curvas de distribución de tiempo acumuladas.....	72
5.2.4	Modelo matemático de Wolf- Resnick	74
5.3	Conclusiones	76
6.	Remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) a escala de laboratorio	77
6.1	Materiales y Métodos	78
6.1.1	Reactor UASB.....	78
6.1.2	Sustrato.....	78
6.1.3	Inóculo	79
6.1.4	Antibiótico.....	79
6.1.5	Arranque del reactor.....	80
6.1.6	Operación del reactor con azitromicina variando la carga orgánica	80
6.1.7	Operación del reactor con azitromicina manteniendo constante la carga orgánica	81
6.1.8	Muestreo y parámetros de control	82
6.1.9	Comparación de las dos metodologías empleadas para establecer la eficiencia de remoción de azitromicina.....	83
6.1.10	Identificación de las posibles rutas de degradación.....	84
6.2	Resultados y Análisis	85
6.2.1	Primer arranque del reactor.....	85
6.2.1.1	Comportamiento del reactor operado con carga orgánica variable con azitromicina.....	86
6.2.1.2	Remoción de azitromicina bajo condiciones variables de carga orgánica	91
6.2.2	Segundo arranque del reactor	93
6.2.2.1	Operación del reactor con azitromicina con carga orgánica constante ...	94

6.2.2.2	Remoción de azitromicina manteniendo constante la carga orgánica.....	97
6.2.3	Comparación de las dos metodologías empleadas para establecer la eficiencia de remoción de azitromicina	98
6.2.4	Identificación de las posibles rutas de degradación	100
6.3	Conclusiones.....	101
7.	Discusión General.....	102
8.	Conclusiones y recomendaciones.....	106
8.1	Conclusiones.....	106
8.2	Recomendaciones.....	108
9.	Divulgación de la Investigación	109
10.	Bibliografía	175

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Localización La Ramada.	29
Figura 3-1 Estructura química de la azitromicina.	36
Figura 3-2 Cálculo de la pendiente máxima gráfica mL CH ₄ /h.	38
Figura 3-3 Balance de DQO.	42
Figura 3-4 Reactor UASB.	44
Figura 4-1 Montaje ensayo de actividad metanogénica utilizando (a) lodo granular (b) floculento.	52
Figura 4-2 Montaje reactores utilizados en el ensayo de biodegradabilidad anaerobia (a) lodo granular (b) floculento.	53
Figura 4-3: Montaje del sistema para la medición de los ensayos actividad metanogénica y biodegradabilidad. (a) Vista General del Montaje y (b) Esquema del Procedimiento para la Medición de metano en los ensayos de AME y Biodegradabilidad Anaerobia.	54
Figura 4-4 Efecto Inhibitorio de la Azitromicina sobre el crecimiento de <i>E.coli</i>	55
Figura 5-1 Esquema reactor UASB.	68
Figura 5-2 Comportamiento típico de las curvas de concentración de trazador en reactores alimentados mediante pulsos.	70
Figura 6-1 Metodología empleada para la extracción de azitromicina del lodo granular utilizado en el reactor UASB.	84

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Resumen de eficiencias de remoción encontradas en la literatura.	31
Tabla 3-1 Bacterias responsables de la degradación anaerobia.	37
Tabla 3-2 Parámetros monitoreados durante el arranque y la operación del reactor UASB.	43
Tabla 4-1 Solución de AGV utilizada para el ensayo de actividad metanogénica.	49
Tabla 4-2: Composición agua sintética.	50
Tabla 4-3 Actividad metanogénica lodo granular y floculento.	57
Tabla 4-4 DQO y pH iniciales de los reactores para el ensayo de biodegradabilidad anaerobio para el lodo granular y floculento.	58
Tabla 4-5: Porcentaje de biodegradabilidad lodo granular y floculento	64
Tabla 4-6 Tasa máxima de biodegradabilidad lodo floculento y granular.	64
Tabla 4-7 Concentraciones de azitromicina inicial y final para el ensayo de biodegradabilidad.	65
Tabla 5-1 Tiempo de retención medio, desviación estándar a asimetría calculados para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.	71
Tabla 5-2 Resumen TRH.	73
Tabla 5-3 Resultados obtenidos con el modelo Wolf- Resnick para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.	74
Tabla 6-1 Resumen condiciones de operación reactor UASB durante la operación variando la carga orgánica.	80
Tabla 6-2 Balance de masa de azitromicina.	100

Lista de gráficas

Gráfica 3-1 Modelo Wolf- Resnick.	46
Gráfica 4-1 Producción de metano (mL) para el lodo granular y floculento durante el ensayo de actividad metanogénica.	56
Gráfica 4-2 Variación del pH en el ensayo de biodegradabilidad del lodo granular y el floculento en los reactores de tratamiento.	58
Gráfica 4-3 Producción de metano (mg/l DQO _{CH4}) lodo granular y floculento en los reactores de tratamiento.	59
Gráfica 4-4 Efecto de la azitromicina (0,57 mg/l) sobre la producción de metano durante los ensayos de biodegradabilidad anaerobia.	60
Gráfica 4-5 Balance de DQO lodo floculento.	61
Gráfica 4-6 Balance de DQO lodo granular.	62
Gráfica 4-7 Eficiencia de remoción DQO _f para el lodo granular y floculento.	63
Gráfica 5-1 Curvas de distribución de concentración para el punto de muestreo 3.	69
Gráfica 5-2 Curvas de distribución de concentración promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.	70
Gráfica 5-3 Curvas de distribución del tiempo promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.	72
Gráfica 5-4 Curvas de distribución acumuladas promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.	73
Gráfica 5-5 Evaluación modelo de Wolf – Resnick para los puntos 2, 3 y 4.	75
Gráfica 6-1 Producción de metano por día durante el primer arranque del reactor UASB.	86
Gráfica 6-2 DQO Afluente durante operación con COV variable.	87
Gráfica 6-3 Variación de pH con la concentración de AZI durante operación con COV variable.	87
Gráfica 6-4 Variación de la alcalinidad con la concentración de AZI durante operación con COV variable.	88
Gráfica 6-5 Variación de la AGV con la concentración de AZI durante operación con COV variable.	88
Gráfica 6-6 Variación de la remoción de DQO _{total} con la concentración de AZI durante operación con COV variable.	90
Gráfica 6-7 Producción de metano durante operación con COV variable.	91
Gráfica 6-8 Eficiencia de remoción de AZI por espectrofotometría y HPLC durante operación con COV variable con sus respectivas barras de error estándar.	92
Gráfica 6-9 Eficiencia de remoción de azitromicina para la concentración de 10 mg/L durante operación con COV variable.	93
Gráfica 6-10 Producción de metano segundo arranque.	94
Gráfica 6-11 DQO afluente durante operación con COV constante.	94

Gráfica 6-12 Variación de pH durante operación COV constante.	95
Gráfica 6-13 Remoción de DQO_{Total} durante la operación con COV constante.	96
Gráfica 6-14 Producción de metano durante operación con COV constante.	96
Gráfica 6-15 Eficiencia de remoción de AZI por espectrofotometría y HPLC durante operación con COV constante con sus respectivas barras de error estándar.	98
Gráfica 6-16 Prueba estadística Kolmogorov -Smirnov para establecer normalidad de la medición de la eficiencia de remoción de azitromicina con HPLC y método colorimétrico.	99
Gráfica 6-17 Método de Bland – Altman.	99
Gráfica 7-1 Remoción de azitromicina y de DQO_T según la concentración de azitromicina evaluada durante evaluación con COV variable.	103
Gráfica 7-2 Remoción de azitromicina y de DQO_T según la concentración de azitromicina evaluada durante evaluación con COV constante.	104

Lista de anexos

ANEXO 1 Ensayo de Actividad Metanogénica

ANEXO 2. Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia

ANEXO 3. Manual de construcción, operación y mantenimiento del reactor UASB a
escala de laboratorio

ANEXO 4. Ensayo con trazadores

ANEXO 5. Control reactor UASB

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$E(t)$	Función de distribución del tiempo	s^{-1}	Ec. 3.18
$F(t)$	Función de distribución acumulada $F(t)$,		Ec. 3.19
s	Asimetría	$s^{1/2}$	Ec. 3.22
t_m	Tiempo de residencia medio	s	Ec. 3.20

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Pendiente de la curva $(1-F(t))$ contra t/t_0		
σ	Desviación estándar		Ec. 3.21
θ	Coeficiente modelo de Wolf- Reisnick		$\theta = p(1 - m)$

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AGV	Ácidos grasos volátiles
AME	Actividad metanogénica específica
AZI	Azitromicina
BD	Biodegradabilidad anaerobia
COV	Carga orgánica volumétrica
DQO	Demanda química de oxígeno
DQO ₀	Demanda química de oxígeno del agua residual en el tiempo cero
DQO _{AGV}	Producción de ácidos grasos volátiles en términos de demanda química de oxígeno
DQO _{BD}	Demanda de química de oxígeno biodegradable
DQO _C	Microorganismos en términos de demanda de química de oxígeno
DQO _{CH4}	Producción de metano en términos de la demanda química de oxígeno
DQO _f	Demanda química de oxígeno filtrada
DQO _{NOremv}	Demanda química de oxígeno no removida
DQO _{remv}	Demanda química de oxígeno removida
DQO _{resistente}	Demanda química de oxígeno resistente
DQO _{sustrato}	Demanda química de oxígeno del sustrato
DQO _{Total}	Demanda química de oxígeno total
EPA.U.S	Environmental Protection Agency
FC	Factor de conversión DQO a CH ₄

Abreviatura	Término
<i>FDA</i>	<i>Food and Drug Administration</i>
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
INTAL	Instituto de Ciencia y Tecnología Alimentaria
m	Fracción de espacios muertos
M	Fracción de flujo mezcla completa
$M_{0\text{lodo}}$	Masa inicial de azitromicina en el lodo
M_{afluente}	Masa total de azitromicina en el afluente
M_{bio}	Masa total de azitromicina biodegradada
M_{efluente}	Masa total de azitromicina en el efluente
M_{floodo}	Masa final de azitromicina en el lodo
<i>P</i>	Pendiente de la gráfica ml/h
p	Fracción de flujo pistón
P_{CH_4}	Producción de metano en litros
PET	Polietileno
pH	Potencial de hidrógeno
P_m	Pendiente máxima de la gráfica DQO_{CH_4} (mg/l) contra tiempo acumulado
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
PVC	Policloruro de vinilo
Q	Caudal
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
t_0	Tiempo medio de retención teórico
t_i	Tiempo inicial desde que se aplica el trazador hasta que aparece en el efluente

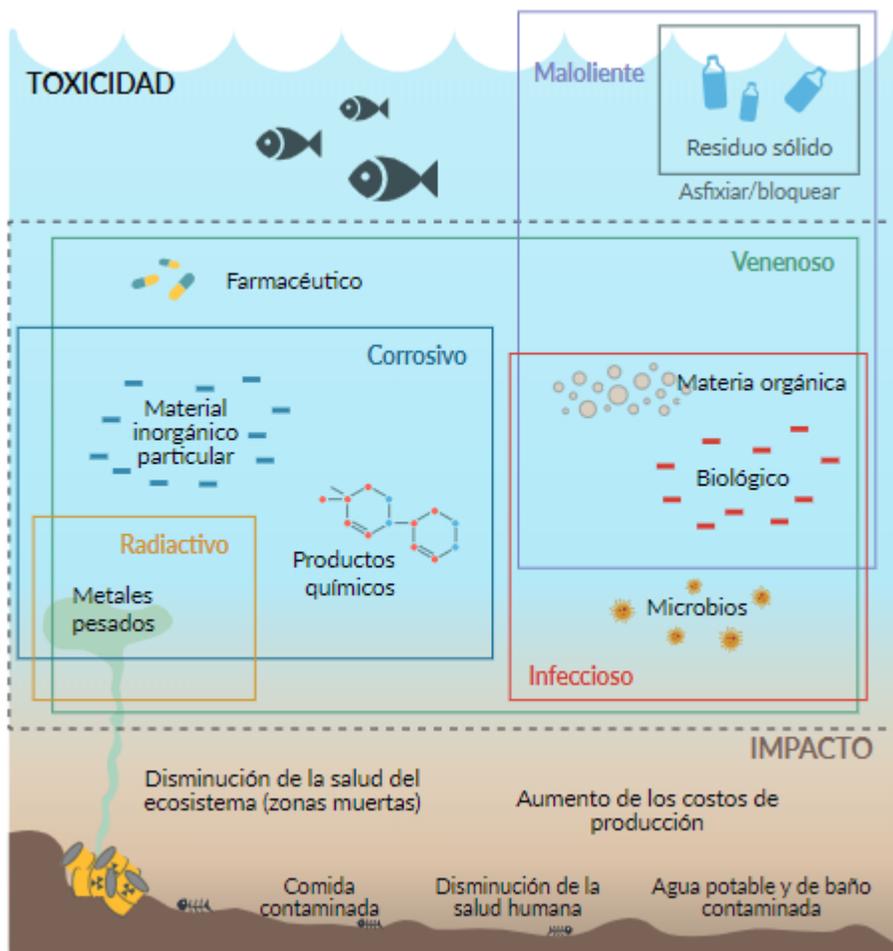
Abreviatura	Término
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UASB	Up flow anaerobic sludge blanket
\forall	Volumen
$V_{líquido}$	Volumen fase líquida del reactor
V_{lodo}	Volumen de lodo
$V_{reactor}$	Volumen del reactor
%AGV	Porcentaje de ácidos grasos volátiles
%DQO _R	Porcentaje de demanda química de oxígeno filtrada remanente
%R	Porcentaje de remoción de demanda química de oxígeno filtrada
%BD	Porcentaje de biodegradabilidad

Introducción

En términos generales, el recurso hídrico es uno de los bienes no renovables más expuesto a presiones antrópicas debido a su alta demanda por el continuo crecimiento poblacional. Se ha estimado que a nivel mundial, en el año 2005 se extraían unos 4.600 km³ de agua dulce para consumo humano (ONU, 2018). El agua es utilizada para consumo o para actividades industriales y agrícolas, y en teoría es recolectada en los sistemas de alcantarillado para ser conducidas a estaciones depuradoras de aguas residuales, con el fin de tratarlas y así verter el agua en fuentes superficiales con la mejor calidad posible, permitiendo así el re-uso del recurso de una manera segura. Sin embargo, en naciones con bajos ingresos solo se trata el 8% de las aguas residuales, en contraste con los países de altos ingresos en los que se logra tratar hasta el 70% (UNESCO, 2017). En Colombia, se ha estimado que solo se trata el 42.6% de las aguas residuales generadas (Minvivienda, 2017), por lo que el vertimiento de aguas residuales sin tratamiento ha generado en muchos sitios, serios problemas como malos olores, toxicidad, presencia de microorganismos patógenos entre otros, lo cual ha causado efectos sobre la salud de estos ecosistemas y la salud humana, ver Figura I 1.

Una de las preocupaciones en términos de salud pública de los últimos años, ha sido la detección de contaminantes emergentes en aguas residuales, las cuales son vertidas a cuerpos de agua superficiales, que son reutilizadas en procesos de agricultura. Sobre este tipo de contaminantes, Barceló (2002) los ha definido como: “Los contaminantes emergentes, son contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias en el mismo”. Estos contaminantes están presentes en las

Figura I 1 Componentes de aguas residuales y sus efectos.



Tomado de: (ONU, 2017)

descargas domésticas e incluyen productos de higiene, productos farmacéuticos, y drogas de abuso, entre otros. Así mismo, en las descargas industriales están presentes detergentes, y compuestos utilizados en los procesos industriales. Igualmente, en los vertimientos agrícolas están presentes productos potencialmente tóxicos como pesticidas y fungicidas.

Uno de los problemas de los contaminantes emergentes ampliamente estudiado, es el efecto sobre la salud de sustancias conocidas como disruptores endocrinos (EDCs), los cuales, corresponden a compuestos sintéticos o naturales que interfieren en el sistema endocrino (hormonal), y afectan el desarrollo, crecimiento, reproducción y comportamiento de organismos humanos y animales” (Barceló et al., 2002).

El Distrito de Riego de La Ramada, localizado está localizado en la Sabana Occidental de Bogotá, la actividad económica predominante es la agrícola, y se sustenta especialmente en el cultivo de hortalizas. El agua utilizada para el riego de hortalizas en esta zona proviene del río Bogotá, la cual es captada en la desembocadura del río Chicú y dirigida a La Ramada, en donde se distribuye por medio de un sistema de canales. Teniendo en cuenta el origen del agua utilizada para el riego, diferentes instituciones incluyendo la Universidad Nacional de Colombia, han realizado varios estudios durante los últimos años, con el fin de establecer la calidad de ella, encontrando que uno de los principales problemas es el alto contenido de *Coliformes Fecales* (Torres, 2004). En el año 2015, se realizó un estudio con el fin de caracterizar en forma más amplia las aguas utilizadas para riego. El trabajo incluyó, la caracterización fisicoquímica y microbiológica, además, de un análisis preliminar para identificar la presencia de contaminantes emergentes, enfocándose en productos farmacéuticos y en drogas de abuso. Los resultados mostraron la presencia de de productos como acetaminofén, carbamazepina, losartan y cocaína (Hernández et al., 2015). Comprobada la presencia de estos productos en las aguas de riego, se realizó un nuevo estudio donde se detectó la presencia de azitromicina, ciprofloxacina y losartan, en concentraciones promedio de 2300, 1120 y 422 ng/l respectivamente (Cubides, 2018)

Los estudios mencionados anteriormente, permitieron identificar dos problemas, el primero que existía la presencia de productos farmacéuticos en el agua utilizada en el riego de hortalizas, y el segundo la presencia de antibióticos junto con la presencia de un alto contenido de microorganismos de origen fecal. Dentro de este contexto, se plantearon varias líneas de investigación, una de las cuales era evaluar las posibles opciones de tratamiento para la eliminación de este tipo de contaminantes. Es así como se planteó un proyecto titulado, “Evaluación de alternativas de tratamiento para reuso de aguas residuales en agricultura en la sabana Occidental de Cundinamarca”. Se evaluó inicialmente la remoción de productos como acetaminofén, azitromicina, carbamazepina, claritromicina, eritromicina, losartan y sulfametaxasol mediante oxidación química avanzada. Los resultados mostraron una remoción total de los productos analizados, a excepción de la azitromicina, cuya remoción bajo diferentes escenarios fue siempre inferior al 10% (Cubides, 2018).

Considerando que el antibiótico que presentó mayor concentración en las aguas de la Ramada fue la azitromicina, y teniendo en cuenta su comportamiento recalcitrante, se

decidió estudiar la remoción de este antibiótico por medio de un proceso biológico. Para establecer la conveniencia de un tratamiento aerobio sobre uno anaerobio se realizó una revisión bibliográfica, en la cual sobresale la eficiencia de remoción de antibióticos por medio de tratamientos biológicos anaerobios. Por esta razón, la presente investigación se orientó a evaluar la remoción de la azitromicina disuelta en un agua residual sintética por medio de un tratamiento anaerobio, específicamente, en un reactor UASB (up flow anaerobic sludge blanket) a escala de laboratorio.

El presente documento se compone por 10 capítulos, en el capítulo uno, se presentan los antecedentes que permitieron identificar una problemática asociada a la presencia de antibióticos en aguas utilizadas para riego con alto contenido de microorganismos. Adicionalmente se soporta la decisión de evaluar la remoción de azitromicina con un tratamiento biológico anaerobio. En el capítulo dos, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos. El capítulo tres, contiene el marco teórico que soporta la presente investigación. En el capítulo cuatro, se presenta el estudio comparativo para evaluar el efecto de la azitromicina sobre la actividad metanogénica de dos lodos anaerobios, uno granular y otro floculento, así como los resultados obtenidos y la selección del lodo granular para evaluar posteriormente la remoción de este antibiótico durante el tratamiento en el reactor UASB.

En el capítulo cinco, se presenta tanto la metodología seguida como los resultados de la caracterización hidráulica del reactor UASB a escala de laboratorio. Los resultados permitieron establecer el tipo de flujo en las diferentes zonas del reactor, así como los tiempos de retención hidráulico. En el capítulo seis, se evaluó la remoción de azitromicina en el reactor UASB bajo dos condiciones de operación, una con carga orgánica volumétrica variable (COV) y una concentración de azitromicina de 10, 20, 40, 60 y 80 mg/L. En la segunda condición, se evaluó la remoción del medicamento, manteniendo una única carga orgánica volumétrica para concentraciones de azitromicina de 0.5, 3.3, 18 y 31 mg/L. Como principales resultados se obtuvo que, para el primer arranque, la máxima remoción de azitromicina obtenida (75%) se presentó para la menor concentración (10 mg/L), y la remoción más baja (38%) se presentó para la concentración de 80 mg/L. En el segundo arranque, la máxima remoción de azitromicina obtenida (79%) se presentó para la menor concentración (3.3 mg/L), y la remoción más baja (26%) se presentó para la concentración de 31 mg/L.

En el capítulo ocho se presenta una discusión general, teniendo en cuenta que los capítulos cuatro a seis se presentan a manera de artículo. En el capítulo nueve, contiene las conclusiones generales y las respectivas recomendaciones. En el capítulo 9 se relacionan los eventos en donde se han socializado los resultados de la presente investigación. Por último, en el capítulo diez, se encuentran las referencias bibliográficas citadas a lo largo del documento.

1. Antecedentes

En los últimos años, a nivel mundial ha crecido la preocupación por la presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales, lo cual constituye un gran problema ambiental debido a la afectación que éstos pueden tener sobre el entorno (Deblonde et al., 2011), (Miège et al., 2009). Se ha identificado que la mayor fuente de micro contaminantes son las plantas de tratamiento de agua residuales y las granjas de ganado (Chen et al., 2016). Según lo señalado por Tiwari et al (2017) la prolongada exposición de los organismos acuáticos a productos farmacéuticos conlleva cambios morfológicos y de comportamiento de las especies. El ejemplo más conocido de estos efectos es la feminización de peces macho por la presencia de compuestos con actividad estrogénica en el medio acuático (Gross-Sorokin et al., 2006).

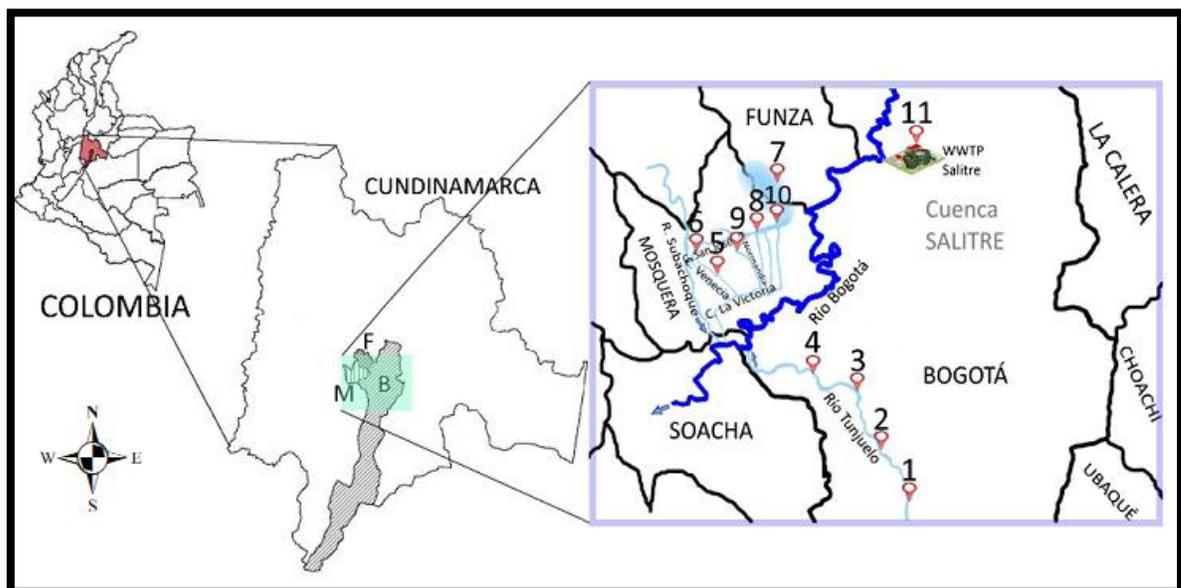
Igualmente, la presencia de contaminantes emergentes en el medio acuático puede alterar el comportamiento de los peces cuando se exponen a antidepresivos, los cuales se acumulan en el cerebro, el hígado y los músculos (Fernández-López et al., 2016). También, se ha observado cambios en el comportamiento y en la fisiología de insectos, además de la inhibición o la estimulación del crecimiento de plantas acuáticas y de algas (Halling-Sørensen et al., 1998). Igualmente, otro problema señalado es la resistencia a los antibióticos cuando las bacterias entran en contacto con estas sustancias (Daughton & Ternes, 1999). Teniendo en cuenta que las aguas superficiales son utilizadas por el sector agrícola, es de gran interés conocer su calidad e identificar si en éstas hay presencia de contaminantes emergentes.

La principal fuente de abastecimiento de hortalizas para Bogotá, son los municipios de Mosquera, Funza, Madrid, Tenjo, Cota y Bojacá, ver Figura 1-1, los cuales utilizan para riego el agua proveniente del Distrito de Riego de la Ramada (Méndez et al., 2010). Este

distrito de riego actúa como una unidad agropecuaria, cuya infraestructura suministra agua durante las épocas de verano, mientras que en periodos de invierno drena la zona controlando inundaciones.

El Distrito abarca un área de dieciocho mil hectáreas, y su funcionamiento hidráulico se basa en la captación de aguas provenientes del río Bogotá a la altura de la desembocadura del río Chicú (Méndez et al., 2010). En el distrito, predomina el cultivo de hortalizas de tallo corto, como: apio, acelgas, lechuga, cebolla, brócoli, coliflor y repollo; así mismo, se destacan los cultivos de maíz, flores y papa (Torres, 2004).

Figura 1-1 Localización La Ramada.



Tomado de: (Hernández et al., 2015).

Las aguas utilizadas para riego en la zona de La Ramada han sido caracterizadas en diferentes estudios. En el estudio realizado por Torres (2004), se destaca la calidad microbiológica del agua como el factor más crítico debido a la alta presencia de *coliformes fecales*, cuyos valores superan los rangos establecidos en la normativa colombiana (Decreto 1594, 1984)

En otro estudio realizado (Hernández et al., 2015) se estableció la presencia de contaminantes emergentes en la zona de la Ramada. Se identificaron más de 10

contaminantes asociados con productos farmacéuticos en las aguas utilizadas para el riego de cultivos de hortalizas de tallo corto. Algunos de los medicamentos encontrados fueron: acetaminofén, carbamazepina, losartan y claritromicina, entre otros.

Con la detección de productos farmacéuticos en el agua de la Ramada, se realizó un segundo estudio enfocado a determinar la concentración de los medicamentos, de los cuales las mayores concentraciones fueron azitromicina (2.300 ng/L), ciprofloxacina (1.120 ng/L) y losartan (422 ng/L) (Cubides, 2018).

Como se mencionó anteriormente, el agua del distrito de riego de La Ramada proviene del río Bogotá, el cual recibe en la cuenca alta las aguas residuales tratadas de los municipios aledaños, cuyo tratamiento principalmente es lagunas aireadas y lodos activados (CAR, 2012). En los estudios realizados en el 2015 y el 2016 en La Ramada, los productos farmacéuticos más encontrados fueron los antibióticos pertenecientes a la familia de los macrólidos, razón por la cual la revisión bibliográfica se orientó a establecer el tipo de tratamiento biológico más utilizado para remover este tipo de productos.

La revisión se centró en establecer la eficiencia de remoción de este tipo de compuestos con diferentes tratamientos secundarios. Como resultado de esta revisión se encontró que los sistemas más usados para la remoción de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) eran sistemas aerobios como lodos activados, bio-reactores de membrana, lagunas aireadas, y bio-discos de contacto entre otros. Dentro de los procesos anaerobios se destacaban los reactores anaerobios de manto de lodos de flujo ascendente (UpFlow Anaerobic Sludge Blanket - UASB) y los reactores de lecho fluidizado. En la Tabla 1-1 se muestran algunas de las eficiencias de remoción de macrólidos encontradas en la literatura.

El análisis del panorama anteriormente descrito, permitió identificar dos problemáticas, una relacionada con salud pública, ya que se encontraron antibióticos en las aguas utilizadas para riego de vegetales de consumo directo. Y la segunda, se relacionaba con la presencia de antibióticos en aguas con alta presencia de microorganismo, los cuales podrían generar resistencia por su continua interacción con los antibióticos tal como ha sido establecido por Costanzo et al (2005), quien señala que la continua exposición a antibióticos, incluso a

bajas concentraciones, puede llevar a la generación de resistencia bacteriana dado que estos productos son altamente bioactivos (Kümmerer, 2009). Así mismo, los antibióticos potencialmente pueden afectar las comunidades microbianas presentes en las aguas residuales, causando una afectación en la degradación de materia orgánica en estos sistemas (Kümmerer, 2009).

Tabla 1-1. Resumen de eficiencias de remoción encontradas en la literatura.

Procesos biológicos		Aerobios	Anaerobios		Referencia	
Clase terapéutica	Compuesto farmacéutico	Lodos Activados	Bioreactor de membrana	Reactor de lecho fluidizado		
Antibióticos	Ciprofloxacina	37-99	89.4	100	(Gros et al., 2010)	
	Claritromicina		56.9	74.6	(Dutta et al., 2014)	
	Eritromicina		30.2			(Luo et al., 2014)
			35.4			(Radjenović et al., 2009)
				58.7	66.7	(Dutta et al., 2014)

Fuente: Elaboración propia.

La mayoría de los diferentes estudios muestran que en los antibióticos la degradación biológica bajo condiciones aerobias es muy baja (Gartiser et al., 2007). En la investigación realizada por Luo et al (2014), sobre la remoción de micro contaminantes en plantas de tratamiento convencionales de agua residuales, la remoción de eritromicina solo alcanzaba un 30.2%. Un resultado similar es reportado por Radjenović, Petrović, & Barceló (2009) quienes reportaron con un sistema de lodos activados una remoción de eritromicina de 35.4%. Una remoción mayor de eritromicina (58,7 y 66,7%) es reportada por Dutta et al (2014) cuando evalúan el tratamiento con bioreactores anaerobios de membrana y lecho fluidizado.

Como se señaló anteriormente, debido a los problemas encontrados en las aguas del Distrito de Riego de la Ramada, el Grupo de Investigación RESA de la Universidad Nacional de Colombia, preocupado por la presencia de medicamentos y en especial antibióticos, decide abordar el estudio del tratamiento de aguas con antibióticos (macrólidos). Debido a que en la revisión bibliográfica se señala que los tratamientos anaerobios presentan mayores eficiencias de remoción de antibióticos en comparación a los tratamientos aerobios (Kümmerer, 2009), la presente investigación se orientó a evaluar la remoción la azitromicina [Contaminante emergente de preocupación, (EPA, U.S, 2009)], por medio de un proceso biológico anaerobio en un reactor UASB a escala de laboratorio.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Seleccionar el mejor lodo para la degradación anaerobia entre lodo floculento y lodo granular.
- Construir, implementar y operar un reactor UASB a escala de laboratorio con el lodo seleccionado para evaluar la degradación anaerobia de azitromicina en agua residual sintética.
- Determinar la eficiencia de remoción del antibiótico en mención en el reactor UASB a escala de laboratorio.

3. Marco Teórico

En el presente capítulo se presenta las características de la azitromicina, los conceptos teóricos del proceso anaeróbico, así como la base teórica de los ensayos de actividad metanogénica específica (AME) y biodegradabilidad anaeróbica. Igualmente, se presenta aspectos generales sobre los reactores anaerobios de manto de lodos de flujo ascendente (UASB), así como su comportamiento hidráulico.

3.1 Azitromicina

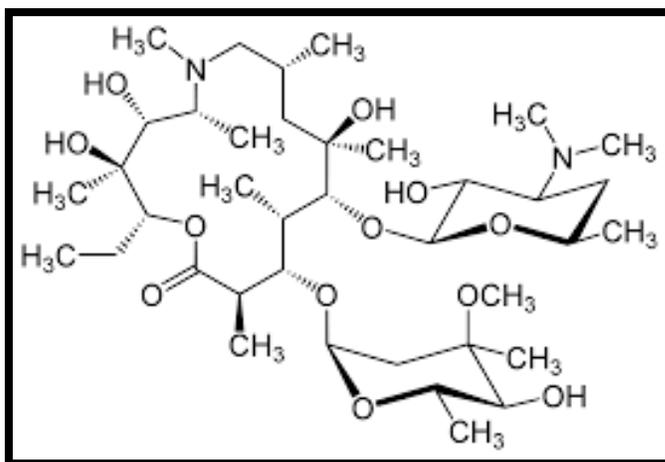
La azitromicina es un antibiótico perteneciente a la familia de los macrólidos, resulta de la alteración por medio de procesos sintéticos de la eritromicina, primer antibiótico sintetizado de esa familia en los años cincuenta. En 1992 la Administración de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos (*Food & Drug Administration*, FDA) aprobó el uso clínico de la azitromicina (Zuckerman et al., 2009). Su fórmula molecular es $C_{38}H_{72}N_2O_{12}$, ver (Figura 3-1) y se utiliza para el tratamiento de infecciones del tracto respiratorio, enfermedades de transmisión sexual y para tratar infecciones causadas por *Helicobacter pylori* y *Mycobacterium avium* (National Center for Biotechnology Information, 2018).

Este producto farmacéutico se elimina principalmente en las heces sin variaciones en su composición (Koch et al., 2005), (Zuckerman et al., 2009) desechándose más del 50% del antibiótico (EMS community, 2018) mientras que la eliminación vía urinaria es mínima, alrededor del 6%, por esto se explica su presencia en aguas residuales y superficiales.

Como el resto de los macrólidos, la azitromicina ejerce su actividad antimicrobiana uniéndose a la sub unidad 50S del ribosoma 70S, interfiriendo en la biosíntesis de proteínas de los organismos susceptibles (Kanatani & Guglielmo, 1994). La unión entre el antibiótico y las bacterias se realiza mediante la formación de puentes de hidrógeno entre los radicales hidróxido del macrólido y determinadas bases del ARNr, provocando un

bloqueo en las reacciones de transpeptidación y traslocación (Bado et al.). La azitromicina actúa contra bacterias tipo *M pneumoniae*, *Haemophilus influenzae* y *Chlamydia trachomatis*, entre otras.

Figura 3-1 Estructura química de la azitromicina.



Tomado de: (Kumar et al., 2013)

3.2 Biodegradabilidad Anaerobia

Los procesos anaerobios han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de lodos primarios y de residuos con alto contenido de materia orgánica. El proceso consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular y como resultado, se obtiene metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), la generación de estos sub productos resulta atractiva desde el punto de vista del aprovechamiento energético (Metcalf & Eddy, 1991a). Adicionalmente, con los procesos anaerobios se generan volúmenes de lodos menores en comparación a los procesos aerobios.

La degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno se lleva a cabo en cuatro etapas, y en cada una de ellas intervienen diferentes tipos de microorganismos. El proceso inicia con la degradación de compuestos complejos como los polisacáridos, lípidos y proteínas por medio de la hidrólisis, donde se obtienen compuestos que sirven como fuentes de energía y de carbono celular como lo son las azúcares, los aminoácidos y los ácidos grasos. La segunda etapa contempla la transformación de los compuestos

producidos en la primera etapa en compuestos intermedios de menor peso molecular como el acetato, el propionato y el butirato, así como, hidrógeno molecular (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), esta transformación se conoce como acidogénesis. En la tercera etapa, intervienen bacterias que convierten los ácidos propiónico y butirato en ácido acético, este proceso se conoce como acetogénesis. Por último, las bacterias metanogénicas, las cuales son estrictamente anaerobias, producen metano a partir del ácido acético (Díaz - Báez et al., 2002), (Metcalf & Eddy, 1991b). En la Tabla 3-1 se resumen los principales grupos de microorganismos según la etapa de degradación de materia orgánica en ausencia de oxígeno.

Tabla 3-1 Bacterias responsables de la degradación anaerobia.

Etapas	Proceso	Bacterias responsables del proceso
1	Hidrólisis	<i>Enterobacteriaceae</i>
		<i>Bacillus</i>
		<i>Peptostreptococcus</i>
		<i>Propionibacterium</i>
		<i>Bacteroides</i>
		<i>Micrococcus</i>
		<i>Clostridium</i>
2	Acidogénesis	<i>Clostridium spp</i>
		<i>Peptococcus anaerobus</i>
		<i>Escherichia coli</i>
		<i>Bifidobacterium spp</i>
		<i>Desulphovibrio spp</i>
		<i>Corynebacterium spp</i>
		<i>Lactobacillus</i>
		<i>Actinomyces</i>
		<i>Staphylococcus</i>
3	Acetogénesis	<i>Syntrophomonas sapovorans</i>
		<i>Syntrophobacter wolinii</i>

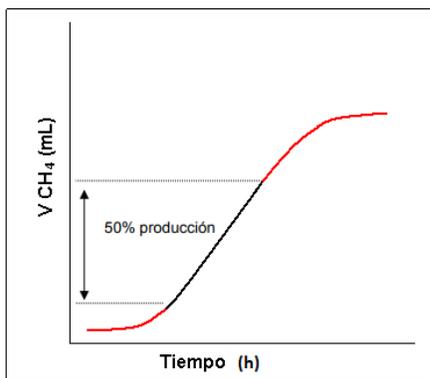
Etapa	Proceso	Bacterias responsables del proceso
		<i>Sytromonas wolfei</i>
		<i>Sytrophospara bryantii</i>
		<i>Syntrophus buswellii</i>
4	Metanogénesis	<i>Archeaea</i>

Adaptado de: (Díaz - Báez et al., 2002) y (Metcalf & Eddy, 1991b)

3.2.1 Ensayo actividad Metanogénica Específica

Con el ensayo de actividad metanogénica específica se puede medir la capacidad de un consorcio microbiano anaerobio, para metabolizar un sustrato orgánico en metano. Generalmente, se expresa como la masa de sustrato (en términos de DQO) que es transformada en metano por unidad de masa de biomasa y por unidad de tiempo. Sus unidades son: gDQOCH₄/gSSV*día (Díaz - Báez et al., 2002). Se calcula a partir de la ecuación (3-1).

Figura 3-2 Cálculo de la pendiente máxima gráfica mL CH₄/h



$$AME = \frac{P * 24}{FC * V_{lodo} * SSV} \quad (3-1)$$

Tomado de: (Fdz-Polanco & P Nieto, 2015)

Dónde:

P es la pendiente máxima de la gráfica mL/h, ver Figura 3-2.

V_{lodo} es el volumen de lodo (L)

24 factor de conversión h/día

FC es el factor de conversión correspondiente para las condiciones de presión y temperatura de Bogotá $530 \frac{mL CH_4}{g DQO}$ y se calcula así:

Asumiendo que 1 g de DQO es equivalente a 1 g de O_2 . Se tiene la siguiente reacción:



En donde, los pesos moleculares del CH_4 y del O_2 son 16 g/mol y 32 g/mol respectivamente, entonces:

$$\frac{2(32 \frac{g}{mol})O_2}{16 \frac{g}{mol}CH_4} = 4 g \frac{DQO}{CH_4} = \frac{1 g}{0.25 g} \frac{DQO}{CH_4} \quad (3-3)$$

Como la densidad del metano es de 714 g/m^3 a condiciones estándar (a presión de 1 atmósfera y a una temperatura de 0°C), la relación en términos del volumen es:

$$\frac{0.25 g}{714 \frac{g}{m^3}} CH_4 = 3.5 \times 10^{-4} m^3 \frac{CH_4}{DQO} = 0.35 l \frac{CH_4}{DQO} \quad (3-4)$$

La ecuación (3-4) determina que 1 g de DQO equivale a 0.35 litros de CH_4 en condiciones estándar. Para determinar la equivalencia para las condiciones de Bogotá se debe aplicar la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad (3-5)$$

$$P_1 V_1 T_0 = P_0 V_0 T_1 \quad (3-6)$$

En donde:

P_0 es la presión a atmosférica a nivel del mar (760 mm Hg)

V_0 es el volumen de metano a condiciones estándar (0.35 l CH_4/DQO)

T_0 es la temperatura a condiciones estándar (273 °K)

P_1 es la presión atmosférica en Bogotá (560 mm Hg)

T_1 es la temperatura de lectura de los ensayos (303 °K)

V_1 volumen de metano para las condiciones de los ensayos

$$V_1 = \frac{P_0 V_0 T_1}{P_1 T_0} \quad (3-7)$$

$$V_1 = 0.53 \text{ l} \frac{CH_4}{DQO} \quad (3-8)$$

Por tanto, para las condiciones del ensayo realizado en Bogotá 1 g de DQO equivale a 0.53 litros de CH_4 .

3.2.2 Ensayo de biodegradabilidad Anaerobia

El ensayo de biodegradabilidad permite hacer tener una aproximación al comportamiento de un sistema anaerobio en continuo. Se lleva a cabo en reactores tipo *batch* los cuales contienen medio mineral, lodo metanogénico activo y el contaminante a estudiar. Por medio de este ensayo se puede determinar: la tasa de biodegradabilidad, el porcentaje máximo de biodegradación, el efecto de la carga orgánica en el lodo, los efectos inhibitorios, y adicionalmente, se puede realizar el balance de DQO (Díaz - Báez et al., 2002).

3.2.3 Producción de metano en términos de DQO

Para el análisis de los datos es necesario convertir la producción de metano a términos de DQO a partir de la ecuación (3-9):

$$DQO_{CH_4} = \frac{\left(\frac{P_{CH_4}}{FC}\right) * 1000}{V_{líquido}} \quad (3-9)$$

En donde:

DQO_{CH_4} es la producción de metano en términos de DQO en mg/L.

P_{CH_4} es la producción de metano en litros

FC es el factor de conversión correspondiente a $530 \frac{mL CH_4}{g DQO}$

$V_{líquido}$ es el volumen de la fase líquida del reactor, la cual corresponde a 0.45 L.

1000 es el factor de conversión mg/g

3.2.4 Producción de AGV en términos de DQO

Para realizar el balance de DQO, es necesario convertir los AGV en términos de DQO empleando la ecuación (3-10) (Díaz - Báez et al., 2002).

$$AGV \left(\frac{mg}{L} DQO \right) = 100 * AGV \left(\frac{meq}{L} \right) \quad (3-10)$$

3.2.5 Tasa máxima de biodegradabilidad

La tasa máxima de biodegradabilidad establece la velocidad de degradación de la materia orgánica por parte de los microorganismos y se calcula a partir de la ecuación (3-11).

$$Tasa \max BD = \frac{P_m}{SSV} \quad (3-11)$$

En donde:

P_m es la pendiente máxima de la gráfica DQO_{CH_4} (mg/L) contra tiempo acumulado en días.

SSV son los sólidos suspendidos volátiles (mg/L) iniciales en el reactor.

3.2.6 Porcentaje de Biodegradabilidad

Para obtener el porcentaje de biodegradabilidad los datos de DQO equivalente de ácidos grasos volátiles (DQO_{AGV}) y de DQO filtrada (DQO_f) se dividen por la concentración de DQO del agua residual en el tiempo cero, y después se procede con las siguientes ecuaciones:

$$\%AGV = \frac{DQO_{AGV}}{DQO_0} * 100 \quad (3-12)$$

$$\%DQO_R = \frac{DQO_f}{DQO_0} * 100 \quad (3-13)$$

En donde:

DQO_0 es la DQO del residuo en el tiempo cero en mg/L.

DQO_{AGV} es la producción de AGV en términos de DQO en mg/L.

DQO_f es la DQO filtrada en mg/L.

DQO_R es la DQO filtrada remanente.

Los porcentajes de remoción de DQO filtrada (%R) y de biodegradabilidad (%BD) como una fracción de la DQO del residuo se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$\%R = 100 - \%DQO_R \quad (3-14)$$

$$\%BD = \%R + \%AGV \quad (3-15)$$

3.2.7 Balance de DQO en el proceso de degradación anaerobia

En el proceso de degradación, la DQO biodegradable (DQO_{BD}) está compuesta por las fracciones correspondientes a los ácidos grasos volátiles (DQO_{AGV}), celular (DQO_C) y metanogenizada (DQO_{CH_4}), ver Figura 3-3 (Chávez & Báez, 2003).

Figura 3-3 Balance de DQO



Tomado de: Adaptado de (Díaz - Báez et al., 2002)

3.3 Reactores UASB

El tratamiento de aguas residuales mediante reactores UASB (up flow anaerobic sludge blanket) es una tecnología anaerobia muy utilizada en Latinoamérica y en Europa. Se caracteriza por mantener altas concentraciones de biomasa ya sea en gránulos (Chen et al., 2015) o de flocs, lo cual favorece la sedimentación permitiendo la segregación de las fases sólida, líquida y gaseosa (Díaz - Báez et al., 2002).

3.3.1 Parámetros de control reactor UASB

La elección del reactor UASB para ensayos a nivel de laboratorio está relacionada con las ventajas que éste ofrece respecto a la baja inversión en su construcción, al poco espacio que requieren, a que los procesos de fermentaciones acidogénicas y metanogénicas se llevan a cabo en el mismo reactor y a que requiere poca energía para su funcionamiento (Valderrama, 2004).

Durante el arranque y la operación del reactor se monitorearon diferentes parámetros relacionados con la eficiencia de remoción de contaminantes y con la estabilidad del sistema. En la siguiente tabla se muestran dichos parámetros con la periodicidad de medición y los puntos de toma de muestra.

Tabla 3-2 Parámetros monitoreados durante el arranque y la operación del reactor UASB.

MONITOREO	PARÁMETROS	PERIODICIDAD DE LA MEDICIÓN	PUNTOS DE MONITOREO
Eficiencia	DQO _T y DQO _f	3 veces por semana	Afluente y efluente
	Azitromicina		
	Producción de metano		
Estabilidad	pH		
	AGV		
	Alcalinidad		

Fuente: Elaboración propia.

Como parámetro hidráulico se controló el tiempo de retención hidráulico (TRH) calculado a partir de la ecuación (3-16).

$$TRH = \frac{V_{reactor}}{Q} \quad (3-16)$$

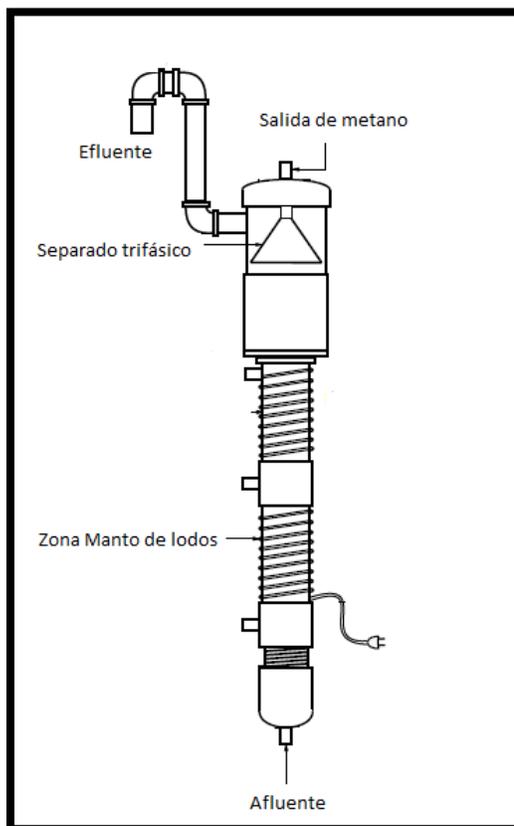
Para el diseño de reactores UASB uno de los parámetros más importante es el de la carga orgánica volumétrica. Verificada tanto en el arranque como en la operación del reactor, calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$COV = \frac{Q * DQO_{sustrato}}{V_{reactor}} \quad (3-17)$$

3.3.2 Caracterización hidráulica reactor UASB

La operación de los reactores UASB consiste en la entrada del afluente por la base del reactor, en donde el comportamiento hidráulico se asemeja a flujo pistón, a continuación, el flujo asciende, entrando en contacto con el manto de lodo, en donde el flujo no es uniforme y como consecuencia el flujo puede llegar a ser completamente mezclado. Finalmente, en la zona del separador trifásico, de nuevo, el flujo se comporta como flujo pistón, ver Figura 3-4. Este comportamiento hidráulico pistón – mezcla completa – pistón fue identificado por Lettinga & Hulshoff (2017).

Figura 3-4 Reactor UASB.



Fuente: Universidad Antonio Nariño.

La caracterización hidráulica del sistema permite establecer el comportamiento del flujo (pistón y/o mezcla completa), así como, el tiempo de retención hidráulico del reactor. En la presente investigación se realizó la caracterización hidráulica de un reactor UASB a escala

de laboratorio utilizando como trazador una solución de NaOH (Korpjarvi et al., 1999) (Batstone et al., 2005) (Lu et al., 1994) (Poulsen & Iversen, 1997) (Limberg et al., 2016).

3.3.2.1 Función de distribución del tiempo E(t)

La función de distribución del tiempo E(t), describe cuantitativamente cuánto tiempo gastan los diferentes elementos de fluido en el reactor y está definida por la siguiente ecuación (Levenspiel, 2012), (Fogler, 2006).

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (3-18)$$

3.3.2.2 Función de distribución acumulada F(t)

La función de distribución acumulada F(t), representa la fracción de fluido que deja el reactor, la cual ha residido un periodo de tiempo menor que un valor de tiempo (t) dado y se calcula a partir de la siguiente ecuación (Fogler, 2006),(Levenspiel, 2012):

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (3-19)$$

3.3.2.3 Tiempo de residencia medio

El tiempo de residencia medio (t_m) en ausencia de dispersión y para caudal constante se obtiene a partir de la siguiente expresión (Fogler, 2006).

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3-20)$$

Así mismo se calcula la varianza y la asimetría utilizando las ecuaciones (3-21) y (3-22) respectivamente (Fogler, 2006).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t)dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t)dt - t_m^2 \quad (3-21)$$

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - t_m)^3 E(t)dt \quad (3-22)$$

3.3.2.4 Modelo de Wolf- Resnick

Por medio del modelo de Wolf- Resnick es posible definir las características de flujo en el reactor. La expresión general que describe cualquier sistema es (Pérez, 1992):

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{1}{(1-p)(1-m)}\left(\frac{t}{t_0}\right)^{p(1-m)}} \quad (3-23)$$

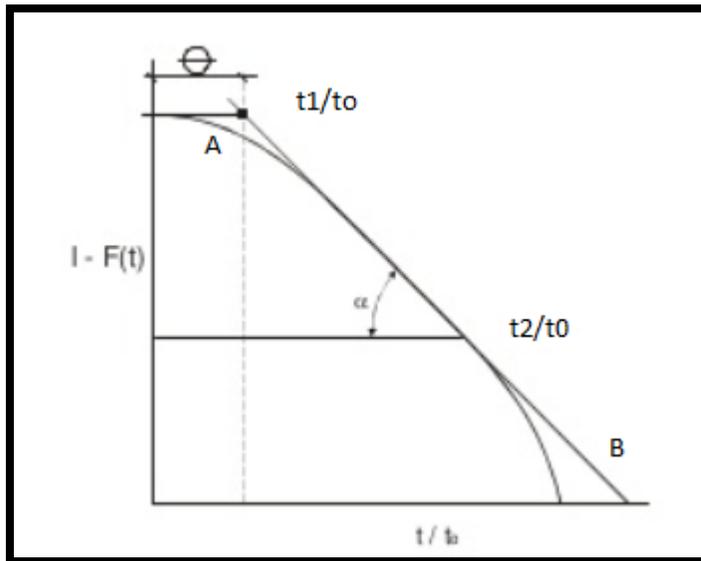
En donde,

p es la fracción de flujo pistón

m es la fracción de espacios muertos

Para determinar las características de flujo, se construye en papel semilogarítmico la gráfica (1-F(t)) en las ordenadas y t/t₀ en las abscisas, ver Gráfica 3-1.

Gráfica 3-1 Modelo Wolf- Resnick.



Tomado de: (Pérez, 1992)

Se determina el valor de $\theta = \frac{t_1}{t_0}$, el cual se obtiene prolongando la línea A-B y se calcula el valor de $\frac{t_2}{t_0}$ cuando ha salido el 10% del trazador. Con estos valores es posible calcular el valor de la pendiente de la recta ajustada, $\tan(\alpha)$, así:

$$\tan \alpha = \frac{1}{\frac{t_1 - t_2}{t_0 - t_0}} \quad (3-24)$$

Ahora, es posible establecer el porcentaje de flujo pistón y de mezcla completa a partir de las siguientes expresiones:

$$p = \frac{\theta * \tan \alpha}{0.435 + \theta * \tan \alpha} * 100 \quad (3-25)$$

$$M = 100 - p \quad (3-26)$$

4. Comparación del efecto de la azitromicina en la actividad metanogénica de dos lodos anaerobios: granular y floculento

En este capítulo se evaluó y comparó el efecto de la azitromicina sobre la biodegradación de un sustrato sintético, utilizando como inóculo lodos granular y floculento. El estudio comprendió el montaje del ensayo de actividad metanogénica para determinar la capacidad del consorcio microbiano para producir metano a partir de una solución de AGV. Paralelamente, se montó el ensayo de biodegradabilidad anaerobia con agua residual sintética y azitromicina para cada lodo. Ambos ensayos se realizaron teniendo en cuenta la metodología consignada en Díaz - Báez et al (2002). Para los ensayos se usaron botellas (*batch*) sin agitación. Ambos ensayos duraron 39 días. El ensayo de biodegradabilidad se montó con el fin de determinar si había inhibición en la producción de metano por la presencia de azitromicina en el agua residual sintética. Se determinó el porcentaje de biodegradabilidad y la eficiencia de remoción de azitromicina con cada lodo.

Para determinar el porcentaje de biodegradabilidad del residuo, se realizó un balance de DQO. La DQO biodegradable (DQO_{BD}) está compuesta por las fracciones correspondientes a los ácidos grasos volátiles (DQO_{AGV}), la masa celular (DQO_C) y la fracción metanogenizada (DQO_{CH_4}). La DQO removida (DQO_{remv}) corresponde a la suma de la DQO de las células y la DQO metanogenizada, mientras que la DQO no removida (DQO_{NOremv}) está constituida por la $DQO_{resistente}$ y la DQO_{AGV} (Chávez & Báez, 2003).

4.1 Materiales y Métodos

4.1.1 Reactores

Tanto el ensayo de actividad metanogénica como el de biodegradabilidad se realizaron en botellas de suero de 500 mL, con un volumen líquido de 450 mL. Una vez inoculadas las botellas se taparon con tapones de caucho y sellos de aluminio, se agitaron y se incubaron a 35°C. En el ANEXO 1 Ensayo de Actividad Metanogénica y el ANEXO 2. Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia , se describen los procedimientos para cada ensayo.

4.1.2 Sustrato

4.1.2.1 Ensayo de actividad metanogénica

Como sustrato se preparó una solución de AGV compuesta por ácido acético, propiónico, y butírico, con una relación 2:1:1, ver Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Solución de AGV utilizada para el ensayo de actividad metanogénica.

Solución AGV		
Solución	Nomenclatura	Concentración (g/L)
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	100
Ácido Propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	74,08
Ácido Butírico	C ₄ H ₈ O ₂	88,11

Fuente: Elaboración propia.

4.1.2.2 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia

Como sustrato se preparó agua residual sintética, cuya fuente de carbono proviene de glucosa, ácido glutámico y glicerol, ver Tabla 4-2. El agua residual se suplementó con un medio de sales constituido por cloruro de amonio, cloruro de sodio, cloruro de calcio, dihidrógeno fosfato de potasio y sulfato de magnesio hidratado en las concentraciones que

se relacionan en la Tabla 4-2 (Díaz-Báez, 1985). La DQO (DQO_i) soluble del agua residual sintética fue de 5300 mg/L.

Tabla 4-2: Composición agua sintética.

Componente	Concentración (mg/L)
Glucosa	3900
Ácido Glutámico	3900
Glicerol	200
Cloruro de amonio	720
Cloruro de sodio	100
Dihidrógeno fosfato de potasio	60
Cloruro de calcio dihidratado	48
Sulfato de magnesio hidratado	15

Fuente: Elaboración propia.

El agua residual sintética fue esterilizada en autoclave antes de inocular los reactores.

4.1.3 Extracción de azitromicina

Para los ensayos de biodegradabilidad anaerobia se utilizaron tabletas de 500 mg de azitromicina de uso comercial. Las tabletas fueron trituradas y posteriormente disueltas en buffer de fosfatos de pH a 7.5 (Kumar et al., 2013). De esta solución se adicionaron 0.57 mg/L a la solución de agua residual sintética.

4.1.3.1 Bioensayo cualitativo

Para comprobar la actividad biológica después de realizar la extracción del antibiótico y para tener una primera aproximación al efecto de incorporar azitromicina en el reactor UASB, se realizaron bioensayos evaluando de manera cualitativa la susceptibilidad de la *E.coli* a este antibiótico.

Se preparó medio de cultivo LB, cuya composición era extracto de levadura, cloruro de sodio, triptona y agar. Al medio se le adicionó azitromicina en concentraciones de 1 mg/L

y 2 mg/L, tomando como referencia los resultados obtenidos por Gordillo et al (1993), en su estudio sobre la actividad in vitro de la azitromicina sobre bacterias entero patógenas, en donde el MIC₉₀ para la *E.coli* es de 2 mg/L. El medio preparado se sirvió en cajas de Petri y después se sembró la *E.coli* por agotamiento. Finalmente, las cajas se incubaron durante 24 horas a 37 °C.

4.1.4 Inóculo

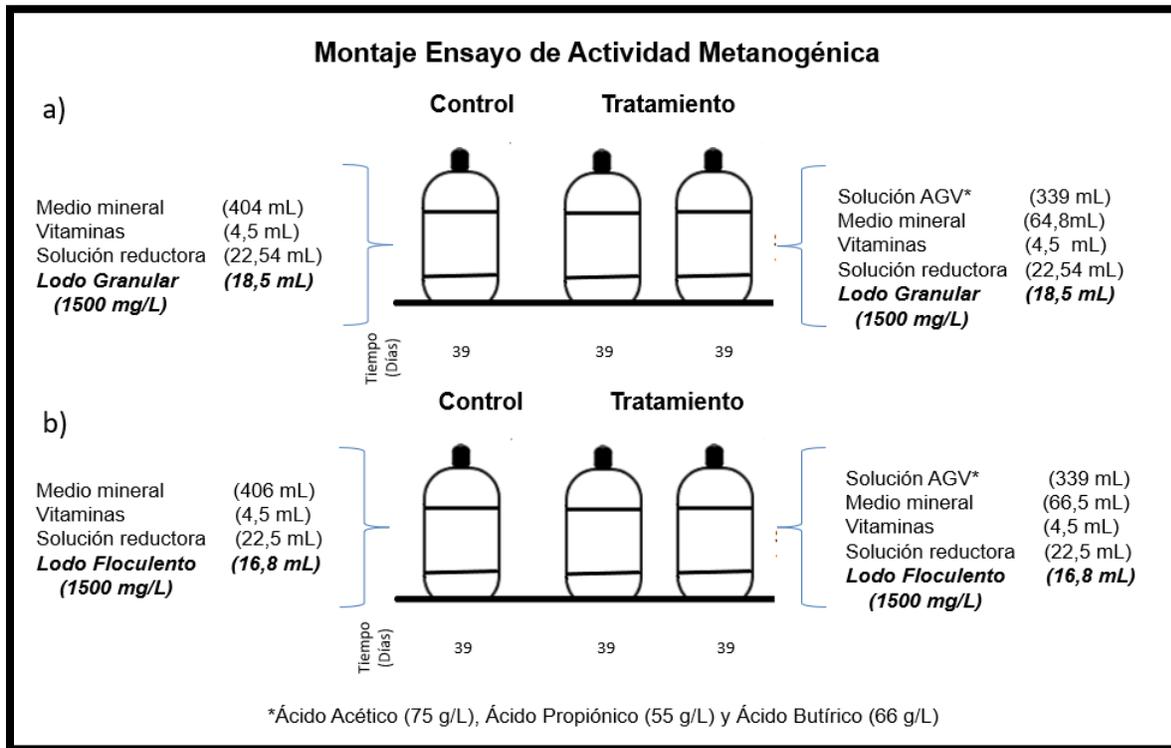
Como inóculo se utilizó lodo granular (36500 mg/L de SSV y 17100 mg/L DQO_f) de una industria láctea y lodo floculento (40050 mg/L de SSV y 28900 mg/L DQO_f) del Digestor de Lodos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre de Bogotá. La carga orgánica de trabajo para ambos ensayos fue de 0.6 g DQO/ g SSV.

4.1.5 Montaje

4.1.5.1 Ensayo de Actividad metanogénica

El ensayo se realizó por duplicado, con un reactor de control para cada lodo. Los reactores de tratamiento contenían medio mineral y una solución de ácidos grasos volátiles. El reactor control contenía medio mineral y no contenía AGV, ver Figura 4-1. El montaje de este ensayo se realizó siguiendo las recomendaciones de (Forero & Zuñiga, 2004) y (Díaz - Báez et al., 2002) . En este ensayo no se adicionó azitromicina y los reactores se operaron durante 39 días en estado no agitado.

Figura 4-1 Montaje ensayo de actividad metanogénica utilizando (a) lodo granular (b) floculento.



Fuente: Elaboración propia.

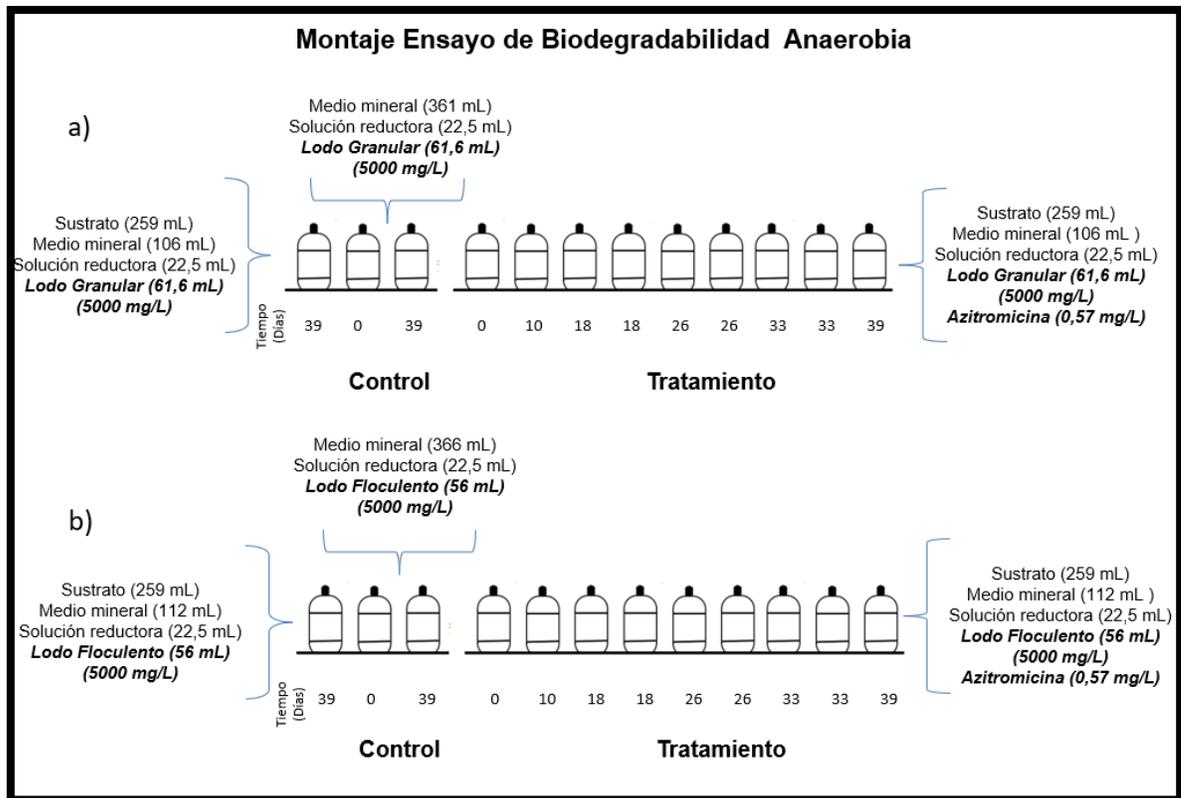
4.1.5.2 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia

El ensayo se montó con tres reactores de control para cada lodo, en donde, uno de ellos contenía medio mineral y sustrato sin azitromicina, este reactor se utilizó para estimar la inhibición en la producción de metano. Los otros dos reactores de control, solo contenían medio mineral y permitieron obtener la producción neta de metano del agua residual, ver Figura 4-2 . Este montaje se llevó a cabo según lo establecido por Bolivar (2004), Díaz-Báez et al (2002) y (Chávez & Báez, 2003).

De las 3 botellas correspondientes al control del ensayo, una se sacrificó en el tiempo cero, para establecer las condiciones iniciales de pH, DQO, AGV y SSV y las otras dos se corrieron por 39 días. Para el tratamiento se montaron 9 botellas, se seleccionó

aleatoriamente una botella que se sacrificó al tiempo cero y se fueron sacrificando aleatoriamente botellas los días 10, 18, 26 y 39, verificando el pH, DQO, AGV y SSV.

Figura 4-2 Montaje reactores utilizados en el ensayo de biodegradabilidad anaerobia (a) lodo granular (b) floculento.



Fuente: Elaboración propia.

A cada reactor de tratamiento para el ensayo de biodegradabilidad anaerobia se le adicionó una concentración de 0.57 mg/L de azitromicina, teniendo como referencia que el MIC₉₀ para la *E.coli* es de 2 mg/L (Gordillo et al., 1993).

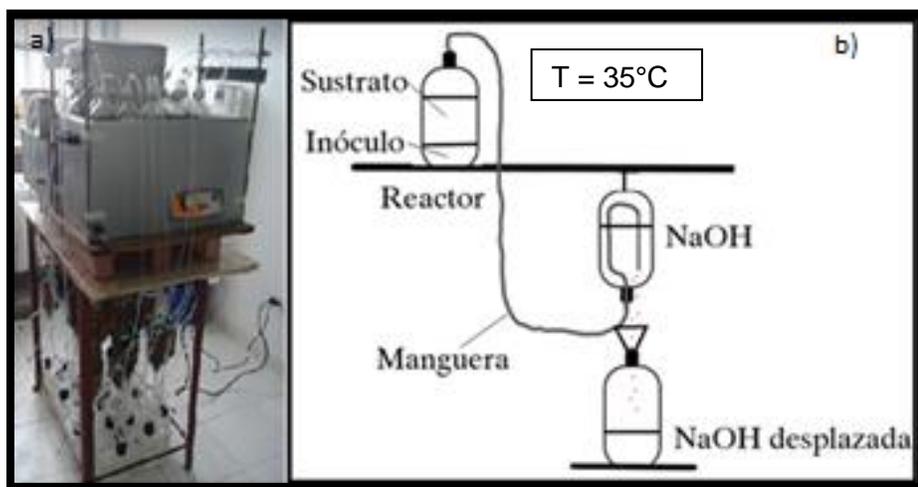
4.1.6 Métodos Analíticos

La producción de metano se midió por el método de desplazamiento líquido (Vidal & Diez, 2005) utilizando una botella de Mariot, Figura 4-3. Cada reactor se conectó por medio de una manguera plástica con una botella invertida que contenía una solución de NaOH con

pH mayor a 12, a la cual llegaba el biogás producido en el reactor, esta solución básica absorbe el CO₂ producido y el metano resultante desplaza la solución de NaOH a un recipiente plástico el cual fue pesado todos los días, ver Figura 4-3. El volumen de metano producido es equivalente al volumen de NaOH desplazado (Díaz-Báez et al., 2002), (Bolívar, 2004).

Los ácidos grasos volátiles fueron medidos por medio de titulación, teniendo en cuenta la metodología propuesta por Díaz-Báez et al (2002), el pH se midió mediante un potenciómetro 4500-H (APHA, 2017).

Figura 4-3: Montaje del sistema para la medición de los ensayos actividad metanogénica y biodegradabilidad. (a) Vista General del Montaje y (b) Esquema del Procedimiento para la Medición de metano en los ensayos de AME y Biodegradabilidad Anaerobia



Fuente: Elaboración propia.

La medición de DQO (total y soluble) se llevó a cabo mediante el método de reflujos cerrados 5220-D (APHA, 2017) y la medición de SST y SSV se hizo por los métodos 2540-D y 2540-E respectivamente (APHA, 2017).

Para establecer la remoción de azitromicina bajo condiciones anaerobias, se determinó la concentración del antibiótico al inicio del experimento y en cada uno de los reactores sacrificados a los diferentes tiempos. Para su determinación se utilizó un Cromatógrafo

líquido de ultra alta eficiencia acoplado con espectrometría de masas de alta resolución (LC MS ORBITRAP) (Hernández et al., 2015) del Instituto de Ciencia y Tecnología Alimentaria (INTAL) en Medellín.

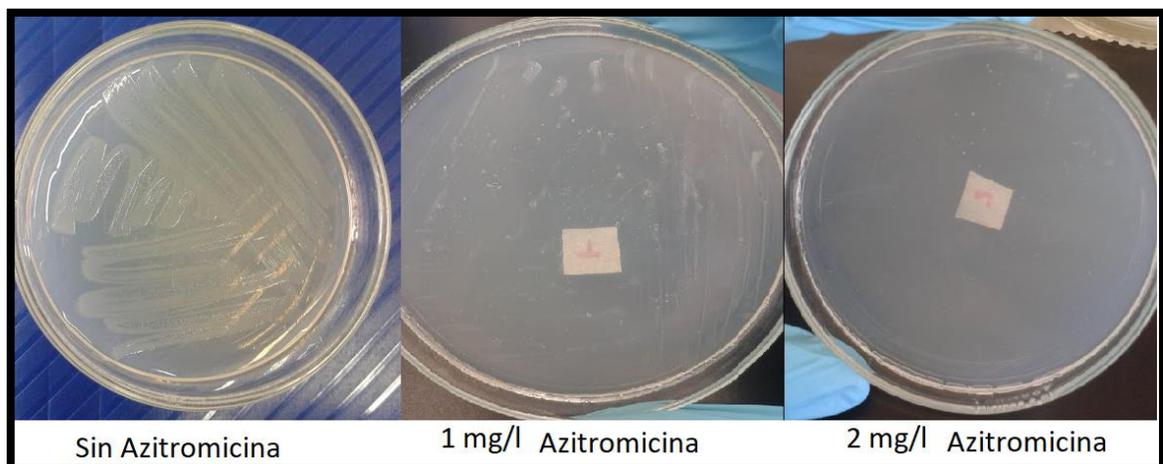
4.2 Resultados y Análisis

4.2.1 Bioensayos

4.2.1.1 Bioensayo cualitativo

Evaluando dos concentraciones de azitromicina (1 y 2 mg/L), se observó que la concentración de azitromicina de 1 mg/L no fue completamente letal, pero se percibió una inhibición importante en el crecimiento. Con la concentración de 2 mg/L, la inhibición es más evidente, ver Figura 4-4. Este resultado indicó que en efecto se logró extraer el antibiótico de manera efectiva, adicionalmente, el resultado puede ser indicativo de una potencial afectación a la comunidad microbiana que componen los lodos anaerobios cuando estos sean expuestos al antibiótico.

Figura 4-4 Efecto Inhibitorio de la Azitromicina sobre el crecimiento de *E.coli*

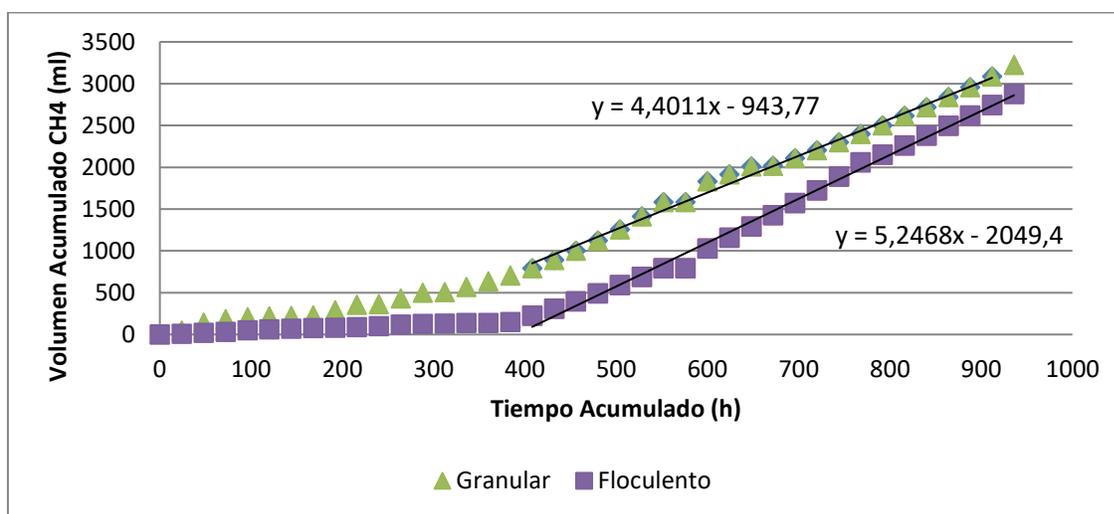


Fuente: Elaboración propia.

4.2.2 Ensayo de Actividad Metanogénica (AME)

Para determinar la actividad metanogénica, se graficó la producción de metano contra el tiempo de duración del ensayo (en horas) y se calculó la pendiente máxima de la curva, ver Gráfica 4-1. De esta gráfica se obtiene la pendiente máxima y se calcula la actividad metanogénica, ver Tabla 4-3.

Gráfica 4-1 Producción de metano (mL) para el lodo granular y floculento durante el ensayo de actividad metanogénica.



Fuente: Elaboración propia.

En la Gráfica 4-1 es interesante notar que existe un retardo en la producción de metano de 16 días para el lodo floculento, mientras el lodo granular requiere aproximadamente 6 días para iniciar a producir metano. Sin embargo, es importante aclarar que los lodos suministrados habían estado almacenados por varios días, por tanto, este retardo puede corresponder a la adaptación de los microorganismos al sustrato de AGV. Por otro lado, se observa que aunque la pendiente del lodo floculento es mayor, la producción de metano fue menor a la del lodo granular.

En la Tabla 4-3, se puede observar que la actividad metanogénica para el lodo granular fue de 0.30 g DQO/ g SSV*día, mientras que la del lodo floculento fue de 0.36 g DQO/ g SSV*día, lo cual es indicativo de que ambos lodos tienen capacidad similar para

transformar un sustrato compuesto por AGV en metano, lo anterior, bajo condiciones ideales y sin presencia de azitromicina.

Tabla 4-3 Actividad metanogénica lodo granular y floculento.

Lodo	Pendiente máxima	V_{lodo}	SSV	AME
	mL/h	L	g/L	g DQO/ g SSV*día
Granular	4.42	0.01849	37	0.30
Floculento	5.2468	0.01685	40	0.36

Fuente: Elaboración propia.

Al comparar la actividad metanogénica del lodo floculento con el obtenido por (Field, 1987) de 0.2 g DQO/g SSV*día para este mismo tipo de lodos, se puede observar que es superior. Sin embargo, es inferior al reportado por Arévalo & Chaparro (2016) con lodos provenientes de esta misma planta de tratamiento y utilizando etanol como sustrato (AME= 0,614 g DQO/gSSV*día).

Para el caso del lodo granular el resultado obtenido se encuentra dentro del rango establecido por Díaz-Báez et al (2002) para lodos granulares de alta carga el cual oscila entre 0.2 y 1.9 gDQO/ gSSV*día.

4.2.3 Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia

4.2.3.1 Condiciones iniciales del ensayo

En el tiempo cero se establecieron las condiciones iniciales de los reactores definiendo el pH y la DQO_i , ver Tabla 4-4.

Como se mencionó con anterioridad, la DQO_i del sustrato fue de 5300 mg/L, por tanto, el aumento en este parámetro en los reactores, está relacionado con el aporte de DQO de cada lodo (granular 17100 mg/L DQO y floculento 28900 mg/L DQO).

Tabla 4-4 DQO y pH iniciales de los reactores para el ensayo de biodegradabilidad anaerobio para el lodo granular y floculento.

Tipo lodo	pH	DQO _f (mg/L O ₂)
Granular	7.79	9600
Floculento	8.68	8000

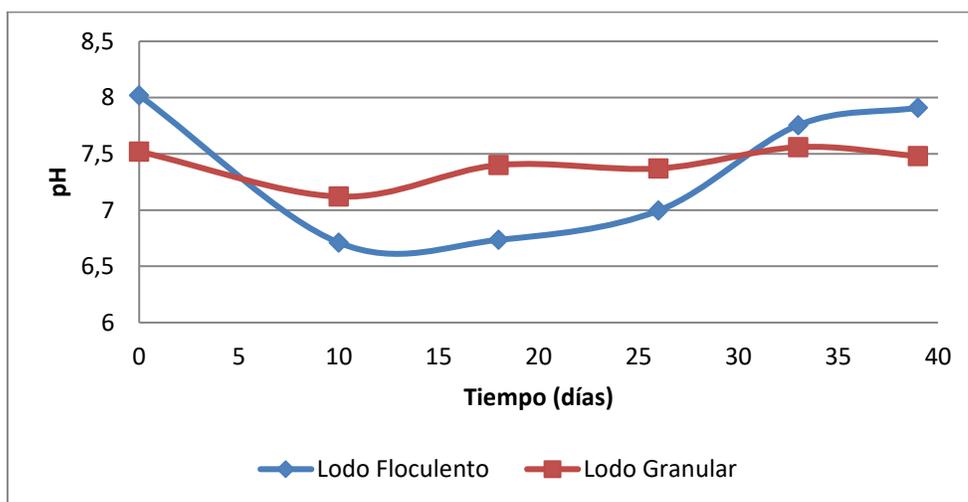
Fuente: Elaboración propia.

4.2.3.2pH

Se monitoreó el pH durante el ensayo de biodegradabilidad, encontrando que este varió entre 6.71 y 7.91 para el caso del lodo floculento, mientras que para el lodo granular el pH varió entre los 7.12 y 7.66, ver Gráfica 4-2.

El pH de los dos lodos bajó al comienzo del ensayo y después de los primeros diez días este aumentó en ambos lodos, evidenciándose una adaptación de los microorganismos al antibiótico. Como se observa en la Gráfica 4-2, el lodo granular presentó mayor estabilidad en este parámetro.

Gráfica 4-2 Variación del pH en el ensayo de biodegradabilidad del lodo granular y el floculento en los reactores de tratamiento.



Fuente: Elaboración propia.

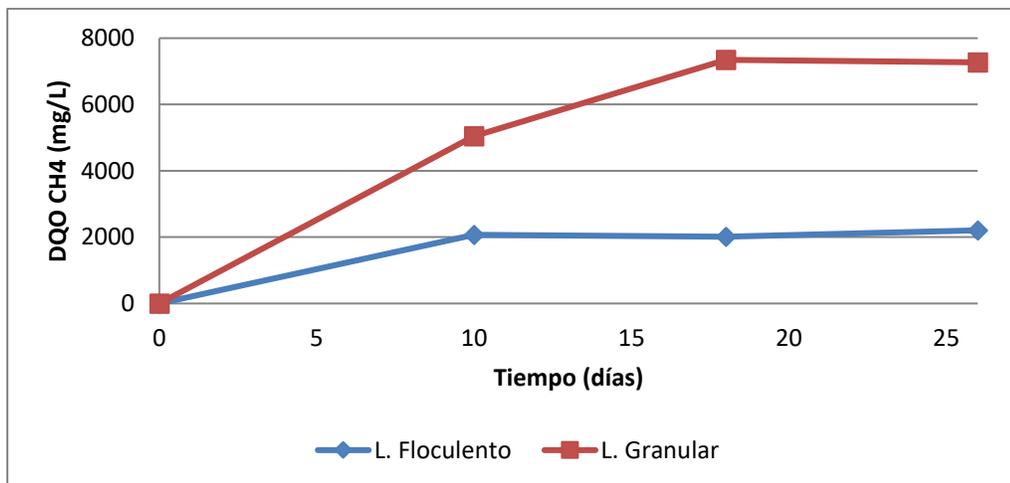
4.2.3.3 Producción de metano

La Gráfica 4-3, corresponde a la producción de metano en términos de DQO equivalente de metano, tanto del lodo granular como del lodo floculento, para los reactores de tratamiento. Se observa que la producción final alcanzada es mucho mayor para el lodo granular que para el lodo floculento. Así mismo, la pendiente de la curva (tasa de producción) varía considerablemente de un lodo a otro.

Se observa, además, que el lodo floculento mantiene su capacidad de degradación aproximadamente durante 10 días, luego esta capacidad se hace constante. El lodo granular mantiene su capacidad de degradación aproximadamente 19 días y después ésta se hace constante.

Se destaca que la producción de metano para el lodo granular, una vez estabilizado, osciló entre los 7.000 mg/L de DQO_{CH_4} , mientras que en el lodo floculento la producción de metano no supera los 2.000 mg/L de DQO_{CH_4} .

Gráfica 4-3 Producción de metano (mg/l DQO_{CH_4}) lodo granular y floculento en los reactores de tratamiento.



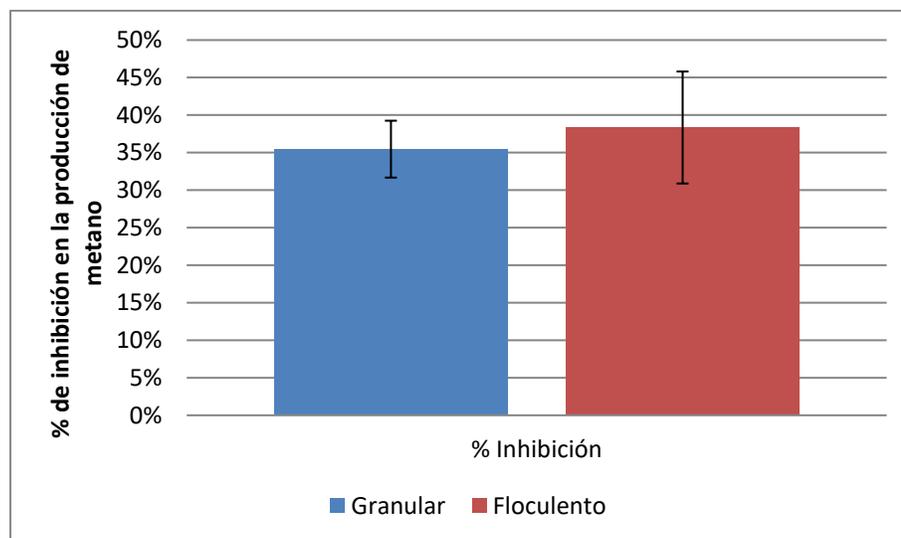
Fuente: Elaboración propia.

4.2.3.4 Inhibición en la producción de metano

Se estimó el porcentaje de inhibición en la producción de metano debido a la presencia de azitromicina para cada lodo. Se comparó la producción de metano del reactor control (sin azitromicina) con la de los reactores tratamiento (0.57 mg/L de azitromicina), obteniéndose que para el lodo granular la inhibición fue del 35% en promedio, mientras que en el floculento fue del 38% en promedio, en la Gráfica 4-4 se muestran los valores promedio de inhibición obtenidos con las respectivas barras de error estándar.

En el estudio realizado por Sanz, Rodríguez, & Amils (1996), se evaluó el porcentaje de inhibición de la tilosina y la eritromicina, ambos antibióticos pertenecientes al grupo de los macrólidos, y se encontró que la tilosina inhibió la producción de metano en un 35% para una concentración de 25 mg/L de antibiótico, mientras que la eritromicina no tuvo influencia en la producción de metano incluso en altas concentraciones (250 mg/L). Teniendo en cuenta lo anterior, y con base en los resultados obtenidos en el presente estudio, se observa que los porcentajes de inhibición obtenidos son altos, dada la baja concentración de azitromicina utilizada (0.57 mg/L).

Gráfica 4-4 Efecto de la azitromicina (0,57 mg/l) sobre la producción de metano durante los ensayos de biodegradabilidad anaerobia.

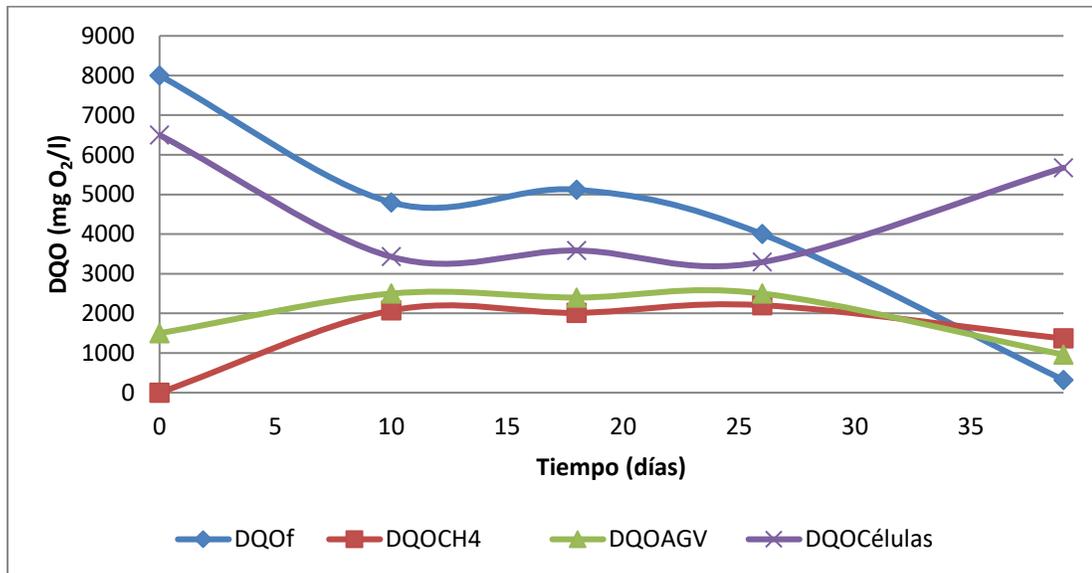


Fuente: Elaboración propia.

4.2.3.5 Balance de DQO para los reactores de tratamiento

En la Gráfica 4-5 y Gráfica 4-6 se muestra la variación de DQO_f , DQO_{CH_4} y DQO_{AGV} , tanto para el lodo granular como para el lodo floculento respectivamente.

Gráfica 4-5 Balance de DQO lodo floculento.



Fuente: Elaboración propia.

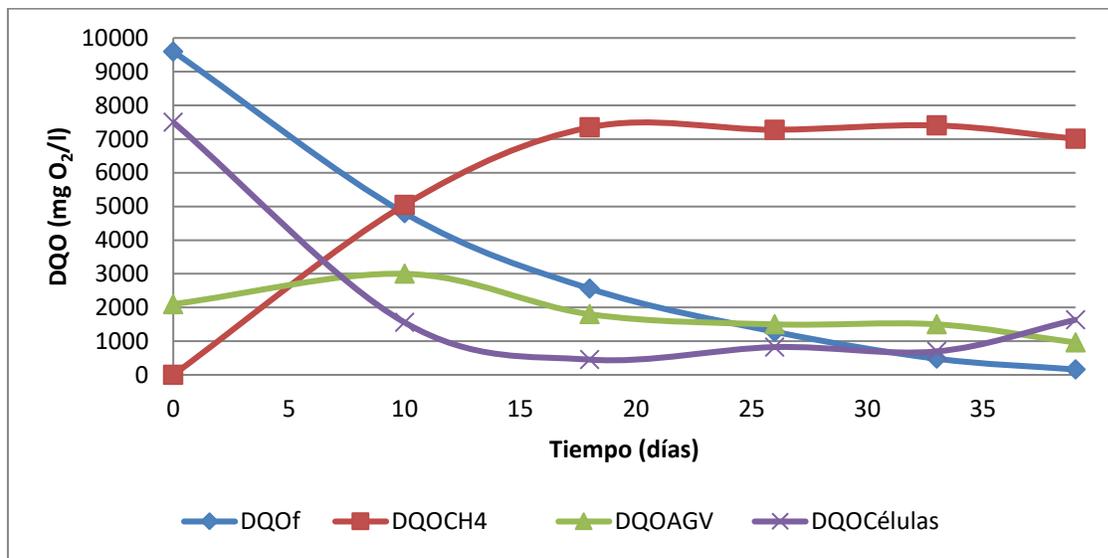
Al comparar la DQO_{CH_4} , la DQO_{AGV} y la DQO_f remanente, los resultados de la producción de metano se hicieron más fáciles de analizar (teniendo en cuenta que la DQO_f inicial difiere para cada lodo, ya que ambos inóculos tienen diferentes cantidades de materia orgánica). Para el lodo floculento, observamos un aumento constante de la DQO_{AGV} hasta 2500 mgO_2/L hasta el día 10. Luego, la DQO_{AGV} se mantuvo casi constante, igual que la DQO_{CH_4} . Eso explicaría la menor producción de metano para este lodo, dado que la alta concentración de AGV probablemente inhibe la metanogénesis. Curiosamente, la DQO_f continuó disminuyendo mientras la DQO_C se acumuló, lo que significa que el carbono se incorporó principalmente a la nueva biomasa en lugar de reducirse al metano.

Por otro lado, para el lodo granular, la DQO_{AGV} se acumuló de manera similar al lodo floculento, pero disminuyó constantemente después del día 10. Este rápido consumo de AGV está directamente relacionado con la producción de metano, por lo que aquí tenemos

más carbono reducido a metano, y menos carbono incorporado a la biomasa. El comportamiento de los AGV también explica por qué el pH fue más estable para el lodo granular.

Comparando los dos lodos, por ejemplo, al día 26, la DQO_f para el lodo floculento se ha removido en un 50%, mientras que el para el lodo granular, se ha removido el 86%, estos resultados son coherentes con la transformación en metano.

Gráfica 4-6 Balance de DQO lodo granular.



Fuente: Elaboración propia.

En general, como se sugiere en otros estudios (Ma, Quan, Si y Wu, 2013), el lodo granular es menos susceptible a los compuestos tóxicos gracias a su capacidad de organización en capas (P. Liu, Chen, Shao, Tan, y Chen, 2018) donde los organismos más resistentes permanecen en la superficie de los gránulos, "protegiendo" a los organismos más sensibles dentro de los gránulos. Como en el lodo floculento los microorganismos se suspenden uniformemente en el líquido y se exponen al antibiótico, los organismos sensibles, como los metanógenos, podrían inhibirse más fácilmente y luego acumularse como AGV. Sin embargo, debe observarse que la eliminación de DQO_f fue muy similar para ambos lodos

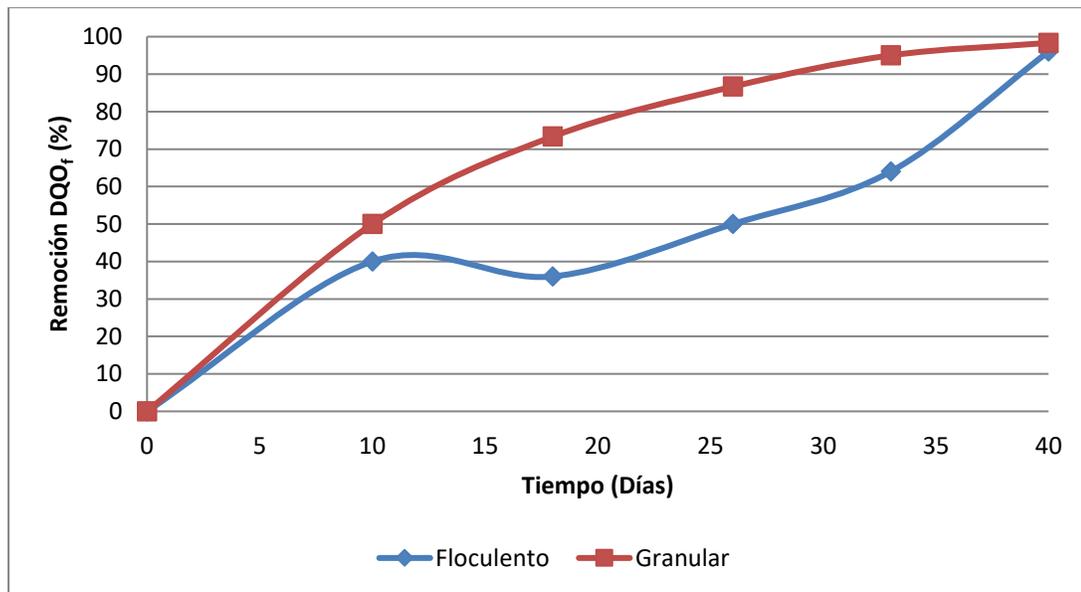
en el día 39, pero el lodo floculento se desvió el flujo de carbono hacia el crecimiento de células en lugar de la producción de metano.

Para el final del ensayo, los dos lodos presentaron una alta eficiencia de remoción de DQO_f , el lodo granular removió el 98%, mientras que el floculento el 96%. En la Gráfica 4-7, se muestra la eficiencia de remoción de DQO_f observándose que el lodo granular resultó tener un comportamiento más estable a diferencia del lodo floculento.

La tasa máxima de remoción de DQO indica la velocidad de degradación del sustrato por parte de los microorganismos, para el lodo granular se obtuvo una tasa de $0.14 \text{ g } DQO_{remv}/ \text{ g SSV} \cdot \text{ día}$, mientras que para el lodo floculento es de $0.11 \text{ g } DQO_{remv}/ \text{ g SSV} \cdot \text{ día}$.

El lodo granular presento mayor remoción de DQO_f (98%), comparada con la del lodo floculento (96%), este resultado concuerda con P. Liu, Chen, Shao, Tan, & Chen, (2018) sobre la respuesta del lodo granular y floculento a la incorporación de azitromicina en un reactor ASBR.

Gráfica 4-7 Eficiencia de remoción DQO_f para el lodo granular y floculento.



Fuente: Elaboración propia.

4.2.3.6 Biodegradabilidad del sustrato en presencia de azitromicina

Aplicando las ecuaciones (3-5 a 3-10), se obtiene el porcentaje de biodegradabilidad para cada lodo, ver Tabla 4-5. Los porcentajes de biodegradabilidad obtenidos para los dos lodos son bastante cercanos, teniendo una biodegradabilidad del 92% para el lodo granular y una del 90% para el lodo floculento, estos resultados indican que el residuo es altamente biodegradable a pesar de la presencia de azitromicina, indicativo de la adaptación de los microorganismos al antibiótico.

Tabla 4-5: Porcentaje de biodegradabilidad lodo granular y floculento

Lodo	% M	% AGV	% DQO _f	% R	% BD
Floculento	23	31	42	58	90
Granular	77	19	27	73	92

Fuente: Elaboración propia.

La tasa máxima de biodegradabilidad, ver Tabla 4-6, corresponde a la pendiente máxima de la curva de producción neta de metano, en términos de DQO dividido por los sólidos del reactor, ver ANEXO 2. Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia.

Tabla 4-6 Tasa máxima de biodegradabilidad lodo floculento y granular.

Tipo lodo	Pendiente	SSV	Tasa max biodegradabilidad
	mg/l.día	mg/l	g DQO _{remv} / g SSV.día
Floculento	537.67	2880	0.1867
Granular	1119,10	3350	0,3341

Fuente: Elaboración propia

La tasa máxima de biodegradabilidad es un indicativo de la velocidad de utilización del sustrato por los microorganismos, los resultados obtenidos para este parámetro son de 0.33 g DQO_{remv}/ g SSV*día para el lodo granular, mientras que para el lodo floculento es de 0.18 g DQO_{remv}/ g SSV*día, ver Tabla 4-6. Observando estos resultados, se puede decir

que el lodo granular tiene 1,8 veces mayor velocidad de degradación de la materia orgánica que el lodo floculento.

4.2.3.7 Remoción de Azitromicina

En la Tabla 4-7, se muestran las concentraciones de antibiótico obtenidas tanto para los reactores control, como para los reactores de tratamiento al inicio y al final del ensayo. Es importante resaltar que en los reactores de control (los cuales no contenían azitromicina), al finalizar el ensayo (día 39), se registraron concentraciones de azitromicina superiores a las encontrados al inicio del ensayo (0.034 mg/L para el lodo floculento y de 0.015 mg/L en el lodo granular), lo cual indica que ambos lodos contenían el medicamento y que este se solubilizó durante el ensayo. Los resultados indican que no hubo remoción del antibiótico a lo largo 39 días de ensayo, corroborando el comportamiento recalcitrante de la azitromicina (Cubides, 2018) .

Tabla 4-7 Concentraciones de azitromicina inicial y final para el ensayo de biodegradabilidad.

Lodo		Floculento	Granular
Reactor	Tiempo (días)	Concentración AZI (mg/L)	
Control	0	0.001	0.0001
	39	0.034	0.015
Tratamiento	0	0.570	0.455
	39	0.557	0.491

Fuente: Elaboración propia.

La baja remoción de azitromicina (inferior al 2%), obtenida con ambos lodos son similares a los resultados reportados por Gobel et al (2007) quienes encontraron que la remoción de azitromicina en la Planta de Tratamiento de Altenrhein en Suiza en el reactor anaerobio de lecho fijo (FBR, Fixed Bed Reactor), no superaba el 30%. Igualmente, G.C Ghosh et al., (2016) en la evaluación de la presencia y remoción de 12 antibióticos en diferentes

Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en Japón, reportó que la remoción de azitromicina en el tratamiento anaerobio y anóxico era inferior al 10%.

Sin embargo, los resultados obtenidos difieren de los reportados por Dutta et al (2014), quienes evaluaron la remoción de productos farmacéuticos en una planta de tratamiento con un Reactor Anaerobio de Membrana de dos etapas. Los antibióticos de la familia de los macrólidos, eritromicina y claritromicina se removieron entre el 58.7 - 66.7 % y 56.9 – 74.6 % respectivamente.

4.3 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se pudo concluir que la Actividad Metanogénica Específica (AME) es similar para ambos lodos. Se estableció que los dos lodos tienen buena capacidad para producir metano a partir de una solución de AGV.

Basados en los ensayos de Biodegradabilidad Anaerobia se puede concluir que tanto el lodo granular como el lodo floculento son capaces de remover la DQO por encima del 90%. Sin embargo, la cuantificación de la azitromicina mostró que la degradación de este compuesto fue inferior al 2%.

Al comparar la producción del metano y la degradación del sustrato el lodo granular presentó un mejor comportamiento y por tanto se seleccionó para la operación del reactor UASB.

5. Caracterización hidráulica del reactor UASB

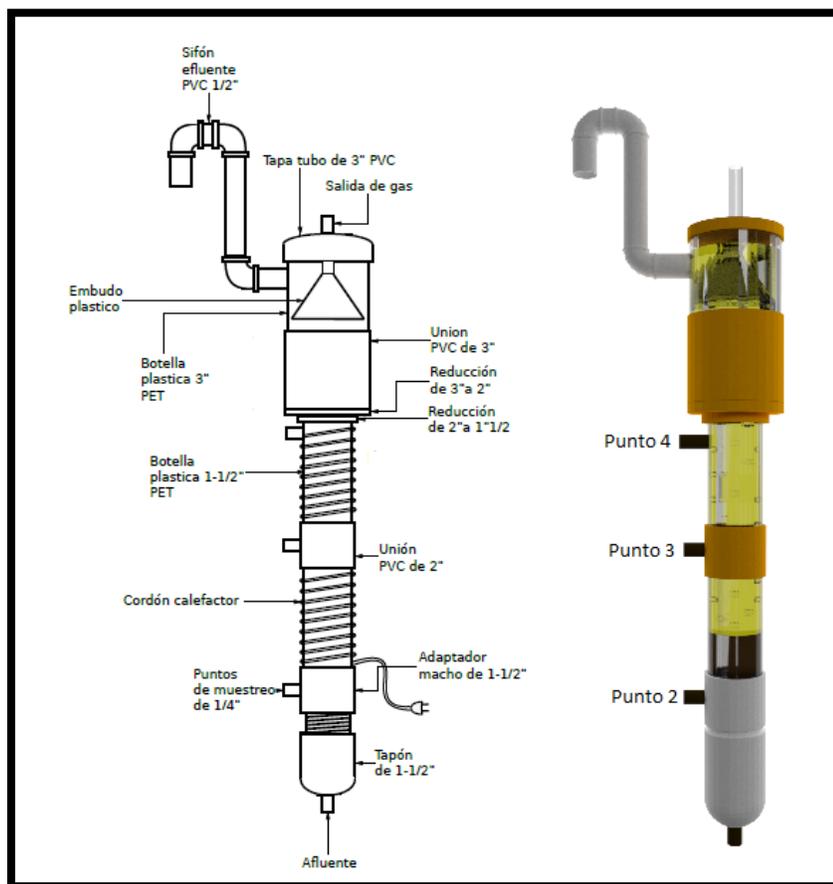
En el presente capítulo se registra la caracterización hidráulica realizada al reactor mediante el ensayo de trazadores. Una vez construido el reactor UASB a escala de laboratorio (Valderrama, 2004), (Díaz-Báez & Valderrama-Rincon, 2017) se realiza un ensayo con trazadores para establecer el comportamiento hidráulico y para verificar el correcto funcionamiento del sistema. En el Anexo 3 se puede consultar el manual de construcción, operación y mantenimiento del reactor. Como trazador se utilizó una solución de NaOH 0.15 M, y se midió el pH del efluente en tres puntos del reactor durante 24 horas. La alimentación del afluente se realizó por pulsos, inyectando agua cada minuto. La metodología empleada permitió establecer el comportamiento del flujo y el tiempo de retención medio experimental en los puntos monitoreados.

5.1 Materiales y Métodos

5.1.1 Reactor UASB

Se construyó un reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente (UASB) con elementos de PVC y polietileno, ver Figura 5-1 . La altura de la columna fue de 610 mm (24 in) y la del separador trifásico (gas-líquido-sólidos) fue de 160 mm (6.3 in). El volumen total del reactor fue de 1.5 L. El sistema contó con tres puntos de muestreo, dos de ellos permitieron tomar muestra de líquido (Puntos 3 y 4) y el otro de lodo y líquido (Punto 2). El afluente entraba por una tubería de 12.7 mm (1/2 in) la cual estaba acoplada a un tubo de 38.1 mm (1 ½ in) donde el líquido entraba en contacto con el lodo. El flujo de agua ascendía por la columna hasta el separador trifásico en donde sedimentaban los gránulos de lodo, se capturaba el gas y se dirigía el líquido a la salida del reactor. El sistema fue alimentado con un caudal promedio fue de 1.75 L/día.

Figura 5-1 Esquema reactor UASB.



Fuente: Universidad Antonio Nariño.

5.1.2 Metodología

Para la alimentación del reactor se utilizó un medidor multiparamétrico HI 98164 marca Hanna instruments, el cual realizó inyecciones de agua en al afluente mediante pulsos cada minuto. El ensayo se realizó cuatro veces en un mismo reactor, con el fin de tener certeza en el comportamiento hidráulico del sistema.

El parámetro de control fue el pH, este fue medido cada 5 segundos en el efluente de los diferentes puntos de muestreo (puntos 2, 3 y 4), ver Figura 5-1 Esquema reactor UASB.

5.1.3 Metodología de cálculo

Con el valor del pH se calculó la concentración de OH^- empleando la siguiente ecuación

$$[\text{OH}]^- = 10^{-14 + \text{pH}} \quad (5-1)$$

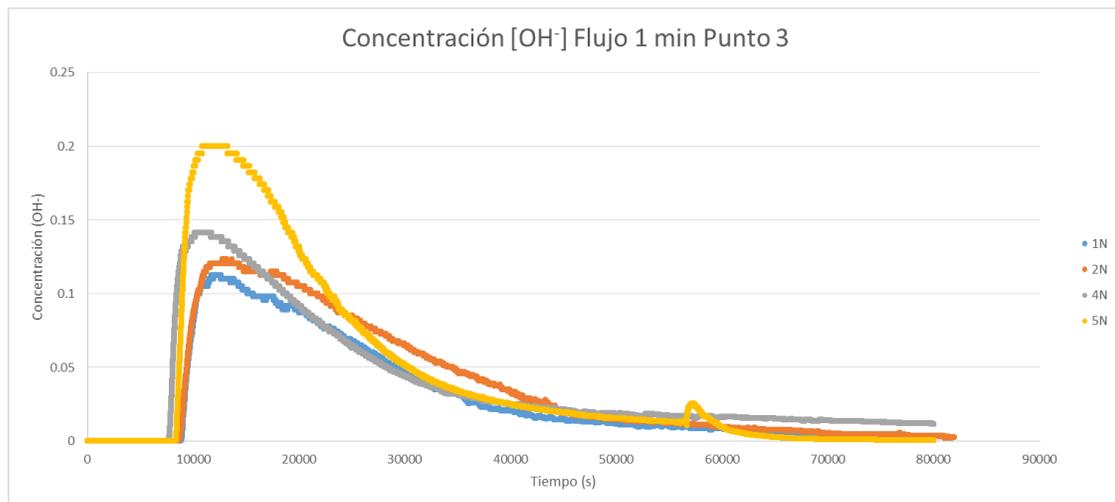
Se calculó el promedio de las concentraciones, teniendo en cuenta que los ensayos se realizaron cuatro veces, con este valor promedio se procede a calcular las funciones de distribución del tiempo $E(t)$ (ecuación (3.18)), las curvas de distribución del tiempo acumulado $F(t)$ (ecuación (3.19)), el tiempo de residencia medio (ecuación (3.20)), la varianza (ecuación (3.21)) y la asimetría (ecuación (3.22)). Finalmente, se aplicó el modelo matemático de Wolk – Resnick para establecer el tipo de flujo en cada punto de muestreo analizado.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Curvas de Distribución de la concentración

Como se mencionó con anterioridad, se realizaron cuatro ensayos, a manera de ejemplo, en la Gráfica 5-1 se muestran las curvas de concentración obtenidas para el punto de muestreo 3 para las cuatro repeticiones.

Gráfica 5-1 Curvas de distribución de concentración para el punto de muestreo 3.

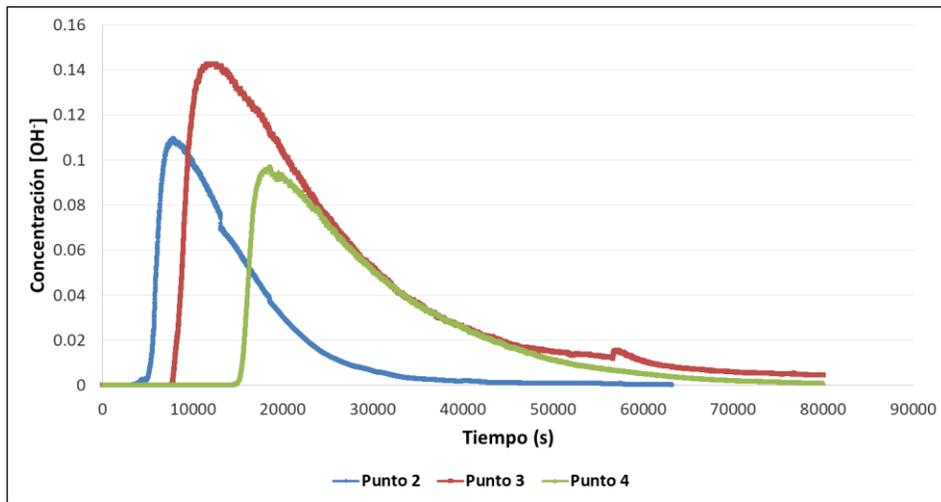


Fuente: Elaboración propia.

En la Gráfica 5-2, se muestran las curvas de distribución de concentraciones promedio obtenidas para los respectivos puntos de muestreo.

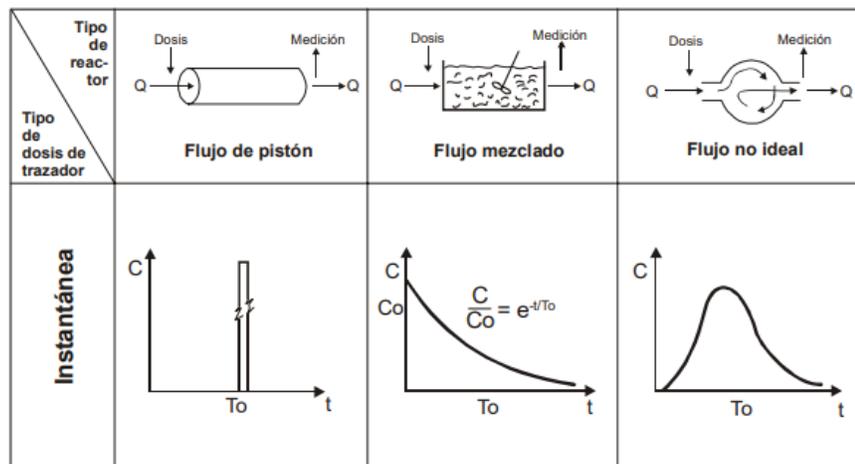
Para el punto 2, se observa la máxima concentración, correspondiente a 0.108 M, la cual se alcanzó a los 103 minutos del inicio del ensayo. Para el punto 3, se observó que la concentración pico se alcanzó a 137 minutos del inicio del ensayo.

Gráfica 5-2 Curvas de distribución de concentración promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 5-2 Comportamiento típico de las curvas de concentración de trazador en reactores alimentados mediante pulsos.



Tomado de: (Pérez J.M, 1992)

En la Gráfica 5-2 se observa un retardo en los tres puntos analizados, el cual se relaciona con el comportamiento de flujo pistón, por otro lado, las formas obtenidas muestran la tendencia del flujo a mezcla completa, teniendo en cuenta el alargamiento de las colas de las curvas, lo anterior se puede corroborar con la forma de las curvas típicas de concentración para alimentaciones con pulsos, ver Figura 5-2.

El porcentaje de recuperación de trazador para el punto 2 fue del 93%, para el punto 3 fue del 73% y para el punto 4 fue del 65%. En un estudio en donde se evaluó el comportamiento hidráulico de un reactor UASB utilizando como trazador LiCl, se recuperó el 60% del mismo (Gómez). Este comportamiento se asoció a la presencia del lodo, el cual no permite una distribución homogénea, provocando que no salga la totalidad del trazador.

5.2.2 Curvas de Distribución del tiempo

En la Gráfica 5-3 se muestran las curvas de distribución del tiempo obtenidas para los respectivos puntos de muestreo.

En las curvas de distribución de tiempo, es importante destacar como el tiempo entre que se aplica el trazador hasta que aparece en el efluente aumenta. Lo cual era de esperarse, debido a que la distancia que debe recorrer el trazador para salir del reactor aumenta.

A partir de la función de distribución del tiempo, es posible determinar el tiempo de residencia, la desviación estándar y la asimetría de las curvas. En la Tabla 5-1 se resumen los resultados obtenidos.

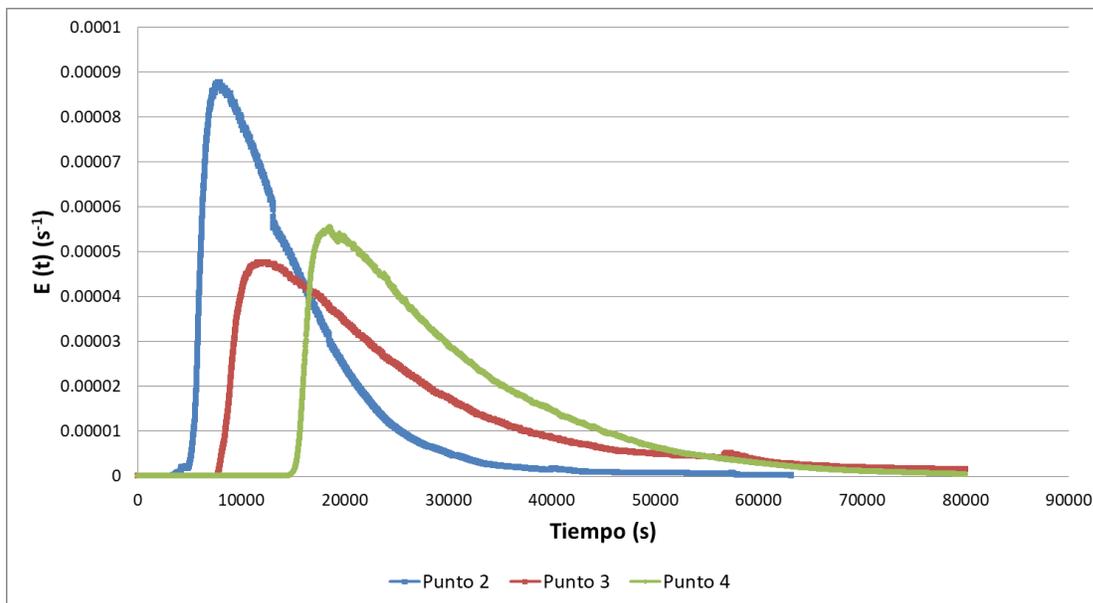
Tabla 5-1 Tiempo de retención medio, desviación estándar a asimetría calculados para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.

Punto Muestreo			2	3	4
Tiempo de residencia medio	t_m	s	14211	25368	29740
		h	3.95	7	8.3
Desviación estándar	σ	s	7683	14866	11698
		h	2.13	4.1	3.2
Asimetría	s	$s^{1/2}$	211	114	616
		$h^{1/2}$	0,06	0,03	0,17

Fuente: Elaboración propia.

El tiempo de retención medio hasta el punto 2 es de 3.95 horas, para el punto 3 es de 7 horas y para el punto 4 es de 8.3 horas. Así mismo, se estableció que la mayor dispersión se presenta para el punto 3, mientras que la mayor asimetría se presenta en el punto 2, cuya curva es más esbelta.

Gráfica 5-3 Curvas de distribución del tiempo promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.



Fuente: Elaboración propia.

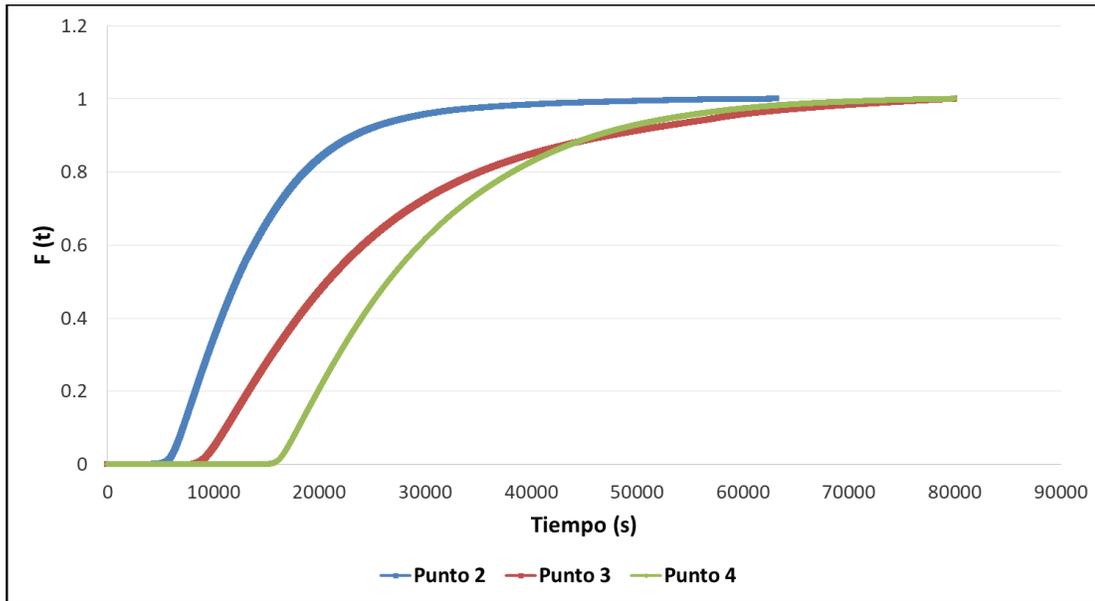
5.2.3 Curvas de distribución de tiempo acumuladas

A partir de estas curvas de distribución de tiempo acumuladas es posible determinar el porcentaje de trazador que sale del reactor en un determinado tiempo. En la Gráfica 5-3, se observa claramente la tendencia de las curvas a 1, por tanto, en un periodo largo de tiempo se eliminará el 100% del trazador.

En la Tabla 5-2, se resumen los tiempos de retención obtenidos tanto teóricamente como experimentalmente, teniendo en cuenta el volumen del reactor hasta el punto de muestreo. Para los puntos de muestreo 2 y 3 los TRH experimentales son levemente mayores a los teóricos, este resultado se explica por la presencia del manto de lodo, el cual modifica la

circulación del flujo y disminuye la velocidad del mismo. El TRH teórico para el volumen total del reactor (1.5 L) es de 21.9 horas (caudal de 1.75 L/día).

Gráfica 5-4 Curvas de distribución acumuladas promedio para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.



Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-2 Resumen TRH.

Flujo				1 min
Punto	Parámetro	Abreviatura	Unidad	Valor
Caudal			Q	L/día
				1.7520
2	Volumen hasta punto 2	∇	L	0.290
	Tiempo de residencia teórico	t ₀	h	3.97
	Tiempo de residencia experimental	t _m	h	3.95
3	Volumen hasta punto 3	∇	L	0.470
	Tiempo de residencia teórico	t ₀	h	6.45
	Tiempo de residencia experimental	t _m	h	7.00
4	Volumen hasta punto 4	∇	L	0.651
	Tiempo de residencia teórico	t ₀	h	8.92
	Tiempo de residencia experimental	t _m	h	8.30
Efluente	Volumen Total	∇	L	1.600
	Tiempo de residencia teórico	t ₀	h	21.92

Fuente: Elaboración propia.

5.2.4 Modelo matemático de Wolf- Resnick

Este modelo se aplicó en cada punto con el fin de establecer el tipo de flujo (pistón o mezcla completa), ver Tabla 5-3 y Gráfica 5-5.

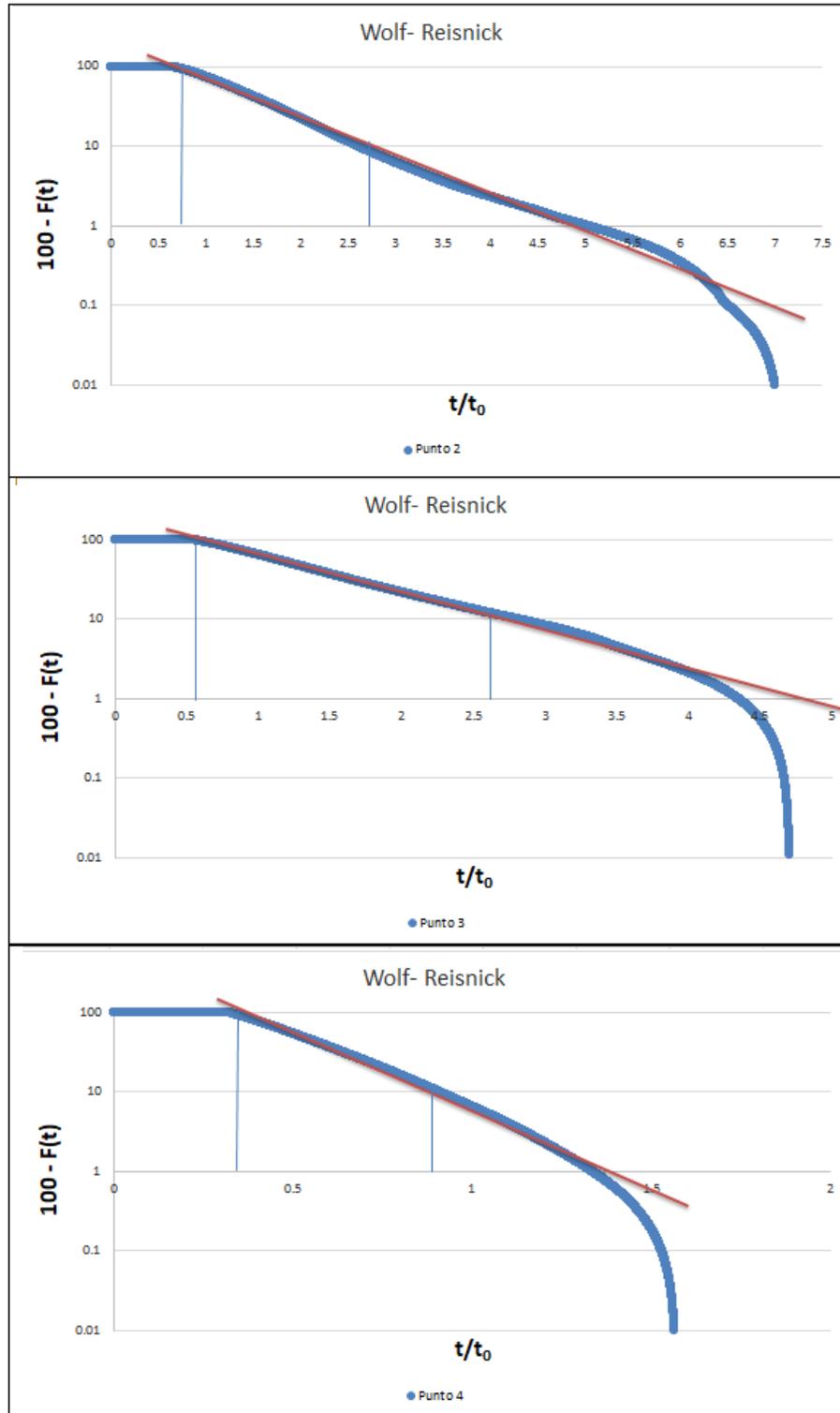
Tabla 5-3 Resultados obtenidos con el modelo Wolf- Resnick para los puntos de muestreo 2, 3 y 4.

Punto	2	3	4
t/t0	2.75	2.6	0.85
$\Theta=ti/to$	0.75	0.55	0.4
tan a	0.5000	0.4878	2.2222
Flujo pistón (%)	46.30	38.15	67.14
Flujo mezclado (%)	53.7	61.9	32.9

Fuente: Elaboración propia.

Según los resultados presentados en la Tabla 5-3, en los puntos de muestreo 2 y 3 predomina el flujo a mezcla completa, con un 53.7 % y un 61.9% respectivamente. Por otro lado, en el punto 4, domina el flujo tipo pistón con un 67.1%.

Gráfica 5-5 Evaluación modelo de Wolf – Resnick para los puntos 2, 3 y 4.



Fuente: Elaboración propia.

5.3 Conclusiones

Se obtuvieron los TRH teóricos y experimentales inyectando NaOH como trazador con un caudal de 1.75 L/día, encontrando que hasta el punto 2 el tiempo de retención experimental fue de 3.95 horas, valor muy cercano al tiempo de residencia teórico calculado. Para el punto 3 el tiempo de residencia experimental fue de 7 horas, 9% más del tiempo de residencia teórico calculado. Por último, para el punto 4 es el tiempo de residencia experimental fue de 8.3 horas, 7% menor al tiempo de residencia teórico. Para esta condición el TRH teórico para el volumen total del reactor (1.6 L) es de 21.9 horas.

A partir de las curvas de distribución de tiempo $E(t)$, se estableció que la mayor dispersión se presenta para el punto 3, cuya curva achatada y el decrecimiento de la misma es más suave en comparación con la obtenida para los puntos 2 y 4. La mayor asimetría se presenta en el punto 2, cuya curva es más esbelta, decreciendo rápidamente. Por otro lado, en estas curvas, se aprecia claramente como aumenta, punto a punto, el tiempo en el que aparece por primera vez es trazador en los efluentes estudiados.

Aplicando el modelo de Wolf- Resnick, se estableció que los dos primeros puntos de muestreo, tienden a comportarse como mezcla completa, si se tiene en cuenta la configuración del sistema, en donde, en el punto dos hay presencia de lodo, los resultados tendrían sentido, ya que en esa zona el flujo tiende a tomar diferentes caminos, generándose la mezcla. En el punto 3, pareciera que aún hay efecto de la mezcla generada en la zona de lodos. Caso contrario, ocurre con el punto 4, en donde predomina el flujo a pistón, este punto ya está suficientemente alejado de la zona de mezcla y el flujo de desplaza uniformemente.

6. Remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) a escala de laboratorio

En este capítulo se muestra la evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en el agua residual sintética en un reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente (UASB) a escala de laboratorio. Para lograr dicho objetivo se construyó el reactor, cuyo volumen fue de 1.5 litros. Se utilizó como inóculo, el lodo granular seleccionado con base en los resultados obtenidos en los ensayos de actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia (Capítulo 4). Se hizo el arranque del reactor con una carga orgánica de 0.4 g DQO/ L*día, y a continuación se inició la operación del reactor con 6 concentraciones de azitromicina de 1, 10, 20, 40, 60 y 80 mg/L. La carga orgánica se incrementó 6 veces de 0.53 g DQO/L*día hasta 6.66 g DQO/L*día. Finalmente se realizó un segundo arranque y se operó con concentraciones de azitromicina entre 0.5 y 31 mg/L manteniendo la carga orgánica de 0.95 g DQO/ L*día. La diferencia entre la carga orgánica utilizada durante el primer y segundo arranque, estuvo relacionada con la metodología utilizada para extraer el antibiótico de las pastillas de uso comercial.

6.1 Materiales y Métodos

6.1.1 Reactor UASB

Se construyó un reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente (UASB) con elementos de PVC y polietileno (Valderrama, 2004), (Díaz-Báez & Valderrama-Rincón, 2017), ver Figura 5-1 . La altura de la columna fue de 610 mm (24 in) y la del separador trifásico (gas-líquido-sólidos) fue de 160 mm (6.3 in). El volumen total del reactor fue de 1.5 L. El sistema contó con tres puntos de muestreo, dos de ellos permitieron tomar muestra de líquido (Puntos 3 y 4) y el otro de lodo y líquido (Punto 2). El afluente entraba por una tubería de 12.7 mm (1/2 in) la cual estaba acoplada a un tubo de 38.1 mm (1 ½ in) donde el líquido entraba en contacto con el lodo. El flujo de agua ascendía por la columna hasta el separador trifásico en donde sedimentaban los gránulos de lodo, se capturaba el gas y se dirigía el líquido a la salida del reactor. El sistema fue alimentado con un caudal promedio fue de 1.75 L/día

La zona del manto de lodos se mantuvo a 37°C por medio de un sistema de control de temperatura compuesto por un cable de resistencia y una sonda de temperatura dentro del reactor. El flujo ascendía por la columna hasta el separador trifásico en donde sedimentaban los gránulos de lodo, se capturaba el gas y se dirigía el líquido a la salida del reactor. Como se mencionó anteriormente, el sistema era alimentado por medio de una bomba peristáltica, diseñada en la Universidad Antonio Nariño, cuyo caudal promedio fue de 0.38 L/día. La producción de gas se midió por desplazamiento de una solución de NaOH 1N.

6.1.2 Sustrato

Como sustrato se preparó agua residual sintética (Díaz-Báez, 1985), utilizando la mitad de las concentraciones de los compuestos mostrados en la Tabla 4-2, eliminando el ácido glutámico y utilizando una concentración de glucosa de 975 mg/L. La DQO total del agua residual sintética fue de 1280 mg/L. El agua residual fue pasteurizada en baño de maría

antes de ser alimentado el reactor, dejando el sustrato durante una hora a una temperatura de 70°C.

6.1.3 Inóculo

Considerando que el lodo granular presentó un comportamiento más estable en los ensayos de actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia, se decide usar como inóculo este lodo, con 36.500 mg/L de sólidos suspendidos volátiles (SSV).

6.1.4 Antibiótico

Se trabajó con pastillas comerciales de azitromicina de 500 mg marca Genfar®. Para el primer arranque, se preparó una solución de 4000 mg/L del antibiótico, triturando cuatro pastillas que fueron disueltas en 500 ml de buffer de fosfatos ajustando el pH a 7.5 (Kumar et al., 2013). Con el fin de extraer al máximo el antibiótico se realizó una extracción con etanol, obteniéndose una concentración de 2000 mg/L, a partir de la cual se tomaron los volúmenes requeridos para obtener las concentraciones de trabajo. Posteriormente, se determinó analíticamente la concentración real de antibiótico, la cual fue de 1780 mg/L. Sin embargo, se encontró que esta solución contenía una alta concentración de materia orgánica, por la presencia de los excipientes de la pastilla, que en caso de la azitromicina correspondían a celulosa microcristalina, almidón de maíz pregelatinizado, glicolato sódico de almidón, sílice anhidra coloidal, lauril sulfato de sodio y estearato de magnesio (EMC, 2018) .

Por esta razón, en el segundo arranque, para evaluar la remoción del medicamento, se mantuvo una carga orgánica única. Para garantizar esto, se trituraron cuatro pastillas de 500 mg cada una y se disolvieron en 10 ml de etanol, se completó a un litro con el buffer de fosfatos ajustando el pH a 7.5. Analíticamente se estableció que en promedio la concentración de la solución madre era de 680 mg/L, por tanto, las concentraciones aplicadas al reactor fueron de 0.5, 3.3, 18 y 31 mg/L.

Los métodos analíticos utilizados para medir los parámetros de control se describieron en el capítulo 4.1.6.

6.1.5 Arranque del reactor

El reactor fue inoculado con 300 mL de lodo granular anaerobio, correspondiente al 20% del volumen del reactor, cuyo contenido de sólidos suspendidos volátiles era de 36500 mg/L, el volumen restante del reactor se completó con agua residual sintética sin azitromicina, obteniéndose una concentración final de 7300 mg/L de SSV. Luego de lo cual fue sellado y se activó el sistema de control de temperatura a 37°C.

Durante la etapa de arranque el reactor se alimentó con agua residual sintética manteniendo una carga orgánica volumétrica (COV) de 0.40 g DQO/L*día y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 3.2 días, esto con el fin de proporcionar las condiciones adecuadas para la adaptación de los microorganismos antes de incorporar el antibiótico, ver Tabla 6-1.

6.1.6 Operación del reactor con azitromicina variando la carga orgánica

Una vez se alcanzó una remoción de DQO_r del 89%, se dio inicio a la operación del reactor evaluando el efecto de incorporar azitromicina en concentraciones de 1, 10, 20, 40, 60 y 80 mg/L. Se realizaron aumentos de carga cada 8 días, aproximadamente. En la Tabla 6-1 se resumen las condiciones de operación del reactor UASB.

Tabla 6-1 Resumen condiciones de operación reactor UASB durante la operación variando la carga orgánica.

<i>Fase</i>	<i>Día</i>	<i>Azitromicina (mg/L)</i>	<i>COV (gDQO/L*día)</i>	<i>DQO_{Total} afluyente (mg/L)</i>	<i>DQO_r afluyente (mg/L)</i>
<i>Pre arranque</i>	<i>1 - 29</i>	-	<i>0,55</i>	<i>2460</i>	<i>2287</i>
<i>Primer arranque</i>	<i>32-43</i>	-	<i>0,40</i>	<i>1280</i>	<i>1200</i>

<i>Fase</i>	<i>Día</i>	<i>Azitromicina (mg/L)</i>	<i>COV (gDQO/L*día)</i>	<i>DQO_{Total} afluente (mg/L)</i>	<i>DQO_f afluente (mg/L)</i>
<i>Operación</i>	46-50	1	0,53	1760	1707
	53-64	10	1,01	4240	3920
	69-74	20	3,19	8800	8800
	76-83	40	3,96	17200	17200
	85-90	60	4.48	20200	17000
	92-99	80	6,66	21800	20000

Fuente: Elaboración propia.

Se realizaron 6 aumentos en la concentración de azitromicina, lo cual dio lugar a 6 aumentos de carga, dado que la DQO aumentaba progresivamente a medida que se aumentaron las concentraciones del medicamento. Para la concentración de azitromicina de 1 mg/L se obtuvo una DQO en el afluente de 1760 mg/L y con la máxima concentración analizada, 80 mg/L, se alcanzó una DQO afluente de 21800 mg/L.

Con el fin de mantener el reactor operado correctamente se adicionó NaHCO₃ en concentraciones que variaron entre 500 a 3500 mg/L, dependiendo del pH del efluente. El NaHCO₃ se agregó directamente sobre el agua residual sintética.

6.1.7 Operación del reactor con azitromicina manteniendo constante la carga orgánica

Después de operar el reactor variando la carga orgánica se procedió a estabilizar el sistema disminuyendo paulatinamente la DQO, proceso que se realizó durante 66 días, a continuación, se realizó un segundo arranque manteniendo una DQO afluente promedio

de 1170 mg O₂/L. Una vez estabilizado el reactor éste se operó manteniendo una única carga orgánica de 0.95 g DQO/ L*día en promedio.

6.1.8 Muestreo y parámetros de control

Los parámetros fisicoquímicos de control fueron DQO soluble y total, pH, alcalinidad, ácidos grasos volátiles y la producción de metano. El comportamiento del reactor se evaluó 3 veces por semana, tomando muestras de 100 mL del afluente y del efluente para medir los parámetros de control. El reactor se operó durante 99 días, bajo la condición de COV variable y se operó durante 30 días bajo la condición de COV constante.

La DQO_{total}, DQO_f, pH y alcalinidad se midieron siguiendo las recomendaciones de (APHA, 2017). Los ácidos grasos volátiles (AGV) se midieron por titulación según lo establecido por (Díaz - Báez et al., 2002) La producción de metano se midió por desplazamiento de una solución de NaOH 1N (Vidal & Diez, 2005) con la misma frecuencia anteriormente mencionada durante la etapa de arranque.

Las concentraciones del medicamento utilizadas en la segunda fase se midieron con dos técnicas diferentes. La primera técnica, detección de azitromicina por espectrofotometría, se utilizó teniendo en cuenta la facilidad y la rapidez para obtener los resultados y se llevó a cabo en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia, siguiendo la metodología propuesta por Kumar et al (2013). Para realizar la determinación de la concentración del antibiótico se tomaron 5 ml de la muestra y se completó a 10 ml con ácido sulfúrico 13.5 M, a continuación, usando baño de maría se calentó la dilución a 50 °C durante 30 minutos con el fin de obtener una coloración amarilla, finalmente, se mide la absorbancia de la dilución a 482 nm usando el espectrofotómetro.

La segunda técnica utilizada fue cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplado a espectrometría de masas de alta resolución (LC MS ORBITRAP) (Hernández et al., 2015), en este caso las muestras fueron analizadas por el Instituto de Ciencia y Tecnología Alimentaria (INTAL), en Medellín.

6.1.9 Comparación de las dos metodologías empleadas para establecer la eficiencia de remoción de azitromicina

Para comparar las dos metodologías empleadas en establecer la eficiencia de remoción de azitromicina (HPLC y colorimétrico), se estudió la correlación y su concordancia. Para poder realizar dicho análisis, lo primero que se debe establecer, si los datos siguen una distribución normal, para esto se aplicó la prueba estadística de Kolmogorov- Smirnov, esta prueba permite confirmar o rechazar la hipótesis nula de que los datos sigue una distribución normal, se confirma que la distribución es normal cuando el valor de p es mayor 0.15. En este caso, ambos métodos se ajustan a la distribución normal ($p > 0.15$).

Si los datos se ajustan a una distribución normal, es posible aplicar pruebas estadísticas paramétricas, en este caso se utilizó el coeficiente de correlación de Pearson, si el coeficiente está próximo a uno, es indicativo de una fuerte asociación lineal positiva, si el coeficiente está próximo a -1, es indicativo de una fuerte asociación lineal negativa. Cuando el coeficiente es próximo a cero no hay una asociación lineal.

Para analizar la concordancia se utiliza el método gráfico Bland – Altman, este método cuantifica la diferencia media entre las dos metodologías y establece un rango de confianza, en donde se espera que incluya el 95% de las diferencias entre una técnica y otra. El gráfico de Bland – Altman representa en el eje Y las diferencias entre valores pareados de las dos metodologías a comparar. En el eje X, se representa el respectivo valor de la media de ambas metodologías (Martínez Curbelo et al., 2016). Para establecer los límites de concordancia del 95%, se aplican las siguientes ecuaciones:

$$Lim\ Sup = (A - B) + 1.96 \sigma \quad (6-1)$$

$$im\ Inf = (A - B) - 1.96 \sigma \quad (6-2)$$

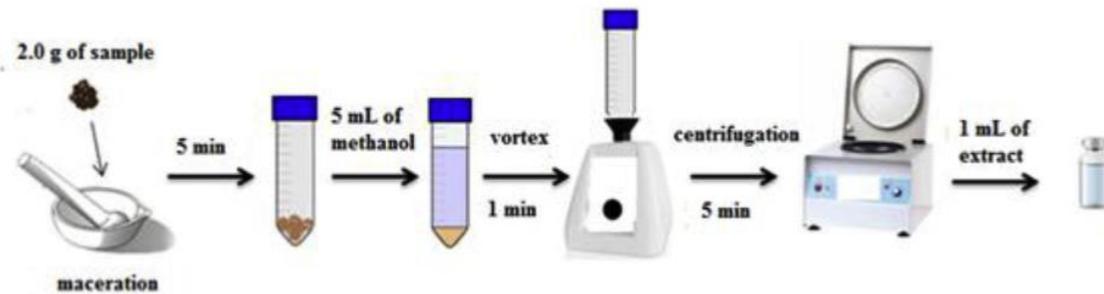
En donde A y B son los valores de los métodos a comparar y σ es la desviación estándar.

Este método gráfico establece que un rango alto entre ambos límites de concordancia implica una baja precisión de uno o ambos métodos. Si ambos métodos obtienen de media valores similares, entonces la diferencia media se situará en cero o próxima a cero. Si se encuentran lejos de este valor, significa que los dos métodos producen resultados diferentes (Cardemil, 2017).

6.1.10 Identificación de las posibles rutas de degradación

Para determinar los mecanismos que llevaron a la remoción del antibiótico, se recomienda como primera medida analizar el lodo, estableciendo las condiciones iniciales del mismo. Es decir, conociendo si este contiene el medicamento en estudio. Después de operar el reactor se debe volver a analizar el lodo, para así establecer si el medicamento se fijó a la matriz de microorganismos o si predominó biodegradación como ruta de remoción. En la presente investigación se realizó este proceso de análisis sobre el lodo. Para esto, se tomó una muestra inicial del lodo y una después de la operación del reactor, las muestras fueron secadas en estufa y trituradas en mortero, los sedimentos fueron disueltos en 5 ml de etanol, se llevaron a vortex por 5 minutos y finalmente se centrifugaron, ver Figura 6-1, los extractos fueron analizados mediante HPLC.

Figura 6-1 Metodología empleada para la extracción de azitromicina del lodo granular utilizado en el reactor UASB.



Tomado de: (Cerqueira et al., 2018)

Como una primera aproximación para identificar las posibles rutas de remoción de azitromicina se realizó un balance de masa. Se calculó la cantidad de medicamento que fue biodegradado (M_{bio}), restando de la masa total de azitromicina en el afluente ($M_{afluente}$), la masa total en efluente ($M_{efluente}$) y la masa de azitromicina adsorbida por el lodo granular (M_{lodo} , inicial y final), el balance de masa se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$M_{bio} = M_{afluente} + M_{olodo} - M_{efluente} - M_{flodo} \quad (6-3)$$

La masa total del antibiótico en el afluente se calcula multiplicando cada concentración adicionada al reactor por el volumen del sustrato (2L), luego estos valores se suman. Para calcular la masa del efluente se tiene en cuenta es el volumen tratado por el sistema. Para las masas de azitromicina presentes en el lodo, se multiplican las respectivas concentraciones por el volumen de extracción (5 ml).

6.2 Resultados y Análisis

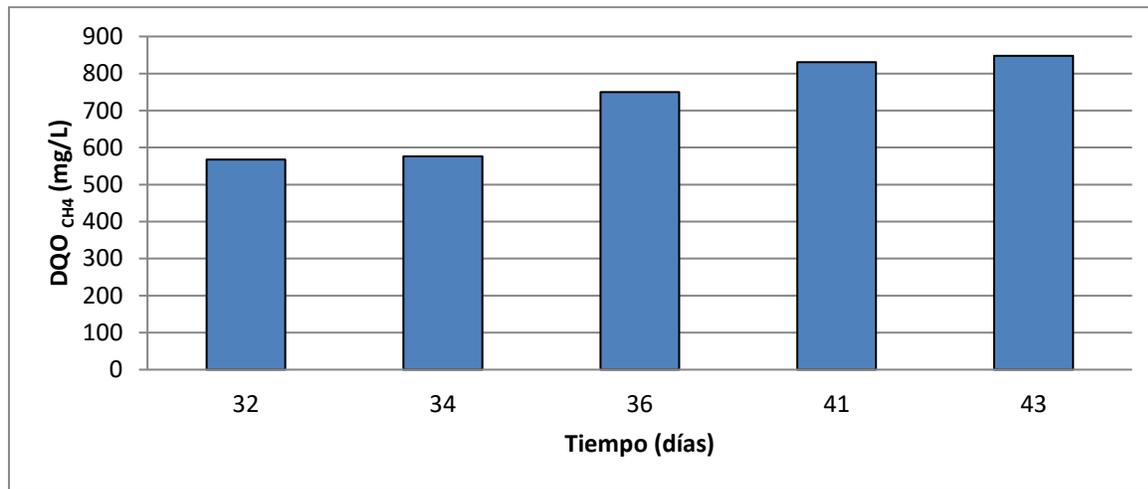
6.2.1 Primer arranque del reactor

El pH osciló entre 6.49 y 7.70. En la literatura se menciona que el intervalo óptimo de pH para la operación de un reactor anaerobio está entre 6.8 y 7.5 (Férnadez - Polanco & Seghezzo, 2015), pero el proceso se puede llevar a cabo adecuadamente en un intervalo más amplio, entre 6.0 y 8.0, como ocurrió en este caso.

La alcalinidad varió entre los 136 y los 260 mg/L de CaCO_3 , los resultados fueron bajos comparados con las recomendaciones encontradas en la literatura, en donde se establece una alcalinidad de 1000 mg/L de CaCO_3 para que el reactor tenga suficiente capacidad tampón (Férnadez - Polanco & Seghezzo, 2015). Sin embargo, bajo las circunstancias de operación, el reactor fue estable y alcanzó una remoción de $\text{DQO}_{\text{Total}}$ del 70% y de DQO_f de 89% después de 11 días de operación.

En la Gráfica 6-1, se muestra la producción de metano en términos de DQO, la cual aumentó durante esta fase, pasando de 568 a 848 mg/L DQO_{CH_4} , comportamiento que es de esperar al aumentar la remoción de DQO.

Gráfica 6-1 Producción de metano por día durante el primer arranque del reactor UASB.



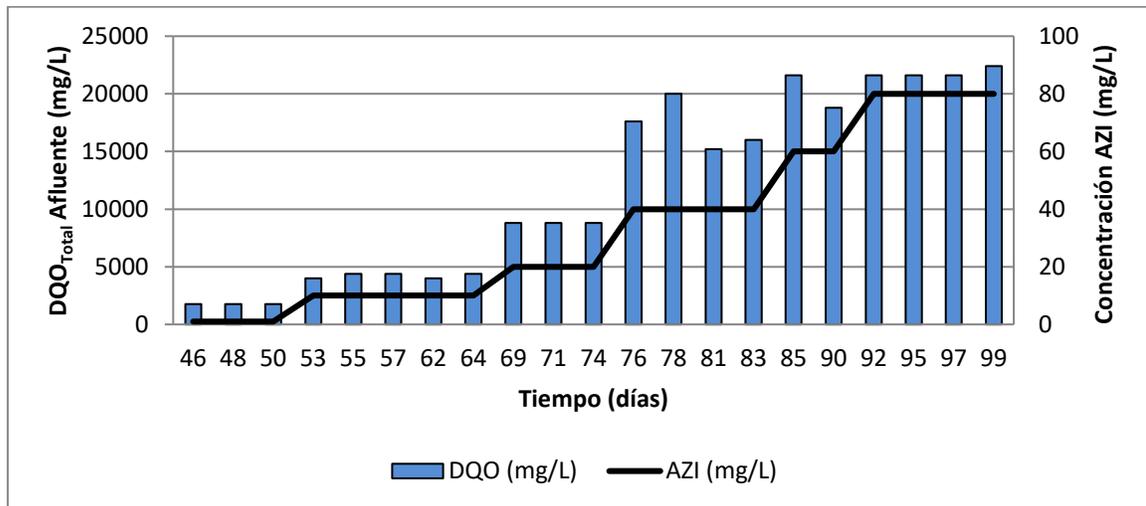
Fuente: Elaboración propia.

6.2.1.1 Comportamiento del reactor operado con carga orgánica variable con azitromicina

En la Gráfica 6-2 se observa el aumento en la DQO, el cual está relacionado con los excipientes que acompañan el medicamento, como lo son: celulosa microcristalina, almidón de maíz y glicolato sódico de almidón tipo A, entre otros (EMC, 2018). Generalmente, los efluentes de la industria farmacéutica se caracterizan por su alta concentración de materia orgánica, y su alta concentración de antibióticos (Chelliapan et al., 2006). Estos autores, evaluaron el desempeño de un reactor UASB tratando las aguas de una industria farmacéutica con un alto contenido de antibióticos del grupo de los macrólidos, y variaciones de carga orgánica de 0.43 a 3.73 kg DQO/m³. días similares a las utilizadas en este trabajo. De forma similar Zhou et al (2006), reportan la biodegradabilidad de ampicilina con una DQO equivalente a 16240 mg/L, valor menor al utilizado en este trabajo (DQO = 20000 mg/L), Tabla 6-1.

Aprovechando el aumento de la DQO debido a los excipientes que acompañan el antibiótico y considerando las altas cargas de los afluentes de las industrias farmacéuticas, en la presente investigación se simula un agua residual cuya máxima DQO es de 21800 mg/L con una concentración de 80 mg/L de azitromicina, a la cual se le realizan diluciones con el fin de obtener las cargas de trabajo que se muestran en la Tabla 6-1.

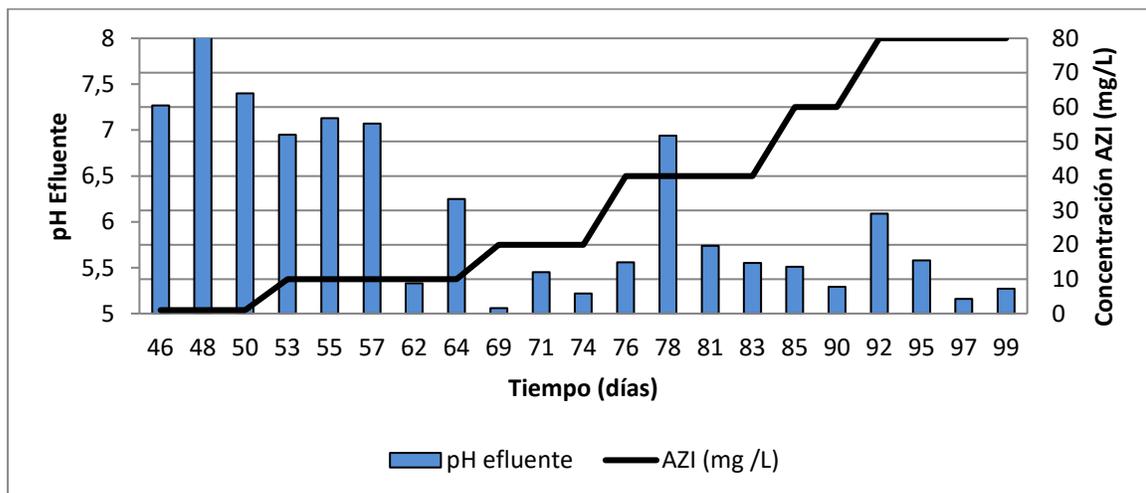
Gráfica 6-2 DQO Afluyente durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

La tendencia del pH fue a bajar conforme se aumentaron las cargas de trabajo, pasando de valores por debajo de 8.0 para la carga de 0,53 g DQO/L*día, hasta llegar a valores cercanos a 5.1 para la carga de 6,66 g DQO/L*día, evidenciándose una acidificación del reactor, ver Gráfica 6-3.

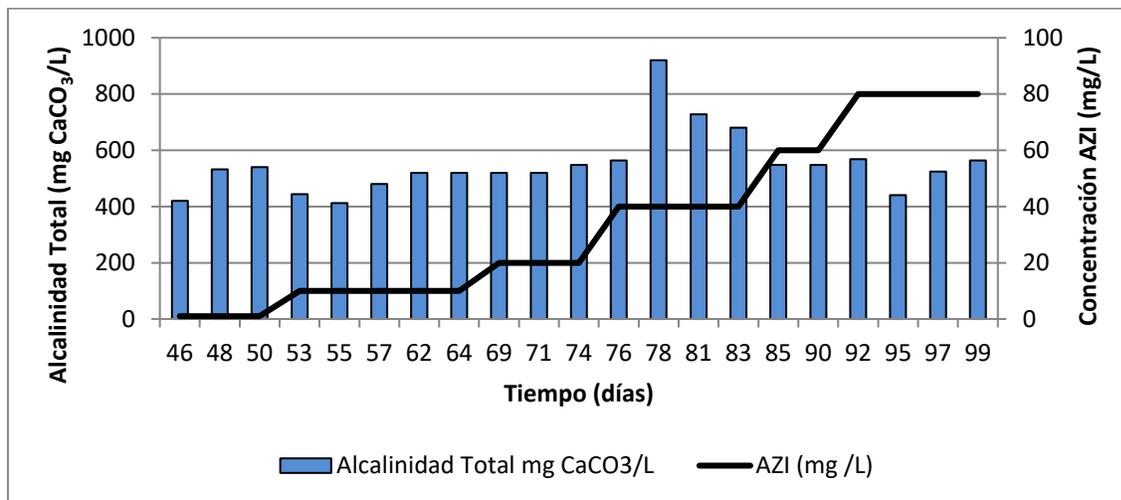
Gráfica 6-3 Variación de pH con la concentración de AZI durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

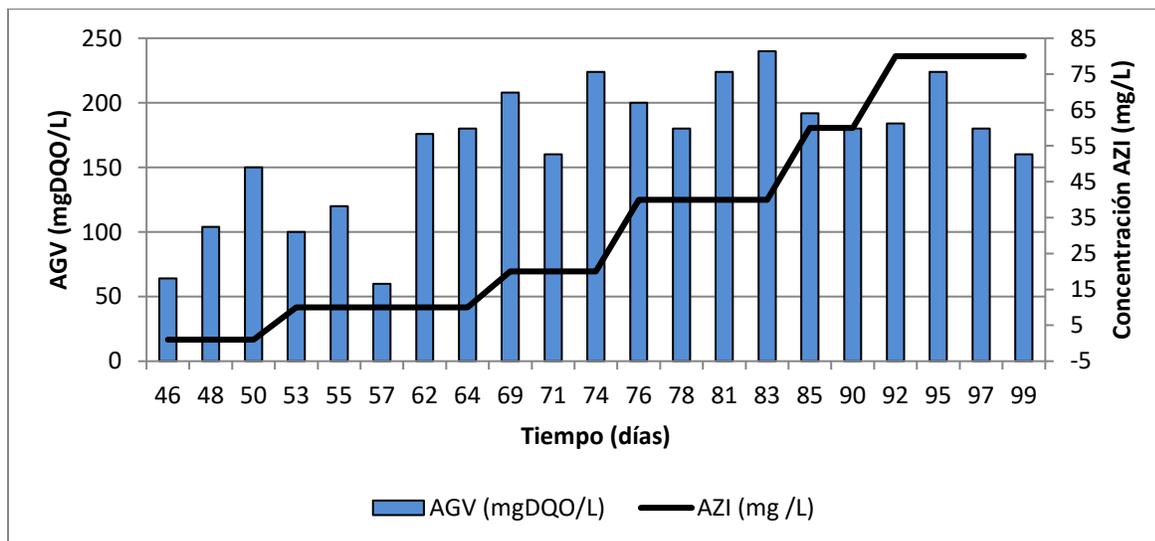
El promedio de la alcalinidad a lo largo del estudio fue de 550 mg/L de CaCO₃, de nuevo el parámetro se encontró por debajo de lo esperado, aun así el reactor operó bastante bien, y eso se evidencia por las eficiencias de remoción de DQO alcanzadas, ver Gráfica 6-4.

Gráfica 6-4 Variación de la alcalinidad con la concentración de AZI durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

Gráfica 6-5 Variación de la AGV con la concentración de AZI durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

Para bajas concentraciones del antibiótico se obtuvieron bajas concentraciones de AGV, y éstas fueron aumentando a medida que se aumentó la carga. Analizando conjuntamente los AGV y el pH, en las Gráfica 6-3 y Gráfica 6-5 se puede observar que los perfiles de los dos parámetros se comportan como es esperado, ya que para valores bajos de AGV se registraron valores altos de pH, inversamente, a medida que los AGV aumentaron disminuyó el pH. El aumento de los AGV explica la acidificación del reactor en la etapa final de la investigación.

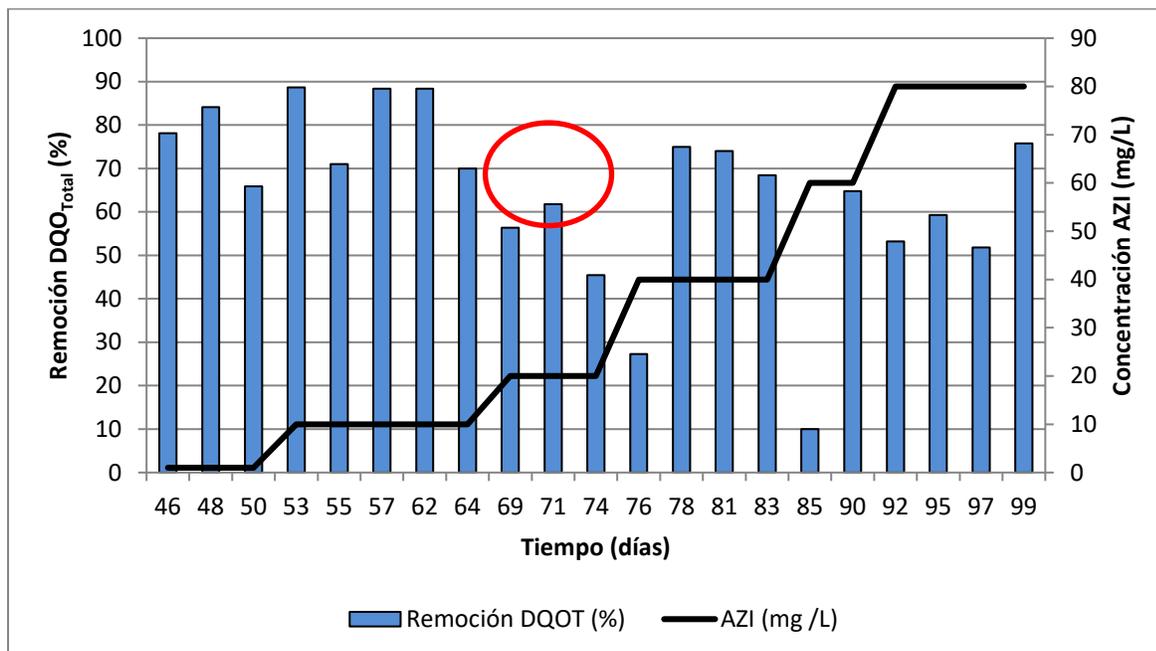
Observando el comportamiento de la remoción de DQO, Gráfica 6-6, se destaca que para la mayoría de las concentraciones estudiadas, la máxima remoción se obtiene al inicio del aumento de carga y ésta disminuye con el tiempo. El caso en donde se evidencia con más claridad este comportamiento es para la carga de 3,19 g DQO/L*día, correspondiente a la concentración de azitromicina de 20 mg/L, en donde la máxima eficiencia de remoción de DQO es del 78% y disminuye hasta el 45% a los 5 días del aumento de carga. En el estudio realizado por Chelliapan et al (2006), en donde evaluaron el comportamiento de un reactor UASB tratando agua residual de una industria farmacéutica, la cual contenía tilosina y avilamicin, antibióticos pertenecientes a la familia de los macrólidos, observaron que la remoción de DQO disminuyó gradualmente hasta el 45% para una carga de 2,48 kg DQO/m³*día. Es importante resaltar que este comportamiento no se cumplió para la concentración de 60 mg/L de azitromicina, sin embargo, se debe tener en cuenta que fue la concentración que se estudió por menos tiempo.

También se puede observar que la eficiencia de remoción de DQO tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración del medicamento, lo cual muestra una afectación en la comunidad microbiana del lodo granular, ver Gráfica 6-6.

Es importante señalar el buen comportamiento del lodo granular ante las altas cargas orgánicas tratadas, ya que al final del estudio se operó el reactor con una carga de 6.66 gDQO/L*día y éste tuvo la capacidad de seguir removiendo DQO. Según lo reportado por Liu et al. (2009) el lodo granular presenta grandes ventajas respecto al floculento debido a la configuración de su estructura, su densidad, y porosidad, entre otros. El estudio resalta la importancia de las sustancias poliméricas extracelulares, las cuales forman una red tipo

gel que embebe los microorganismos en una biopelícula, siendo capaz de protegerlos de condiciones nocivas del entorno.

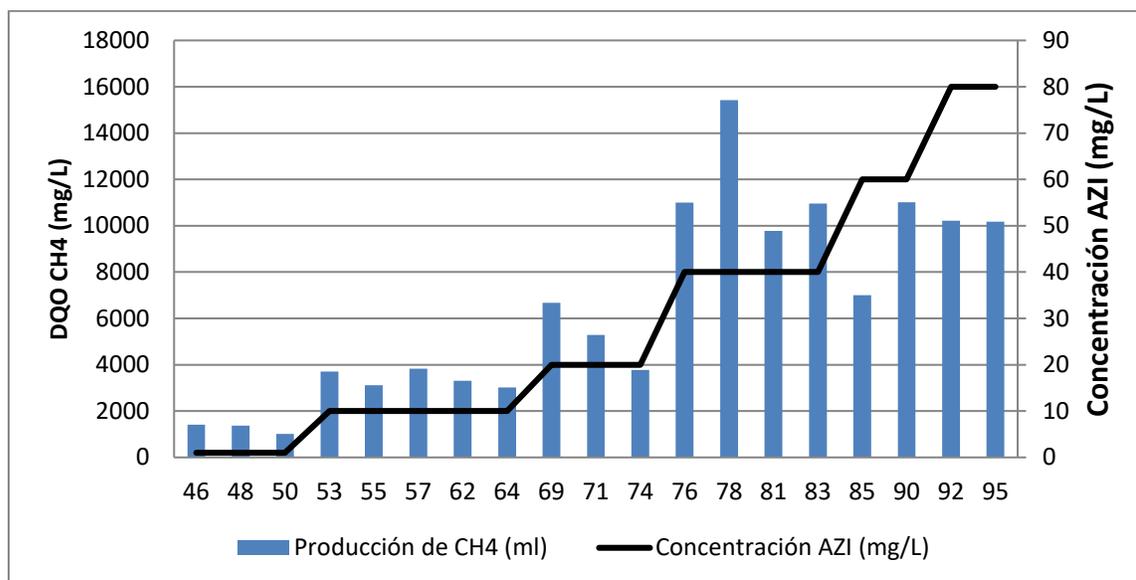
Gráfica 6-6 Variación de la remoción de DQO_{total} con la concentración de AZI durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

En la Gráfica 6-7 se presenta la producción de metano en términos de DQO, en donde se observa que la producción de metano aumenta a medida que se incrementa la concentración de DQO en el afluente. Se observa que a partir de la concentración de 40 mg/L de azitromicina, la producción de metano tiende a estabilizarse en 10000 mg/L DQO_{CH_4} en promedio.

Gráfica 6-7 Producción de metano durante operación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

6.2.1.2 Remoción de azitromicina bajo condiciones variables de carga orgánica

Como se mencionó anteriormente, la medición de la concentración de azitromicina se determinó mediante dos técnicas, una espectrofotométrica y la otra por HPLC. Como se observa en la Gráfica 6-8, la eficiencia de remoción de azitromicina cuantificada mediante las dos metodologías es similar. La mayor diferencia se encontró para la concentración de 60 mg/L, con la cual se observó una diferencia de 22%. Basados en estos resultados se pudo establecer que el método espectrofotométrico es una herramienta rápida y confiable para determinar la presencia de azitromicina.

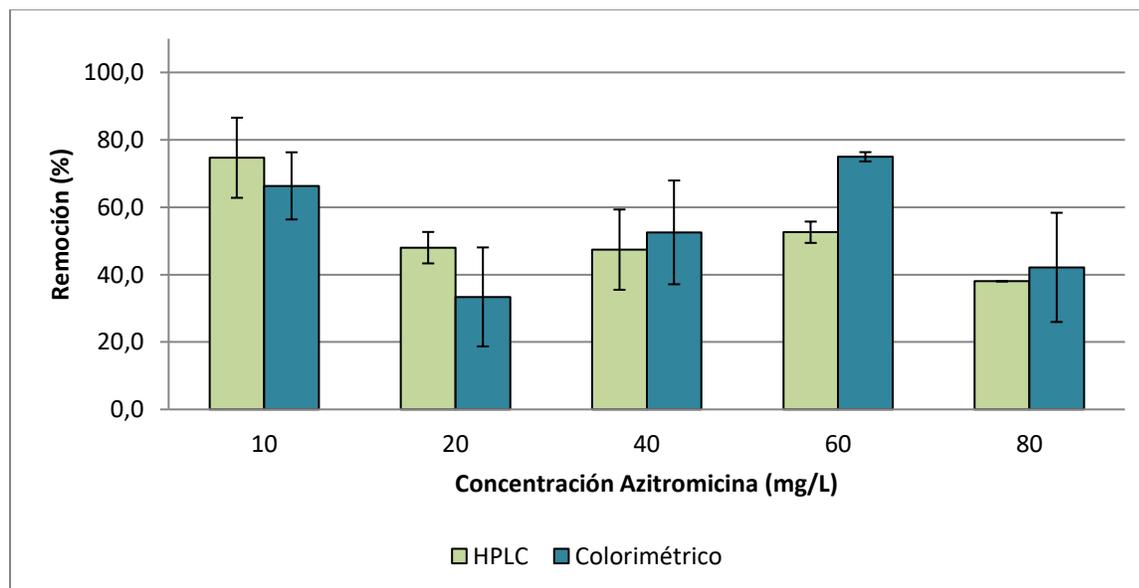
Como se mencionó anteriormente, en la Gráfica 6-8 también se puede apreciar que el porcentaje de remoción del medicamento tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración de azitromicina. La máxima remoción estuvo alrededor del 75% para la concentración de 10 mg/L, mientras que la remoción para la máxima concentración (80 mg/L) no supera el 40%. Al comparar los resultados con los reportados en la literatura, se puede decir que la remoción fue bastante eficiente. En el trabajo realizado por G.C Ghosh

et al (2016) donde evalúan los resultados de remoción de 12 antibióticos en diferentes plantas de tratamiento con sistemas biológicos anaerobios – anóxicos en Japón y China, reportan una remoción para la azitromicina inferior al 10%. Igualmente, en el estudio realizado por Gobel et al (2007), en donde se evalúa la remoción de varios antibióticos en una planta de tratamiento de agua residual en Altenrhein –Suiza con un reactor anaerobio de lecho fijo, la remoción de azitromicina no superó el 30% para concentraciones entre 90 y 380 ng/L.

Por otro lado, es importante señalar que el comportamiento en la remoción del antibiótico es similar a la de la remoción de DQO, lo cual confirma la afectación de la biomasa debido a la presencia del antibiótico.

En general, se observó que al iniciar el aumento de carga la remoción del antibiótico es mayor, y posteriormente disminuye. En la Gráfica 6-9 se muestra la eficiencia de remoción para la concentración de 10 mg/L, en donde se aprecia claramente esta tendencia.

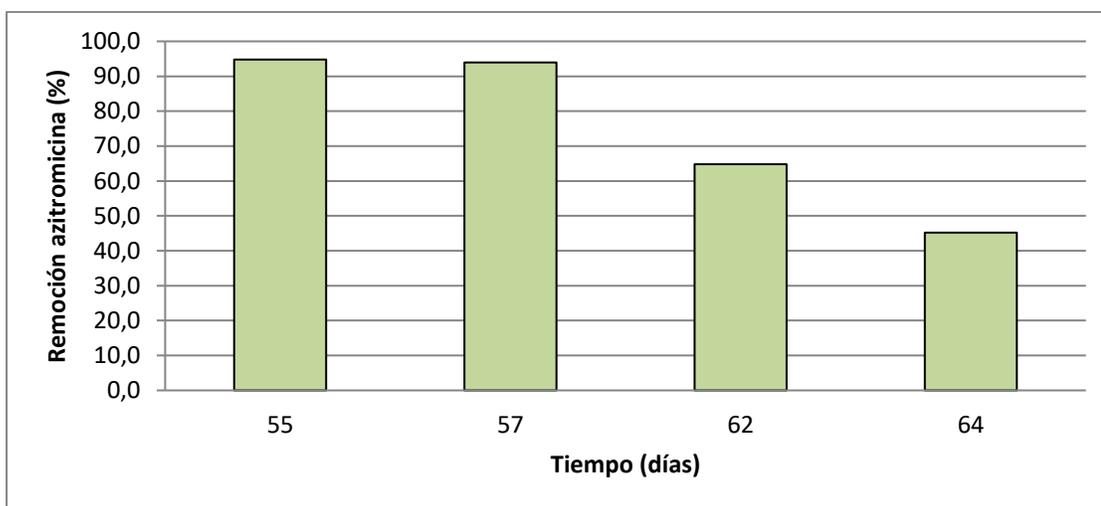
Gráfica 6-8 Eficiencia de remoción de AZI por espectrofotometría y HPLC durante operación con COV variable con sus respectivas barras de error estándar.



Fuente: Elaboración propia.

Este comportamiento también fue señalado por Liu et al (2018) cuando evaluaron la respuesta de un lodo granular y uno floculento en un reactor secuencial anaerobio ante la presencia de azitromicina. Al realizar el balance de masa de la azitromicina, los autores señalan que en las primeras etapas la remoción es alta, aproximadamente del 80 %, y al final del ensayo la remoción es inferior al 10%.

Gráfica 6-9 Eficiencia de remoción de azitromicina para la concentración de 10 mg/L durante operación con COV variable.

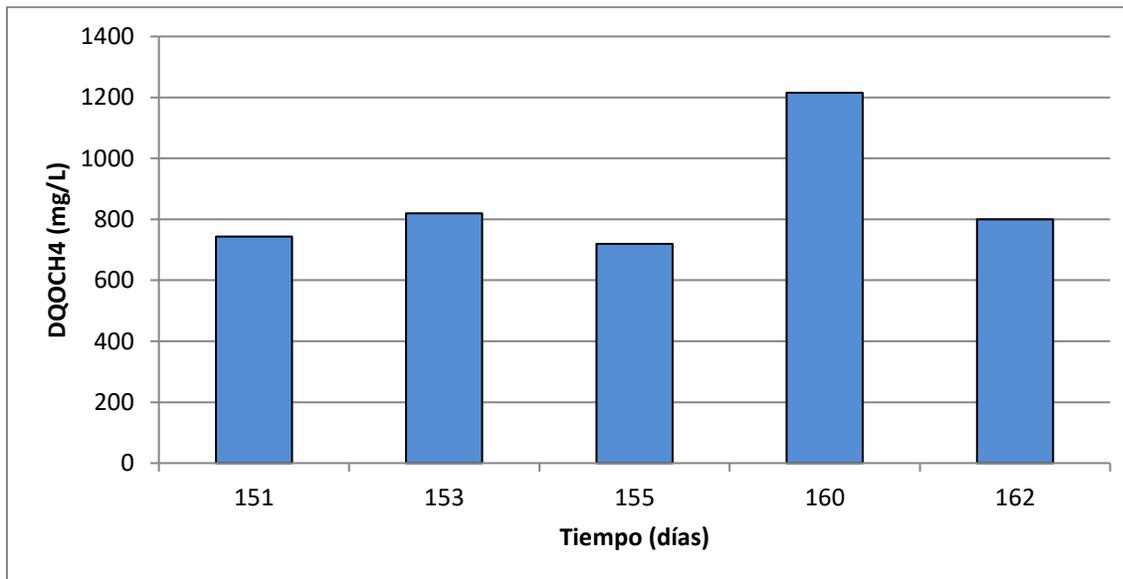


Fuente: Elaboración propia.

6.2.2 Segundo arranque del reactor

Durante el segundo arranque (antes de operar el reactor bajo condiciones de COV constante), se operó el reactor con una carga orgánica volumétrica de 0.7 gDQO/L*día con tiempo de retención hidráulico de 1.8 días en promedio y una DQO en el afluente de 1170 mg/L O₂. Durante esta fase el pH varió entre 5.33 al inicio del arranque a 7.8 en el día 52. La alcalinidad promedio fue de 177 mg CaCO₃/L. En la Gráfica 6-10 se muestra la producción de metano en términos de DQO durante la fase de estabilización del reactor, en esta figura se observa que la producción promedio de metano fue de 860 mg DQO_{CH₄}/L, ver Gráfica 6-10 Se inició la operación cuando se alcanzó una remoción de DDQ_{Total} de 80%.

Gráfica 6-10 Producción de metano segundo arranque.



Fuente: Elaboración propia.

6.2.2.1 Operación del reactor con azitromicina con carga orgánica constante

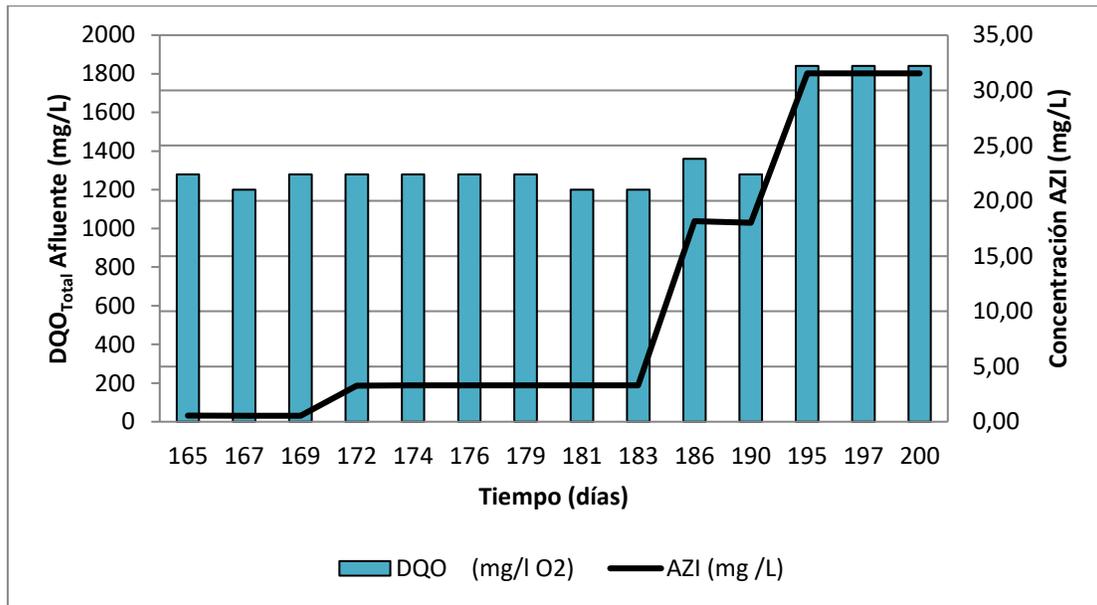
Se operó el reactor con una carga orgánica volumétrica de 0,95 gDQO/L*día con tiempo de retención hidráulico de 1.45 días en promedio. En la Gráfica 6-11 se muestra la DQO_{Total} en el afluente, en donde se destaca el aumento de ésta para la concentración de 31 mg/L de azitromicina.

El pH se mantuvo bastante estable durante la operación, variando entre 6.23 y 7.82 como se observa en la Gráfica 6-12. Comparando el comportamiento del pH durante la operación con COV variable y COV constante se puede decir que este no es afectado por la concentración del medicamento sino por la cantidad de materia orgánica presente.

El promedio de la alcalinidad durante la operación con COV de 0,95 gDQO/L*día fue de 105 mg/L de CaCO₃, de nuevo el parámetro se encontró por debajo de lo esperado, y comparando con la alcalinidad obtenida durante la operación con COV variable, esta

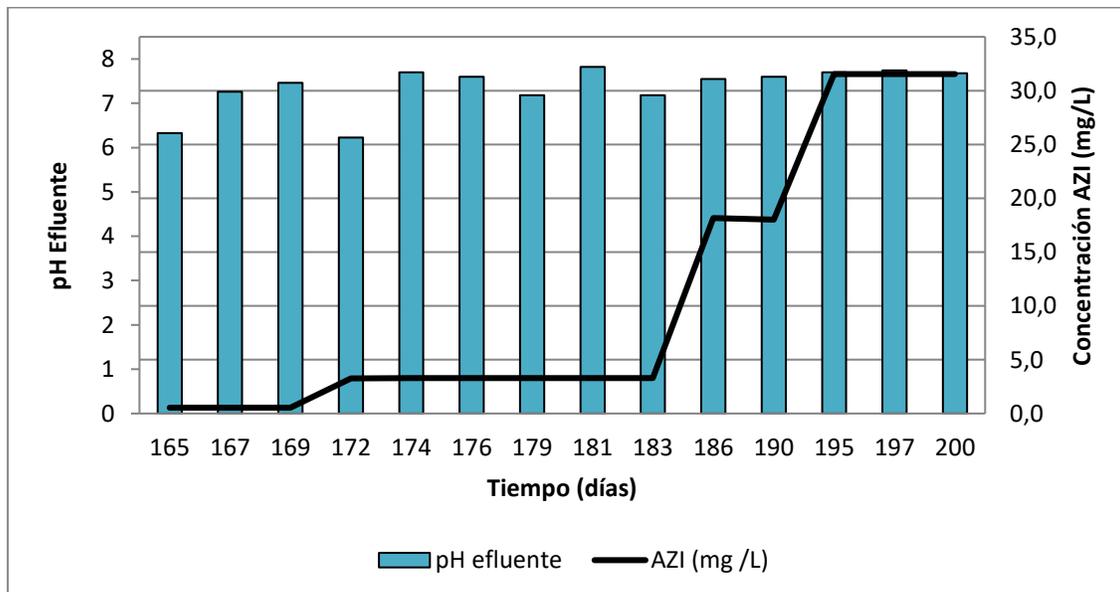
disminuyó en un 80%. A pesar de esta disminución durante esta fase, la remoción de DQO_{Total} fue superior al 80%, ver Gráfica 6-13.

Gráfica 6-11 DQO afluente durante operación con COV constante.



Fuente: Elaboración propia.

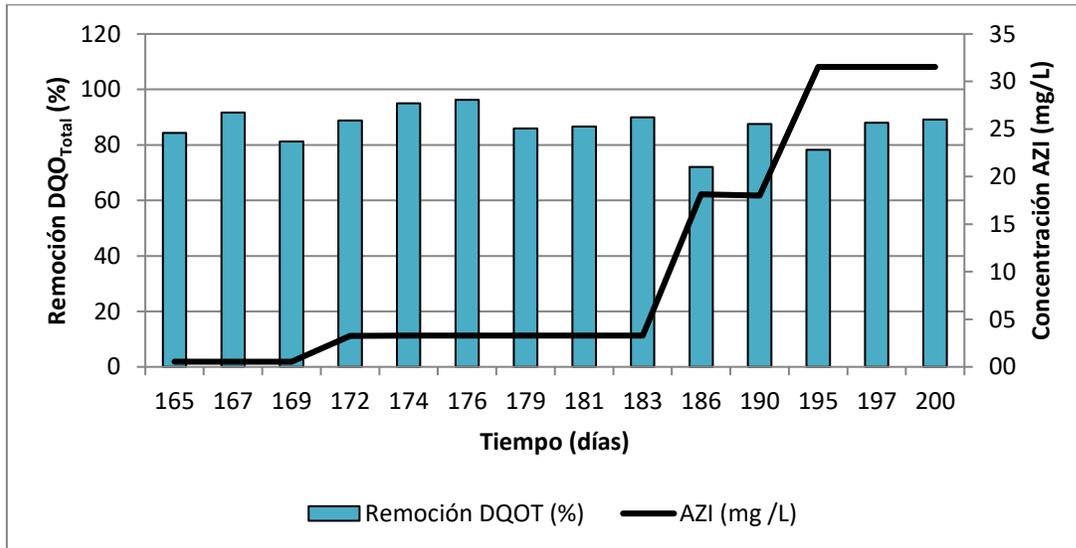
Gráfica 6-12 Variación de pH durante operación COV constante.



Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a los AGV, este parámetro presentó una disminución durante esta fase de operación, obteniéndose 62 mg DQO/L en promedio, hecho que coincide con el comportamiento de la alcalinidad.

Gráfica 6-13 Remoción de DQO_{Total} durante la operación con COV constante.

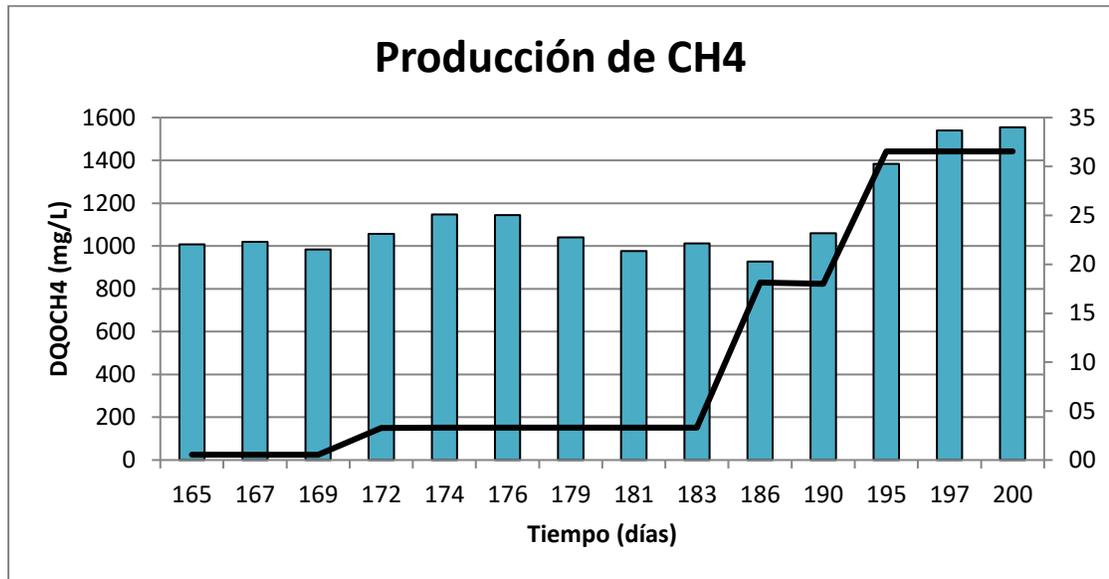


Fuente: Elaboración propia.

Se destaca la estabilidad en la remoción de DQO_{Total} pese a los aumentos de concentración de azitromicina, en contraste con los resultados obtenidos durante la operación del reactor con COV variable, en donde la remoción disminuyó a medida que se aumentó la carga.

En cuanto a la producción de metano en la Gráfica 6-14 se puede observar que esta se mantuvo estable, en alrededor de 1000 mg/L DQO_{CH_4} , para las concentraciones de azitromicina de 1 hasta 60 mg/L. Después, este parámetro aumentó su producción, debido a que la DQO en el afluente aumentó.

Gráfica 6-14 Producción de metano durante operación con COV constante.

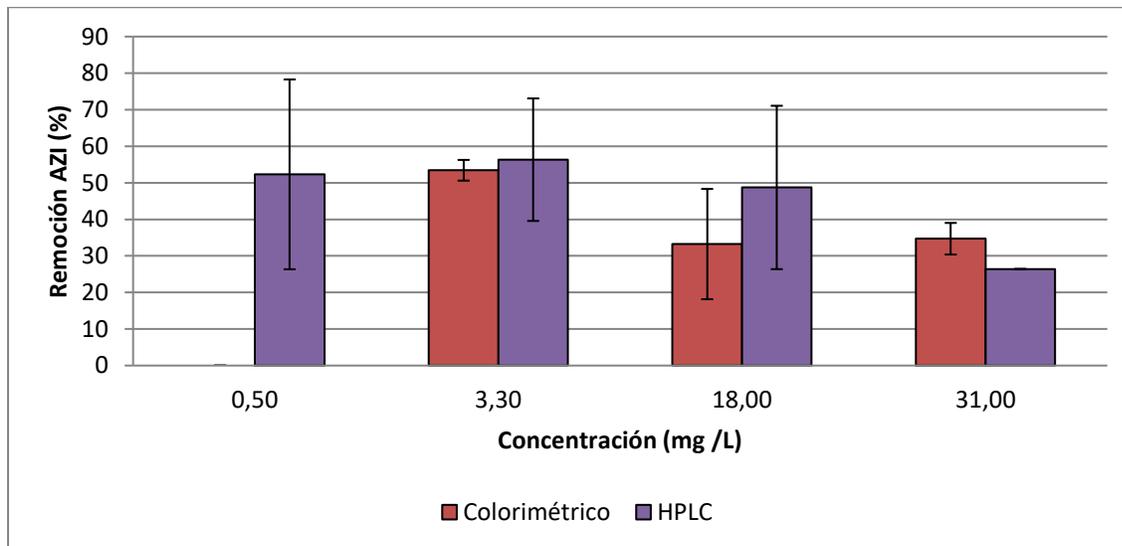


Fuente: Elaboración propia.

6.2.2.2 Remoción de azitromicina manteniendo constante la carga orgánica

Durante esta etapa la concentración de azitromicina se midió tanto por espectrofotometría como por HPLC. Para las concentraciones analizadas, se encontró que la remoción es inferior al 60%, ver Gráfica 6-15. Como ocurrió durante la etapa con carga orgánica variable, las eficiencias de remoción de azitromicina halladas con las dos metodologías son bastante similares. En general, se obtuvieron mayores remociones al inicio del aumento de carga, comportamiento que también coincide con el obtenido al evaluar la remoción del antibiótico operado el reactor con altas cargas orgánicas y mayores concentraciones de azitromicina.

Gráfica 6-15 Eficiencia de remoción de AZI por espectrofotometría y HPLC durante operación con COV constante con sus respectivas barras de error estándar.



Fuente: Elaboración propia.

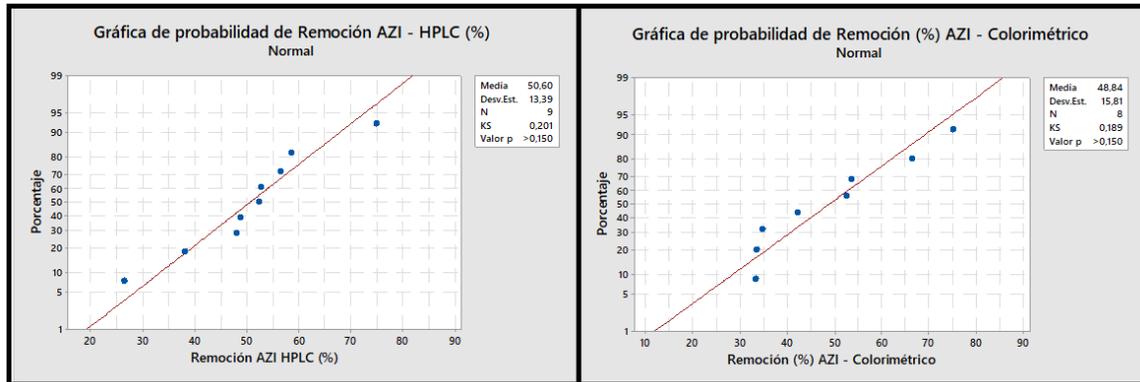
De igual manera, a lo ocurrido durante la operación con COV variable, la remoción de azitromicina tiende a disminuir a medida que se aumenta la concentración del medicamento.

6.2.3 Comparación de las dos metodologías empleadas para establecer la eficiencia de remoción de azitromicina

Para comparar las dos metodologías empleadas para establecer la eficiencia de remoción de azitromicina (HPLC y colorimétrico), se aplicó la prueba estadística de Smirnov – Kolmogorov. Esta prueba permite confirmar o rechazar la hipótesis nula de que los datos siguen una distribución normal. En este caso, ambos métodos se ajustan a la distribución normal ($p > 0.15$) ver Gráfica 6-16.

Una vez se estableció que los datos de ambas metodologías se ajustan a una distribución normal, se evaluó el coeficiente de Pearson por medio de MINITAB, para las dos metodologías obteniéndose un valor de 0.647, lo cual indica una correlación positiva moderada.

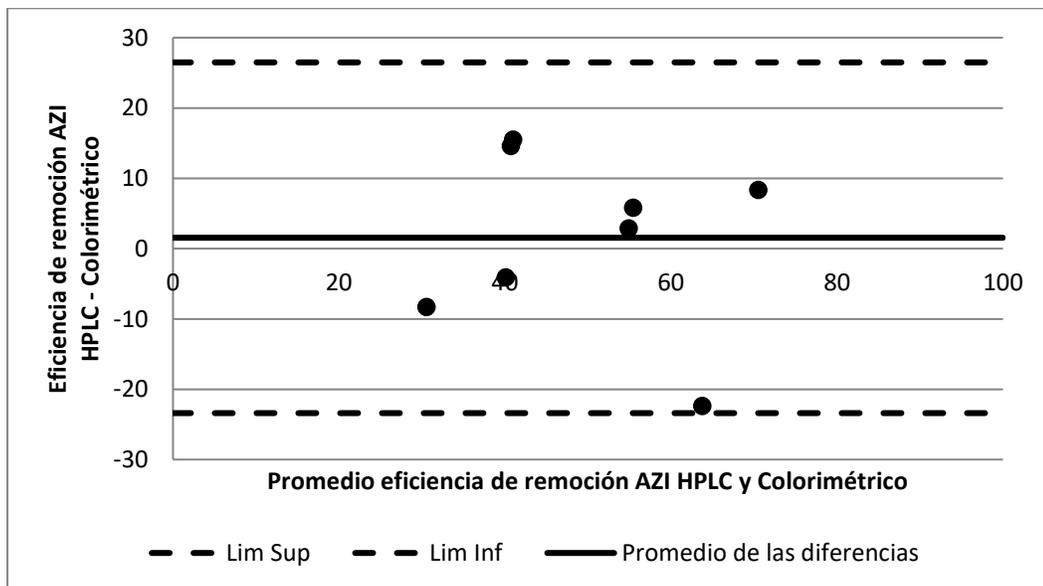
Gráfica 6-16 Prueba estadística Kolmogorov -Smirnov para establecer normalidad de la medición de la eficiencia de remoción de azitromicina con HPLC y método colorimétrico.



Fuente: Elaboración propia (Minitab)

Se utiliza el método gráfico Bland – Altman para analizar la concordancia, en la Gráfica 6-17 se observa que todos los datos están en el rango de concordancia establecido. Adicionalmente, el promedio de las diferencias está cerca a cero, indicativo de que ambas metodologías arrojan valores similares.

Gráfica 6-17 Método de Bland – Altman.



Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta el análisis anterior, se puede decir que se destaca la funcionalidad del método espectrofotométrico (colorimétrico) para determinar la eficiencia de remoción de azitromicina, ya que los resultados se encuentran dentro del rango de concordancia establecido.

6.2.4 Identificación de las posibles rutas de degradación

En los análisis realizados sobre el lodo, se encontró que inicialmente éste tiene azitromicina (116.6 mg/kg), esta presencia del antibiótico se podría explicar recordando el origen del lodo (industria láctea), y considerando que el uso de antibióticos en animales de granja es regular. Sin embargo, se considera bastante alta ya que, por ejemplo, se ha reportado la presencia de azitromicina en lodo de una planta de tratamiento de agua residual convencional en China en concentraciones superiores a los 12.13 mg/kg (Yuan et al., 2015). Por otro lado, contrario a lo que se esperaba, considerando el carácter recalcitrante de la azitromicina (Cubides, 2018), la concentración de antibiótico en el lodo después de la operación fue menor a la inicial (17.8 mg/kg), resultado que sugiere que el principal mecanismo de remoción fue la degradación biológica en lugar de la adsorción.

En la Tabla 6-2, se muestran el balance de masa obtenido, el cual indica que de los 1187 mg de azitromicina inyectados a el reactor UASB, 873.8 mg fueron biodegradados, lo cual corresponde al 71% de azitromicina adicionada.

Tabla 6-2 Balance de masa de azitromicina.

M_{afluente} (mg)	M_{efluente} (mg)	M_{Olodo} (mg)	M_{flodo} (mg)	M_{bio} (mg)
1187.65	349.89	0.13	0.06	837.84

Fuente: Elaboración propia.

6.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos durante la operación del reactor tanto con COV variable como constante, se observó que la remoción de azitromicina tiende a disminuir a medida que se incrementa la concentración de antibiótico.

Durante el primer arranque, la máxima remoción de azitromicina obtenida fue de 75% y se presentó cuando se operó con la menor concentración de antibiótico (10 mg/L), y la remoción más baja fue de 38% para una concentración de 80 mg/L.

En el segundo arranque, la máxima remoción de azitromicina obtenida fue de 79% y se presentó para la menor concentración de antibiótico (3.3 mg/L), y la remoción más baja (26%) se presentó para la concentración de 31 mg/L.

Por otro lado, para la condición de COV variable, se observó que la remoción de DQO disminuye a medida que se aumenta la carga de trabajo, lo anterior es el resultado de la acidificación del reactor, el pH fue de 5.1 al final de esta etapa, sin embargo, es importante resaltar que en ese punto la remoción de DQO fue alrededor del 60%.

En el segundo arranque (COV constante) la remoción de DQO fue más o menos constante, fue superior al 80%, un indicativo de la buena respuesta del sistema ante las cargas impuestas.

Por último, la producción de metano en ambos casos (COV variable y constante) fue consistente con el comportamiento de la remoción de DQO, disminuyendo bajo las condiciones del primer arranque y manteniéndose estable en el caso del segundo arranque.

7. Discusión General

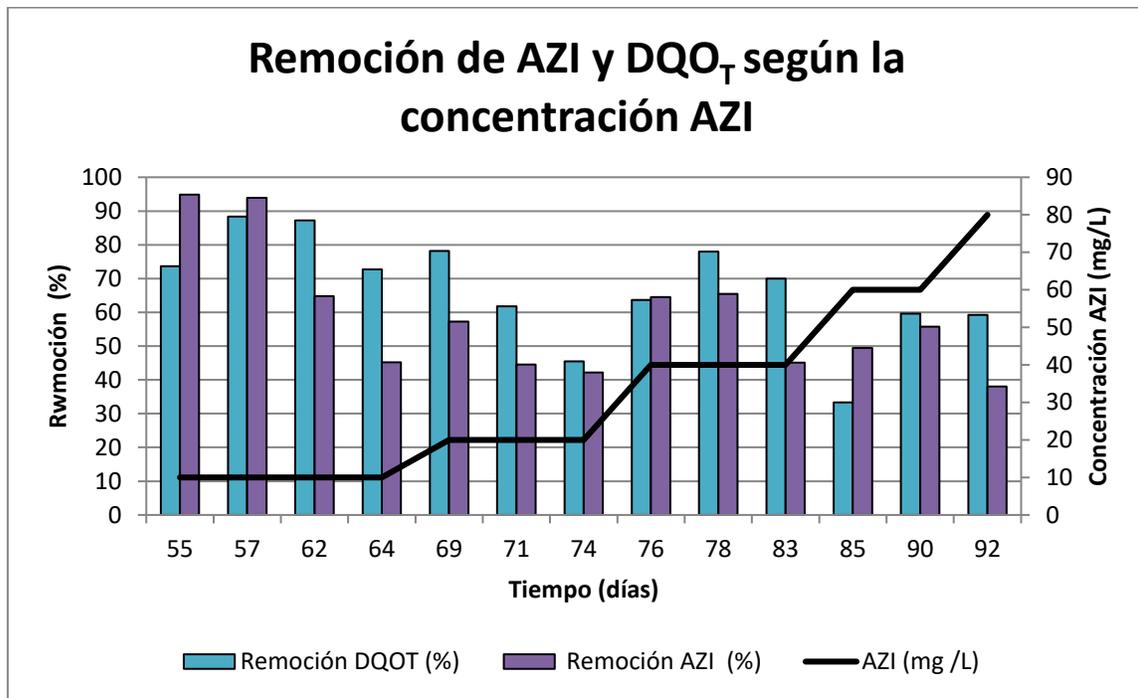
Los ensayos de biodegradabilidad anaerobia, señalaron que, a pesar de la incorporación de la azitromicina, el agua residual sintética es biodegradable (> 90%) con los dos lodos estudiados. Sin embargo, se observó un mejor comportamiento con el lodo granular, ya que tanto la producción de metano, el porcentaje de biodegradabilidad y la tasa de biodegradabilidad fueron mayores con el lodo granular. Estos resultados pueden atribuirse a que la estructura del lodo granular es más densa que la del lodo floculento, lo cual genera una mayor protección para los microorganismos embebidos en una matriz extra celular (Liu et al., 2009), haciendo que sean más resistentes a las presiones del entorno. Adicionalmente, la diversidad de especies de este tipo de lodos es mayor, mientras que en lodos floculentos la estructura es más homogénea (Ma et al., 2013).

En los ensayos preliminares se observó que, al incorporar la azitromicina al agua residual sintética, se produce una inhibición en la producción de metano con ambos lodos. Sin embargo, con el lodo floculento el porcentaje de inhibición fue de 31%, menor que el observado con el lodo granular (44%). Como se mencionó anteriormente, este comportamiento puede estar asociado al origen de los lodos.

La caracterización hidráulica del sistema para establecer el tipo de flujo y los tiempos de retención hidráulica, mostró que, a nivel de los dos primeros puntos de muestreo, el flujo tiende a comportarse como mezcla completa. Estos resultados eran esperables si se tiene en cuenta la configuración del sistema, ya que en el punto dos hay presencia de lodo, y en esa zona el flujo tiende a tomar diferentes caminos generando la mezcla. En el punto 3, parecería que aún existe un efecto de la mezcla generada en la zona de lodos. Caso contrario ocurre con el punto 4, en donde predomina el flujo a pistón; este punto está suficientemente alejado de la zona de mezcla y el flujo se desplaza uniformemente.

En general, se observó que el reactor UASB puede operar con altas cargas orgánicas volumétricas, validando además la estabilidad del lodo granular ante estas condiciones. Esto se ve reflejado en la remoción de DQO_T , que en promedio fue del 69%, durante el primer arranque, mientras que la remoción promedio de azitromicina durante esta etapa fue del 58.5%, ver Gráfica 7-1. En esta gráfica, se observa una tendencia, tanto de la remoción de DQO_T como de azitromicina a disminuir a medida que aumenta la carga.

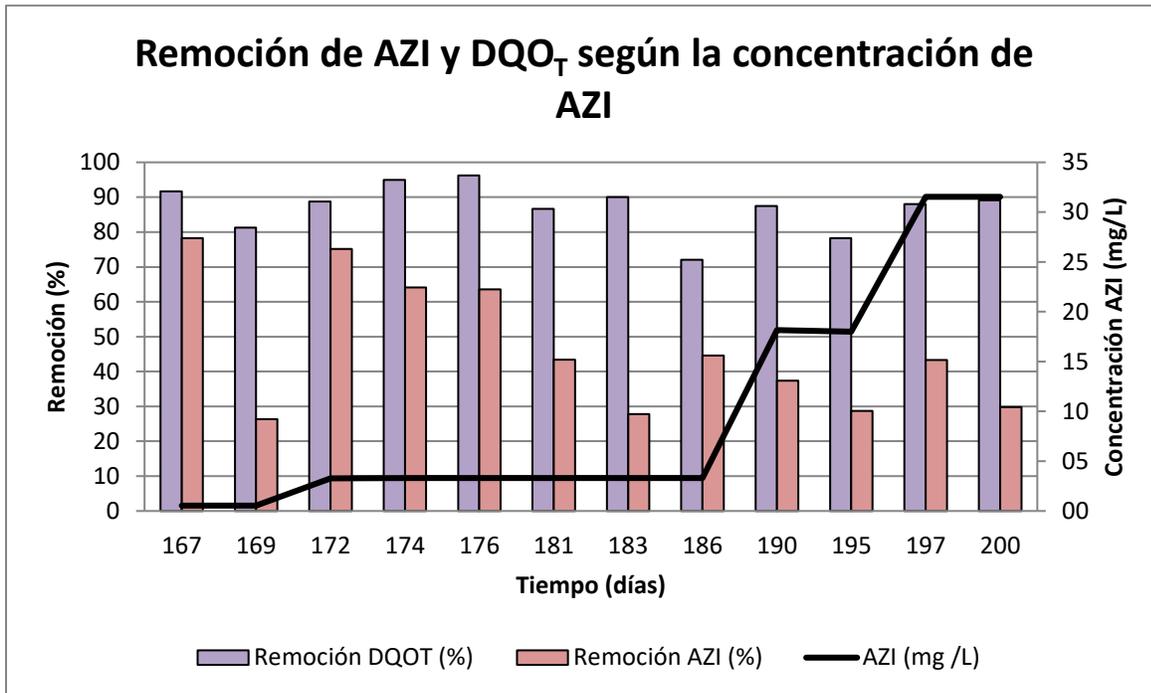
Gráfica 7-1 Remoción de azitromicina y de DQO_T según la concentración de azitromicina evaluada durante evaluación con COV variable.



Fuente: Elaboración propia.

Para el caso del segundo arranque se aprecia que la remoción de azitromicina disminuye con el tiempo con cada una de las concentraciones dosificadas, ver Gráfica 7-2. En esta etapa la eficiencia de remoción promedio de DQO_T fue del 87% y la remoción promedio de azitromicina 51%. Durante esta etapa es importante resaltar la estabilidad en la remoción de DQO_T , que en promedio fue mayor a la obtenida durante el primer arranque.

Gráfica 7-2 Remoción de azitromicina y de DQO_T según la concentración de azitromicina evaluada durante evaluación con COV constante.



Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta las dos condiciones operacionales estudiadas (COV variable y constante), y el amplio intervalo de concentraciones de azitromicina (0.5 mg/L a 80 mg/L), se pudo establecer que el reactor UASB tiene la capacidad de remover el antibiótico. Igualmente, es importante señalar que, tanto para altas como para bajas concentraciones del antibiótico, se logró degradar anaeróbicamente la azitromicina en el reactor UASB. La disminución de la degradación de la azitromicina en el tiempo durante ambos ensayos, puede ser el resultado del efecto de este compuesto sobre la comunidad microbiana del lodo granular. Como se observó en los ensayos previos realizados, la azitromicina puede afectar parcial o completamente el crecimiento de la *E. coli*, por consiguiente, es normal pensar en que la azitromicina puede afectar otras especies de microorganismos.

También se ha señalado, que la incorporación de azitromicina en procesos de degradación anaerobia promueve la generación de especies de oxígeno reactivo (iones de oxígeno,

radicales libres y peróxidos, tanto orgánicos como inorgánicos), las cuales, pueden causar daño tanto en el ADN mitocondrial de los microorganismos, como en sus proteínas (Liu et al., 2009), generando mortalidad en las comunidades que componen el lodo anaerobio, disminuyendo la diversidad, hecho que se ve reflejado en la eficiencia de remoción.

Con el balance de masa se estableció que la mayor parte de la azitromicina es biodegradada. Previos estudios reportan que el proceso de adsorción en lodo granular es insignificante para la remoción de azitromicina, y que la biodegradabilidad es la principal ruta de remoción del antibiótico (Liu et al., 2018). En el estudio realizado en la Universidad Nacional, en el cual se evaluó la adsorción de azitromicina en suelos de la sabana de Bogotá, se concluyó que la adsorción del medicamento está mayormente ligada a la fracción inorgánica del suelo y no a los compuestos presentes en la fase orgánica coloidal (Resultados sin publicar), de esta manera se podría explicar el bajo contenido de azitromicina reportado en el lodo después del estudio.

Por último, por medio de la presente investigación se comprobó la funcionalidad del método espectrofotométrico (colorimétrico) para determinar la eficiencia de remoción de azitromicina, el cual se constituye como un método confiable, rápido y económico.

8. Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

- Se comprobó que el lodo granular tiene buena capacidad para remover azitromicina en el reactor UASB. La elección de este lodo se basó en los resultados de los ensayos de biodegradabilidad anaerobia y actividad metanogénica, en donde este produjo más metano y alcanzó un mayor porcentaje de biodegradabilidad. Se destaca la buena adaptación de los microorganismos durante la operación del reactor UASB, ya que, la eficiencia de remoción de DQO y la producción de metano fueron bastante buenas, teniendo en cuenta la presión que se indujo al sistema adicionando azitromicina.
- La presente investigación demuestra que si es posible remover azitromicina disuelta en agua residual sintética por medio de un reactor UASB a escala de laboratorio.
- Durante el primer arranque se observó que tanto la remoción de DQO_T como la de azitromicina tienden a disminuir en el tiempo para las concentraciones de azitromicina evaluadas. Por el contrario, durante el segundo arranque, se observó que la remoción de DQO_T fue prácticamente constante para las concentraciones de azitromicina analizadas, mientras que la eficiencia de remoción de azitromicina tendió a disminuir.

- Por medio de un balance de masa se estableció que la principal ruta de remoción de azitromicina es de tipo biológico.

8.2 Recomendaciones

Para establecer de una manera más contundente el efecto en la producción de metano durante los ensayos de actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia, al incorporar azitromicina o cualquier antibiótico, se recomienda evaluar diferentes concentraciones del medicamento.

El presente trabajo cuenta como una primera aproximación al estudio de la remoción de antibióticos por medio de procesos biológicos. Este estudio, se realizó con agua residual sintética, lo cual permitió controlar las condiciones de operación del reactor. Adicionalmente, se trabajó con un único medicamento, pero con concentraciones mayores a las reportadas en aguas superficiales. Un siguiente paso en la investigación debería contemplar condiciones más cercanas a la realidad, con agua residual real, concentraciones del medicamento más bajas y otros medicamentos.

Para establecer el efecto de la azitromicina en reactores UASB, se recomienda trabajar con dos reactores, tomando uno de ellos como control, para poder comparar parámetros como la producción de metano, la eficiencia de remoción de DQO e investigar el efecto en los microorganismos del lodo.

También resultaría interesante estudiar otro tipo de tecnologías, como, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado, con el cual se pueden tener menores tiempos de retención hidráulico, lo que traería como consecuencia un menor tiempo de contacto entre el antibiótico y los microorganismos.

Como se pudo observar, a lo largo de este documento, esta investigación contempla aspectos muy diversos, que invitan a crear grupos de investigación interdisciplinarios, ya que, por ejemplo, sería interesante profundizar en el estudio de las familias de microorganismos que intervienen en la degradación del antibiótico y en la afectación potencial que este podría tener sobre la comunidad microbiana. Así mismo, se podría investigar más a fondo la degradación del medicamento, cómo se rompen las moléculas y qué metabolitos se generan.

9.Divulgación de la Investigación

La presente investigación fue socializada en dos eventos internacionales, el primero de ellos fue en el XIII Seminario taller latinoamericano de digestión anaerobia realizado en por la Universidad de Antioquia en octubre del 2018. En este seminario se realizó la presentación oral del trabajo titulado “Assessment of the anaerobic degradation of azithromycin dissolved in a synthetic wastewater”, el cual incluyó los resultados presentados en el capítulo cuatro del presente documento.

El segundo evento fue 16th IWA World Conference on Anaerobic digestion, realizado en Delft, Holanda. En este evento se presentó en la modalidad de poster el trabajo titulado “Azithromycin removal from a high-strength wastewater in a lab-scale UASB reactor”, el cual incluye los resultados presentados en el capítulo 6 del presente documento.

ANEXO 1 Ensayo de Actividad Metanogénica

Tabla A.1. 1 Cálculo del volumen de los componentes de los reactores

Volumen de lodo (V_{lodo})	$V_{lodo} = \frac{V_{liquido} * C_{SSV \text{ recomendada}}}{C_{SSV}}$
Volumen de solución AGV (V_{AGV})	$V_{AGV} = \frac{V_{liquido} * C_{DQO \text{ soluble recomendada}}}{C_{DQO \text{ soluble}}}$
Volumen de vitaminas ($V_{vitaminas}$)	Por cada 100 ml de volumen de la fase líquida del reactor se adiciona 1 ml de la solución de vitaminas.
Volumen solución reductora (V_{sr})	Por cada 100 ml de volumen de la fase líquida del reactor se adiciona 5 ml de la solución reductora.
Volumen medio mineral de sales (V_{medio})	$V_{medio} = V_{liquido} - V_{lodo} - V_{AGV} - V_{vitaminas} - V_{sr}$

En donde:

$V_{liquido}$ es el volumen de la fase líquida del reactor, la cual corresponde a 450 mL.

$C_{SSV \text{ recomendada}}$ es la concentración de SSV recomendada en la literatura, en este caso es 1.5 mg/mL. (Díaz - Báez et al., 2002)

C_{SSV} es la concentración de SSV del lodo obtenida en la caracterización del mismo.

$C_{DQO \text{ soluble recomendada}}$ es la concentración de DQO soluble recomendada en la literatura, en este caso es 4 mg/ml.

$C_{DQO \text{ soluble}}$ es la concentración de DQO soluble del lodo obtenida en la caracterización del mismo.

A continuación, se muestran las soluciones utilizadas para el montaje:

Tabla A.1. 2 Solución de vitaminas.

VITAMINAS	
Solución	Concentración (mg/L)
Biotina (vitamina H)	2
Ácido p-aminobenzóico	5
Cianocobalamina (vitamina B12)	0,1
tiamina HCL (vitamina B 1)	5
D.L Pantotenato de Ca	5
Ácido nicotínico	5
piridoxina- HCL (vitamina B 6)	10
ácido fólio	2
riboflavina (vitamina B2)	5
ácido lipoico	5

Tabla A.1. 3 Solución reductora.

SOLUCIÓN REDUCTORA	
COMPUESTO	Concentración (g/L)
NaHCO ₃	80
Na ₂ S.9H ₂ O	240,2

Tabla A.1. 4 Solución medio mineral

Solución Stock			
Solución	compuesto		Concentración (mg/L)
	Nombre	Nomenclatura	
1	Fosfato diácido de potasio	KH_2PO_4	27,2
2	Fosfato diácido de sodio dihidratado	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot$ $2\text{H}_2\text{O}$	35,6
3A	Cloruro de amonio	NH_4Cl	24
	Cloruro de sodio	NaCl	24
	Cloruro de magnesio hexahidratado	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8
8	Rezarsurina		10
Ácida I	Ácido clorhídrico	HCl	1800
	Ácido bórico	H_3BO_3	60
	Cloruro de manganeso	MnCl_2	61,2
	Cloruro ferroso	FeCl_2	943,5
	Cloruro de cobalto	CoCl_2	64,5
	Cloruro de níquel	NiCl_2	13
	Cloruro de zinc	ZnCl_2	68
Básica II	Hidróxido de sodio	NaOH	400
	Selenato de sodio	Na_2SeO_3	17
	Wolframato de sodio	Na_2WO_4	30
	Molibdato de sodio	Na_2MO_4	20,5

Por cada litro de solución de medio mineral se adicionan las cantidades que se muestran a continuación, el medio se debe hervir por 20 segundos para remover el oxígeno.

Tabla A.1. 5 Solución medio mineral final.

Solución Sales Minerales	
SOLUCIÓN	Volumen (ml)
1	15
2	15
3A	12,5
I	1
II	1
8	0,01

Finalmente, los componentes de los reactores fueron:

Tabla A.1. 6 Componentes reactores ensayo actividad metanogénica

Componente		Lodo			
Cantidad	Unidad	Granular		Floculento	
		Tratamiento	Control	Tratamiento	Control
V líquido	MI	450	450	450	450
V lodo	MI	18.49	18.49	16.85	16.85
V _{AGV}	MI	339.62	-	339.62	-
V vitaminas	MI	4.5	4.50	4.5	4.50
V solución reductora	MI	22.5	22.50	22.5	22.50
V medio mineral	MI	64.88	404,51	406.15	460.15
C _{azitromicina}	mg/l	-	-	-	-
Nº Reactores	UN	2	1	2	1

La actividad metanogénica se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$AM = \frac{P*24}{FC*V_{lodo}*SSV} \quad (A1-1)$$

Donde:

P es la pendiente máxima de la gráfica mL/h

FC es el factor de conversión correspondiente a $530 \frac{ml CH_4}{g DQO}$

V_{lodo} es el volumen de lodo (L)

24 factor de conversión h/día

Se grafica la producción de metano contra el tiempo de duración del ensayo en horas para determinar la pendiente de la curva. De esta gráfica se obtiene la pendiente en la zona de máxima producción de metano.

- **Cálculo de la actividad metanogénica lodo granular**

Tabla A.1. 7 Producción de metano lodo Granular.

Tiempo (h)	Producción CH ₄ (mL)	DQO _{CH4} (mg/L)
0	0	0.00
24	45	188.18
48	142	596.60
72	184	772.75
96	207	867.77
120	216	904.12
144	222	931.25
168	231	967.60
192	290	1215.97
216	353	1479.83
240	364	1526.32

116 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

Tiempo (h)	Producción CH₄ (mL)	DQO_{CH₄} (mg/L)
264	432	1809.29
288	500	2096.36
312	506	2123.49
336	567	2379.25
360	635	2660.98
384	705	2955.56
408	790	3313.94
432	891	3735.29
456	1001	4197.99
480	1123	4709.40
504	1256	5268.16
528	1413	5923.71
552	1583	6638.44
576	1583	6638.44
600	1832	7680.41
624	1914	8024.27
648	2009	8421.78
672	2016	8454.15
696	2110	8847.64
720	2204	9241.80
744	2300	9643.94
768	2399	10059.86
792	2501	10486.00
816	2614	10961.08
840	2716	11389.18
864	2841	11912.32
888	2956	12395.67
912	3086	12938.08
936	3222	13511.12

Se grafica la producción de metano contra el tiempo de duración del ensayo en horas para determinar la pendiente de la curva. De esta gráfica se obtiene la pendiente en la zona de máxima producción de metano.

Grafica A.1 1 Producción de metano contra el tiempo lodo granular.

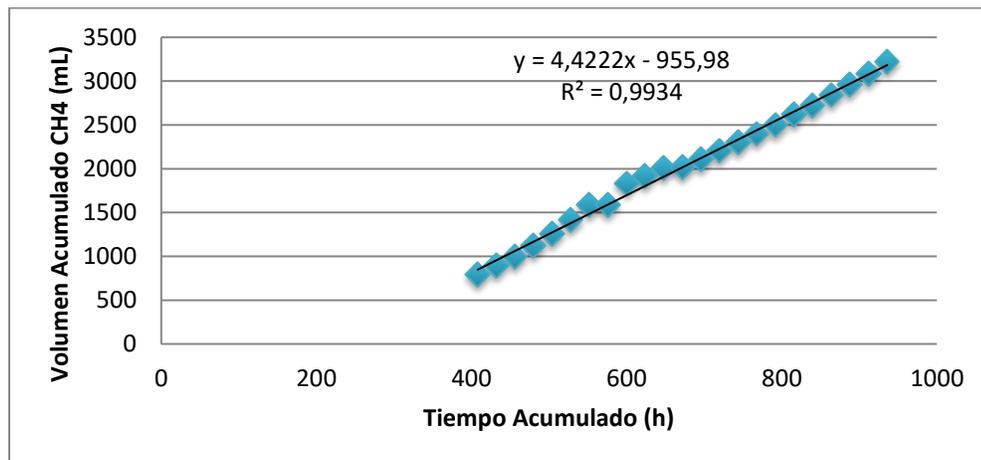


Tabla A.1. 8 Cálculo de la actividad metanogénica:

PENDIENTE	V_{lodo}	SSV	AM
mL/h	L	g/L	g DQO/ g SSV*día
4.42	0.01849	37	0.30

- **Cálculo de la actividad metanogénica lodo floculento.**

Tabla A.1. 9 Producción de metano lodo Floculento

Tiempo (h)	Producción CH₄ (mL)	DQO_{CH₄} (mg/L)
0	0.000	0
24	8.546	36
48	20.271	85
72	31.115	130
96	48.753	204
120	59.674	250
144	67.945	285
168	76.104	319
192	80.549	338
216	87.913	369
240	99.811	418
264	117.718	494
288	126.966	532
312	131.019	549
336	136.337	572
360	139.006	583
384	148.113	621
408	224.511	941
432	307.768	1290
456	396.137	1661
480	489.712	2053
504	588.757	2469
528	690.721	2896
552	793.440	3327
576	793.440	3327
600	1027.144	4307

Tiempo (h)	Producción CH ₄ (mL)	DQO _{CH4} (mg/L)
624	1155.704	4846
648	1291.520	5415
672	1426.659	5982
696	1571.832	6590
720	1723.397	7226
744	1886.506	7910
768	2058.343	8630
792	2149.989	9015
816	2262.649	9487
840	2379.002	9975
864	2496.936	10469
888	2618.269	10978
912	2746.294	11515
936	2878.289	12068

Se grafica la producción de metano contra el tiempo de duración del ensayo en horas para determinar la pendiente de la curva. De esta gráfica se obtiene la pendiente en la zona de máxima producción de metano.

Gráfica A.1 2 Producción de metano contra el tiempo lodo floculento.

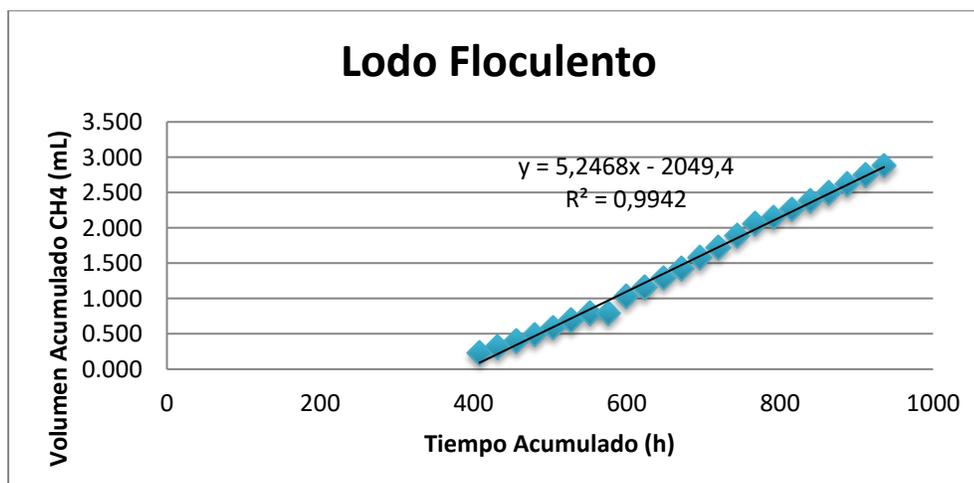


Tabla A.1. 10 Cálculo de la actividad metanogénica:

PENDIENTE	V_{lodo}	SSV	AM
mL/h	L	g/L	g DQO/ g SSV*día
5.2468	0.01685	40	0.36

ANEXO 2. Ensayo de Biodegradabilidad Anaerobia

Tabla A.2 1 Cálculo del volumen de los componentes de los reactores

Volumen de lodo (V_{lodo})	$V_{lodo} = \frac{V_{líquido} * C_{SSV \text{ recomendada}}}{C_{SSV}}$
Volumen de sustrato ($V_{sustrato}$)	$V_{sustrato} = \frac{V_{líquido} * C_{DQO \text{ soluble recomendada}}}{C_{DQO \text{ soluble}}}$
Volumen de vitaminas ($V_{vitaminas}$)	Por cada 100 ml de volumen de la fase líquida del reactor se adiciona 1 ml de la solución de vitaminas.
Volumen solución reductora (V_{sr})	Por cada 100 ml de volumen de la fase líquida del reactor se adiciona 5 ml de la solución reductora.
Volumen medio mineral de sales (V_{medio})	$V_{Medio} = V_{líquido} - V_{lodo} - V_{sustrato} - V_{vitaminas} - V_{sr}$

En donde:

$V_{líquido}$ es el volumen de la fase líquida del reactor, la cual corresponde a 450 mL.

$C_{SSV \text{ recomendada}}$ es la concentración de SSV recomendada en la literatura, en este caso es 5 mg/mL. (Díaz - Báez et al., 2002)

C_{SSV} es la concentración de SSV del lodo obtenida en la caracterización del mismo.

$C_{DQO \text{ soluble recomendada}}$ es la concentración de DQO soluble recomendada en la literatura, en este caso es 3 mg/ml. (Díaz - Báez et al., 2002)

122 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

$C_{DQO\ soluble}$ es la concentración de DQO soluble del lodo obtenida en la caracterización del mismo.

Finalmente, los componentes de los reactores fueron:

Tabla A.2 2 Componentes reactores ensayo biodegradabilidad

Componente		Lodo					
Cantidad	Unidad	Granular			Floculento		
		Tratamiento	Control		Tratamiento	Control	
$V_{\text{líquido}}$	ml	450	450	450	450	450	450
V_{lodo}	ml	61.64	61.64	61.64	56.18	56.18	56.18
V_{sustrato}	ml	259.22	-	259.22	259.22	-	259.22
$V_{\text{solución reductora}}$	ml	22.50	22.50	22.50	22.50	22.50	22.50
$V_{\text{medio mineral}}$	ml	106.64	361	106.64	112.10	366	112.10
Peso NaHCO_3	g	3.00	-	-	3.00	-	-
$C_{\text{azitromicina}}$	mg/l	0.57	-	-	0.57	-	-
N° Reactores	UN	9	2	1	9	2	1

124 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

Tiempo		Producción de metano (mL)										
Días	Horas	Control sin AZI + sustrato	Control	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
35	840	7705	4925.79									6734.44
36	864	7854	5060.68									6911.22
37	888	8065	5210.26									7095.08
38	912	8298	5372.58									7300.79
39	936	8501	5560.74									7208.00

Tabla A.2 4 Producción de metano corregida en términos de DQO lodo granular.

Tiempo (Días)	DQO CH ₄ (mg/l)	DQO_ Control CH ₄ (mg/l)	DQO Corregida CH ₄ (mg/l)
0	0	0.000	0
1	102	67.672	34
2	289	135.522	154
3	433	255.599	177
4	635	394.233	241
5	1057	536.206	520
6	1559	630.979	928
7	2631	692.200	1939
8	3741	342.567	3398
9	5155	848.529	4306
10	5981	936.082	5044
11	7902	1007.987	6894
12	8650	1122.623	7528
13	9234	2219.216	7014
14	9980	3379.451	6600
15	10965	4696.265	6269
16	11659	6052.014	5607
17	13295	6551.798	6743
18	14428	7080.376	7347

Tiempo (Días)	DQO CH₄(mg/l)	DQO_ Control CH₄(mg/l)	DQO Corregida CH₄(mg/l)
19	15577	7640.087	7937
20	16737	8220.580	8516
21	17396	8828.240	8568
22	17952	9468.661	8483
23	18528	10133.578	8395
24	19190	10850.201	8339
25	19466	11571.373	7894
26	19657	12381.434	7276
27	21409	13220.373	8188
28	22455	14116.027	8339
29	23631	15016.814	8614
30	24262	15974.940	8287
31	25040	16945.461	8095
32	26005	18015.805	7990
33	26582	19178.836	7404
34	28677	20379.384	8297
35	29343	20949.653	8394
36	30095	21523.344	8572
37	30877	22159.549	8718
38	31752	22849.881	8902
39	30657	23650.135	7006

Para calcular la tasa máxima de biodegradabilidad, se grafica la curva de producción neta de metano en términos de DQO en función del tiempo en la zona con máxima pendiente:

Grafica A.2 1 Producción neta de metano contra tiempo.

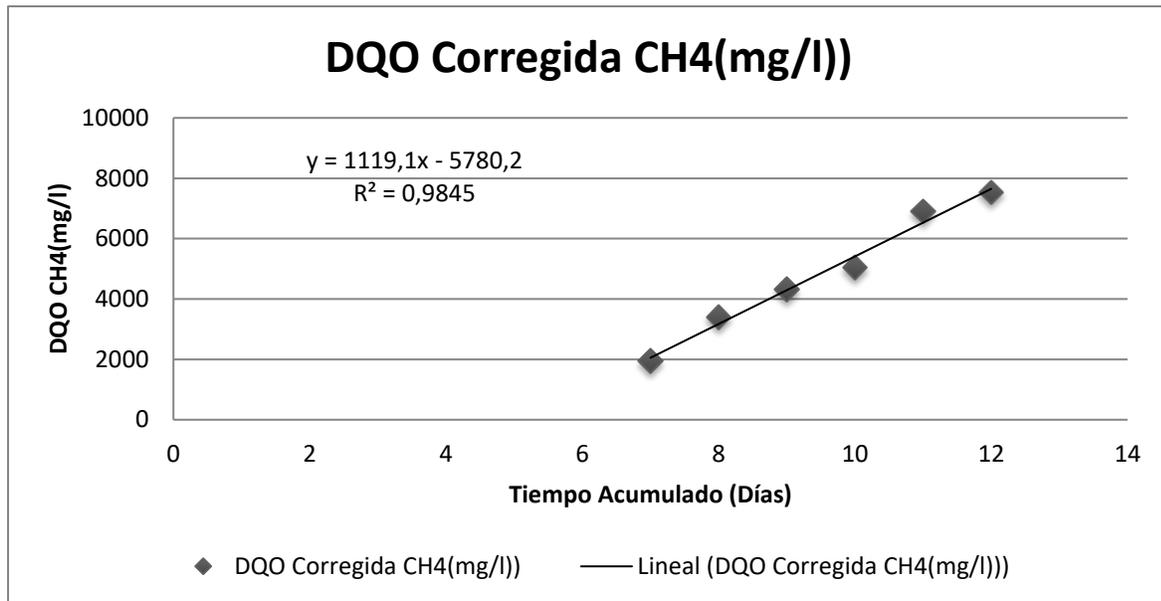


Tabla A.2 5 Cálculo tasa máxima de biodegradabilidad lodo granular.

Tipo lodo	PENDIENTE	SSV	Tasa max biodegradabilidad
Granular	mg/l.día	mg/l	g DQO _{remv} / g SSV.día
	1119.10	3350	0.3341

Tabla A.2 6 Balance de DQO lodo granular.

Tiempo (días)	DQO _f (mg/L)	DQO _{CH₄} (mg/L)	DQO _{AGV} (mg/L)	DQO _{Células} (mg/L)
0	9600	0	2100	7500
10	4800	5044	3000	1556
18	2560	7347	1800	453
26	1280	7276	1500	824
33	480	7404	1500	696
39	160	7006	960	1634

128 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

Tiempo		Producción de metano (mL)										
Días	Horas	Control sin AZI + sustrato	Control	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
35	840	7247	6730.24									7097.14
36	864	7568	7108.69									7310.46
37	888	7806	7284.67									7690.45
38	912	7993	7528.79									7849.82

Tabla A.2 8 Producción de metano corregida.

Tiempo (Días)	DQO CH ₄ (mg/l)	DQO_ Control CH ₄ (mg/l)	DQO Corregida CH ₄ (mg/l)
0	0	0	0
1	16.4	5	20
2	35.3	2	6
3	61.0	34	145
4	96.0	56	237
5	111.4	74	313
6	126.5	77	328
7	142.3	99	419
8	154.5	218	929
9	162.9	359	1527
10	198.2	487	2072
11	253.2	596	2536
12	348.7	518	2204
13	463.9	574	2439
14	614.4	599	2549
15	800.0	601	2555
16	986.9	609	2588
17	1280.1	520	2211
18	1540.7	474	2014
19	1784.4	465	1979

Tiempo (Días)	DQO CH₄(mg/l)	DQO_ Control CH₄(mg/l)	DQO Corregida CH₄(mg/l)
20	2051.3	462	1964
21	2296.7	519	2206
22	2576.0	375	1597
23	2877.9	233	992
24	3138.2	175	746
25	3397.1	145	618
26	3542.9	191	814
27	3799.3	250	1063
28	4017.4	181	770
29	4283.5	135	575
30	4615.1	98	418
31	4943.6	66	279
32	5231.4	200	852
33	5889.7	57	242
34	6421.9	210	893
35	6718.9	284	1209
36	7097.1	367	1560
37	7310.5	202	858
38	7690.5	406	1726
39	7849.8	321	1365

Para calcular la tasa máxima de biodegradabilidad, se grafica la curva de producción neta de metano en términos de DQO en función del tiempo en la zona con máxima pendiente:

Grafica A.2 2 Producción neta de metano contra tiempo.

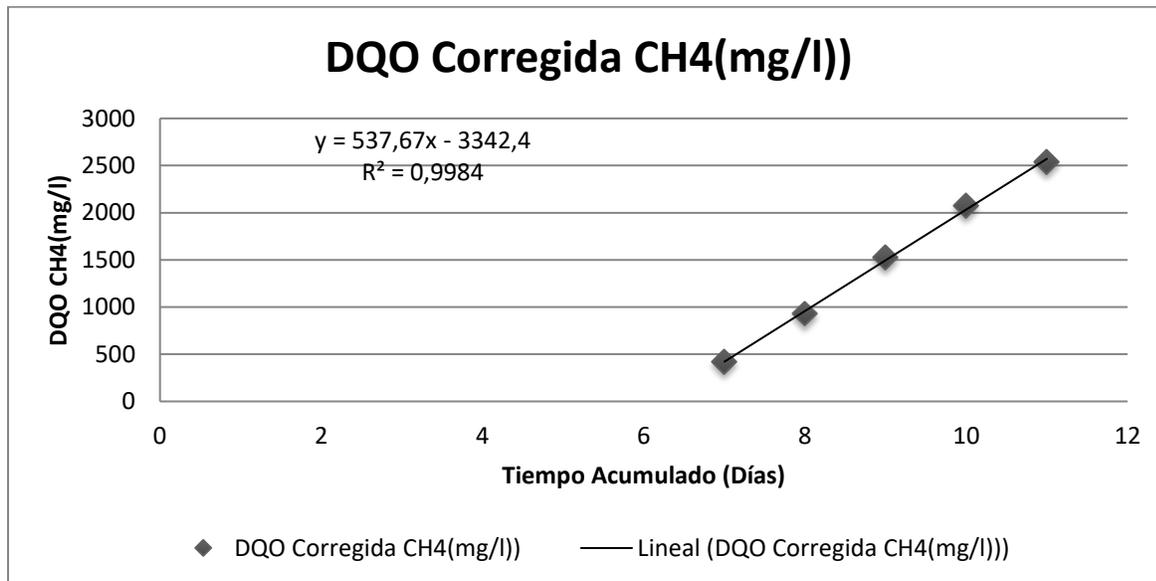


Tabla A.2 9 Cálculo de la tasa máxima de biodegradabilidad lodo floculento.

Tipo lodo	PENDIENTE	SSV	Tasa max biodegradabilidad
Floculento	mg/l.dia	mg/l	g DQO _{remv} / g SSV.día
	537.67	2940	0.1829

Tabla A.2 10 Balance de DQO lodo floculento.

Tiempo (días)	DQO _f (mg/L)	DQO _{CH4} (mg/L)	DQO _{AGV} (mg/L)	DQO _{Células} (mg/L)
0	8000	0	1500	100
10	4800	2072	2500	228
18	5120	2014	2400	66
26	4000	2206	2500	894

ANEXO 3. Manual de construcción, operación y mantenimiento del reactor UASB a escala de laboratorio

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN	133
1.1. PROCESO ANAEROBIO	133
1.1 GENERALIDADES REACTOR ANAEROBIO DE MANTO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE	136
1.2 SISTEMA BOMBEO	137
1.3 SISTEMA DE CALEFACCIÓN	137
1.4 SISTEMA PARA MEDIR LA PRODUCCIÓN DE METANO	138
2 CONSTRUCCIÓN	139
2.1 MATERIALES REACTOR UASB	139
2.1 CONSTRUCCIÓN REACTOR UASB	140
2.2 MATERIALES SISTEMA MEDICIÓN DE METANO	144
2.3 CONSTRUCCIÓN SISTEMA MEDICIÓN DE METANO	145
2.4 MATERIALES SISTEMA DE BOMBEO	146
2.5 ENSAMBLAJE SISTEMA DE BOMBEO	146
3 OPERACIÓN	152
3.1 ENSAYOS PRELIMINARES	152
3.2 PUESTA EN MARCHA INICIAL	152
3.3 OPERACIÓN	153
3.4 MANTENIMIENTO	154
4 RECOMENDACIONES	155
5 REFERENCIAS.....	157

Lista Figuras

Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia	4
Figura 2 Partes reactor UASB	6
Figura 3 Bomba peristáltica	7
Figura 4 Sistema de control de temperatura	7
Figura 5 Sistema para medir la producción de metano.	8
Figura 6 Esquema reactor UASB.	10
Figura 7 Detalle acoples de ½"	11
Figura 8 Corte y posición botellas PET	11
Figura 9 Detalle puntos de muestreo	12
Figura 10 Detalle inicio de la zona de lodos	12
Figura 11 Detalle sonda de temperatura.	13
Figura 12 Detalle para limpieza de la tubería del afluente	13
Figura 13 Detalle sistema medición de metano	15
Figura 14 Detalle sello de venoclisis y acople T npt ¼".	15
Figura 15 Detalle bomba peristáltica.	16
Figura 16 Ensamblaje bombas peristálticas	16

Lista tablas

Tabla 1 Grupos de microorganismos según la etapa de la digestión anaerobia.	4
Tabla 2 Materiales reactor UASB	9
Tabla 3 Materiales sistema medición de metano	14
Tabla 4 Parámetros a monitorear durante la fase de operación	21

Anexos

ANEXO 1 AGUA RESIDUAL SINTÉTICA	24
ANEXO 2 PROVEEDORES MATERIALES	25
ANEXO 3 PLANOS REACTOR UASB	26

1.INTRODUCCIÓN

1.1. PROCESO ANAEROBIO

Los procesos anaerobios han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de lodos primarios y de residuos con alto contenido de materia orgánica, el proceso consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular, como resultado se obtiene metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), la generación de estos sub productos resulta atractiva desde el punto de vista del aprovechamiento energético. Adicionalmente, con los procesos anaerobios se generan volúmenes de lodos menores en comparación a los procesos aerobios.

La degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno se lleva a cabo en cuatro etapas, ya que en cada una de ellas intervienen diferentes tipos de microorganismos. En la Figura 1 se esquematizan las etapas de la digestión anaerobia.

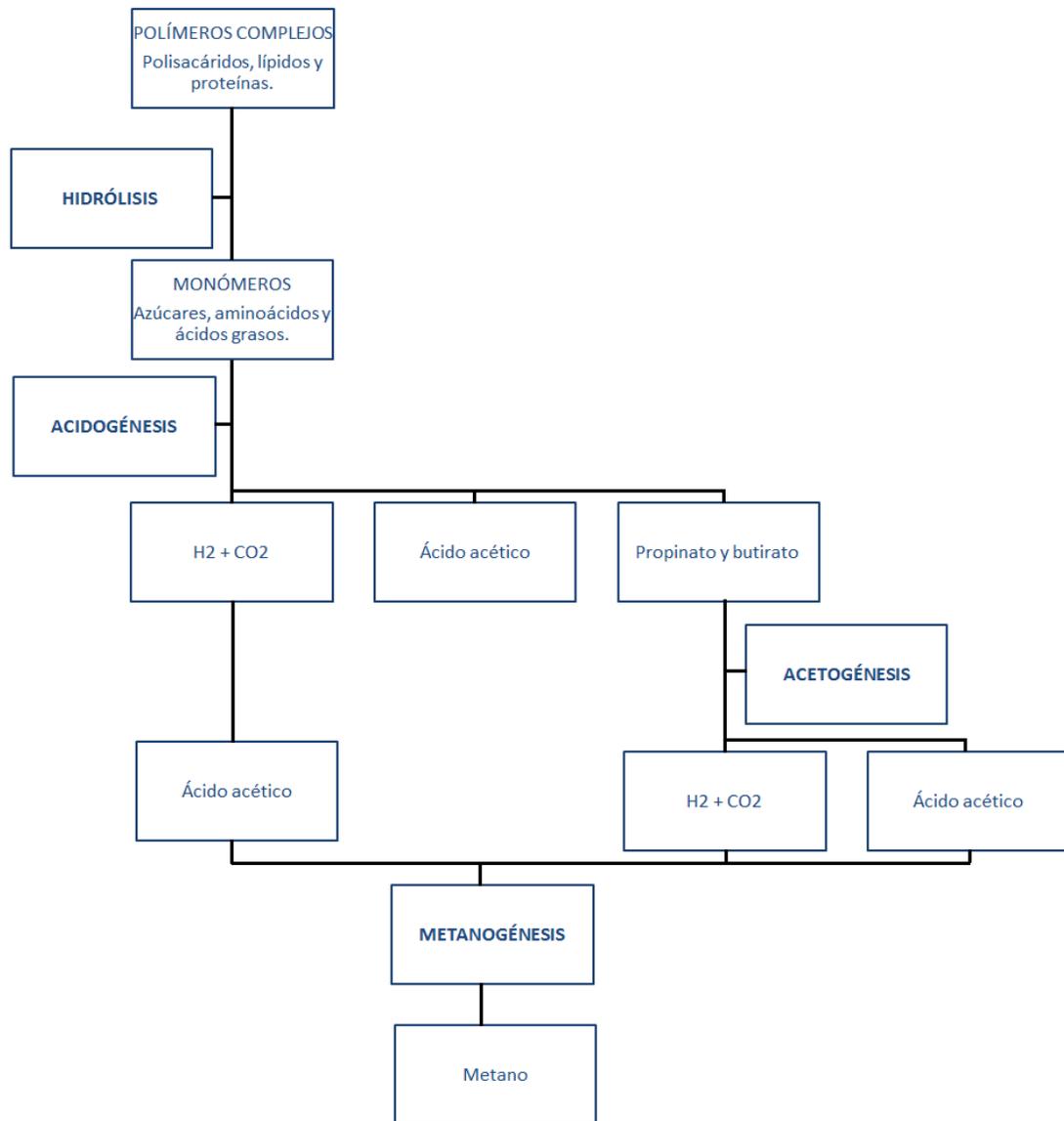
En la primera etapa se requieren microorganismos capaces de romper las moléculas de los polisacáridos, lípidos y las proteínas, las bacterias que llevan a cabo este proceso con anaerobias facultativas y los géneros capaces de realizar la hidrólisis son los miembros de la familia Enterobacteriaceae, así como, los géneros Bacillus y Peptostreptococcus entre otros.

En la segunda etapa intervienen bacterias acidogénicas las cuales fermentan los compuestos obtenidos en la primera etapa para producir ácidos orgánicos simples, en donde se destaca el ácido acético el cual es el que se presenta con mayor frecuencia en los reactores anaerobios, algunos de los géneros de bacterias que intervienen en este proceso son: Clostridium spp, Peptococcus anaerobus y Escherichia coli.

La tercera etapa, en la cual se degradan compuestos como el propionato y butirato por medio de oxidación a hidrógeno molecular (H_2) dióxido de carbono (CO_2) y a ácido acético es de gran importancia, ya que, esta degradación determinará la eficiencia en el proceso de metanogénesis. Las especies capaces de degradar estos ácidos grasos son Syntrophomonas sapovorans y Syntrophobacter wolinii, entre otras. Por último, las bacterias metanogénicas pertenecen al grupo Archeaea las cuales producen metano como

principal producto del metabolismo energético. En la tabla 1, se resumen los principales grupos de microorganismos según la etapa de degradación de materia orgánica en ausencia de oxígeno.

Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia



Fuente: Adaptado de (Díaz - Báez, Espitia Vargas, & Molina Pérez, 2002)

Tabla 1 Grupos de microorganismos según la etapa de la digestión anaerobia.

Etapa	Proceso	Bacterias responsables del proceso
1	Hidrólisis	Enterobacteriaceae
		Bacillus
		Peptostreptococcus
		Propionibacterium
		Bacteroides
		Micrococcus
		Clostridium
2	Acidogénesis	Clostridium spp
		Peptococcus anaerobus
		Escherichia coli
		Bifidobacterium spp
		Desulphovibrio spp
		Corynebacterium spp
		Lactobacillus
		Actinomyces
		Staphilococcus
3	Acetogénesis	Syntrophomonas sapovorans
		Syntrophobacter wolinii
		Sytromonas wolfei
		Sytrophospara bryantii
		Syntrophus buswellii
4	Metanogénesis	Archeaea

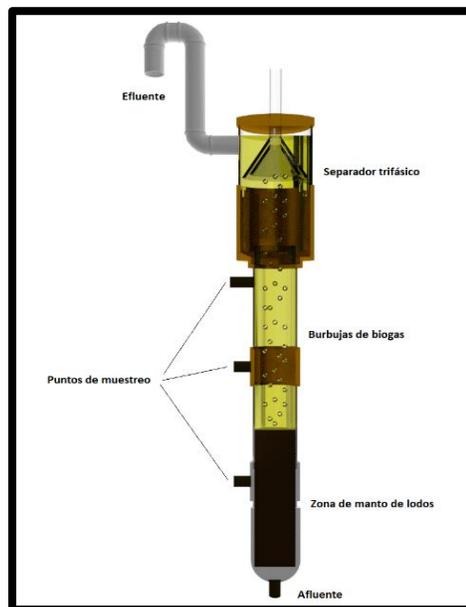
Tomado de: Adaptado de (Díaz - Báez et al., 2002) y (Tchobanoglous, Burton, & Metcalf & Eddy, 1991)

1.1 GENERALIDADES REACTOR ANAEROBIO DE MANTO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE

Los reactores UASB (up flow anaerobic sludge blanket) son una de las tecnologías anaerobias más utilizadas, la cual se caracteriza por mantener altas concentraciones de biomasa en forma de gránulos (Chen et al., 2015), los cuales favorecen la sedimentación permitiendo la segregación de las fases sólida, líquida y gaseosa (Díaz - Báez et al., 2002).

El laboratorio de ingeniería ambiental de la Universidad Nacional de Colombia cuenta con dos reactores UASB, construidos con elementos de PVC y polietileno. La operación de los reactores, consiste en la entrada del afluente por la base del reactor, en donde el comportamiento hidráulico se asemeja a flujo pistón, a continuación, el flujo asciende entrando en contacto con el manto de lodo, en donde el flujo no es uniforme y como consecuencia el flujo puede llegar a ser completamente mezclado. Finalmente, en la zona del separador trifásico, de nuevo el flujo se comporta como flujo pistón, ver Figura 2. Este comportamiento hidráulico pistón – mezcla completa – pistón fue identificado por (Lettinga & Hulshoff Pol, 1991).

Figura 2 Partes reactor UASB



1.2 SISTEMA BOMBEO

Los reactores se alimentan por medio de bombas peristálticas diseñadas en la Universidad Antonio Nariño, ver Figura 3. En el numeral 2.4, se describe el ensamblaje de las bombas.

Figura 3 Bomba peristáltica



1.3 SISTEMA DE CALEFACCIÓN

La zona del manto de lodos se mantiene a 36°C por medio de un sistema de control de temperatura compuesto por un cable de resistencia (15 W m⁻¹ – 120 V) y una sonda de temperatura (Diymore DS18B20) dentro del reactor, ver Figura 4.

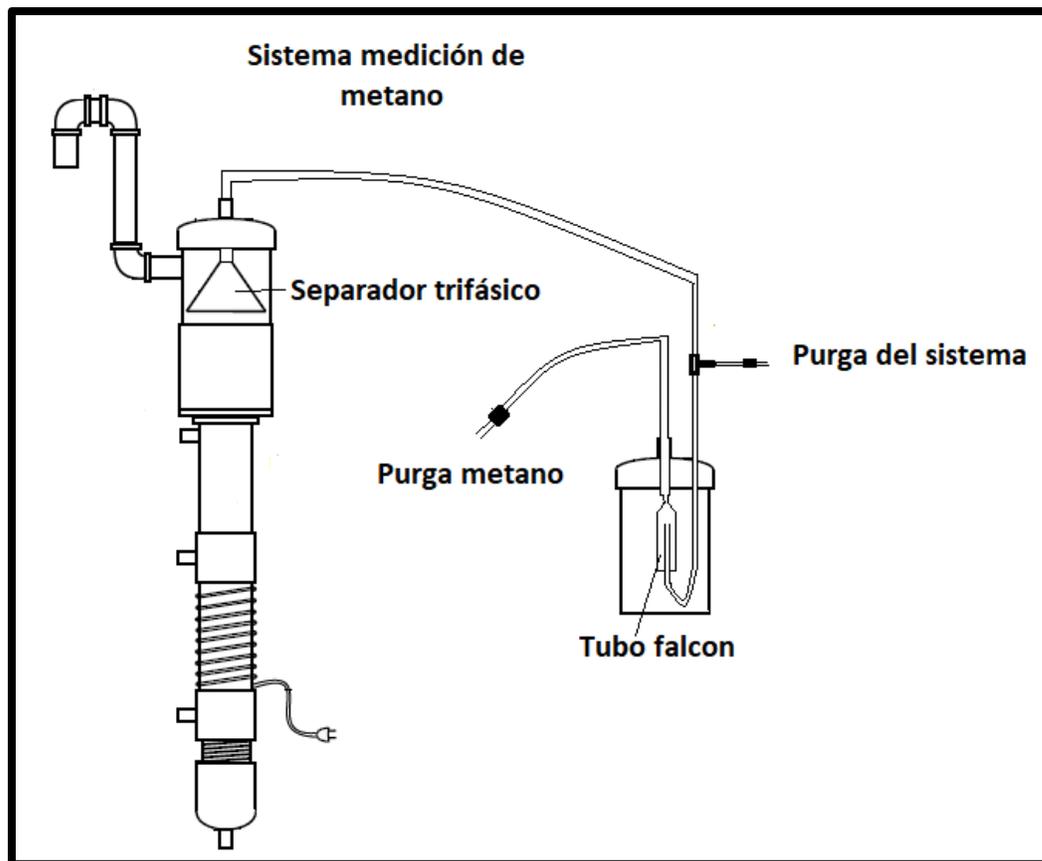
Figura 4 Sistema de control de temperatura



1.4 SISTEMA PARA MEDIR LA PRODUCCIÓN DE METANO

Como se mencionó con anterioridad, la digestión anaerobia se caracteriza por generar biogas (metano y dióxido de carbono), como parámetro de control, en estos procesos se mide la producción de metano, para esto se prepara una solución de NaOH 1N con la cual reacciona el dióxido de carbono permitiendo medir el volumen de metano producido, ver Figura 5.

Figura 5 Sistema para medir la producción de metano.



El funcionamiento consiste en que el biogas generado en el reactor es capturado por el separador trifásico y este es dirigido hacia el tubo falcon, en donde el metano desplaza la solución de NaOH, permitiendo cuantificar el volumen generado.

2 CONSTRUCCIÓN

9.1 2.1 MATERIALES REACTOR UASB

A continuación, se listan los materiales necesarios para la construcción del reactor.

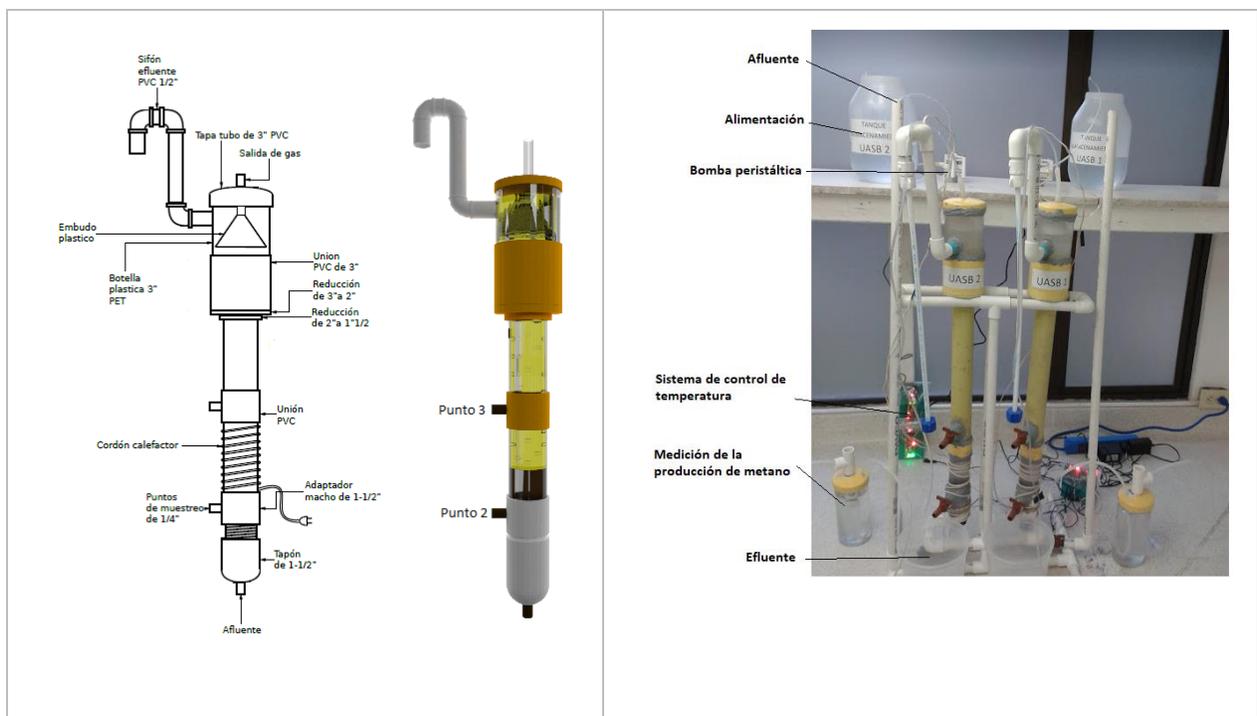
Tabla 2 Materiales reactor UASB

	1	Acople macho instalación eléctrica de PVC ½"
	2	Tapón roscado instalación sanitaria PVC 1½ "
	3	Adaptador rosca macho instalación sanitaria PVC 1½ "
	4	Unión instalación sanitaria PVC 1½ "
	5	Botella PET 250 ml
	6	Cable de resistencia
	7	Tubo de PVC 1½ "
	8	Reducción en PVC de 3 a 1½"
	9	Unión instalación sanitaria PVC 3"
	10	Embudo de 100 ml
	11	Botella PET 1000 ml
	12	Tapón instalación sanitaria PVC 3"
	13	Tubo PVC ½"
	14	Codo PVC ½"
	15	Válvula de bola PVC ½"
	16	Unión universal PVC ½"
	17	Llaves de jardinería
	18	Empaque de jardinería

2.1 CONSTRUCCIÓN REACTOR UASB

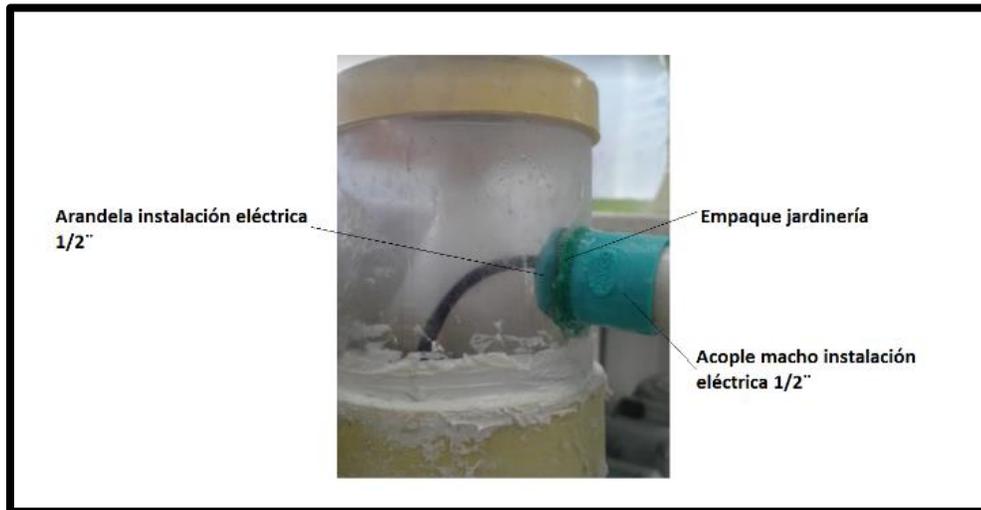
La altura de la columna es aproximadamente de 610 mm (24 in) y la del separador trifásico (gas-líquido-sólidos) es de 160 mm (6.3 in). El volumen total de los reactores es de 1.5 L. El sistema conta con dos puntos de muestreo, uno de ellos permite tomar muestra de líquido (Puntos 3) y el otro de lodo y líquido (Punto 2). El afluyente entra por una tubería de 12.7 mm (1/2 in) la cual está acoplada a un tubo de 38.1 mm (1 1/2 in) donde el líquido entra en contacto con el lodo. El flujo de agua asciende por la columna hasta el separador trifásico en donde sedimentan los gránulos de lodo, se captura el gas y se dirige el líquido a la salida de los reactores, ver Figura 6.

Figura 6 Esquema reactor UASB.



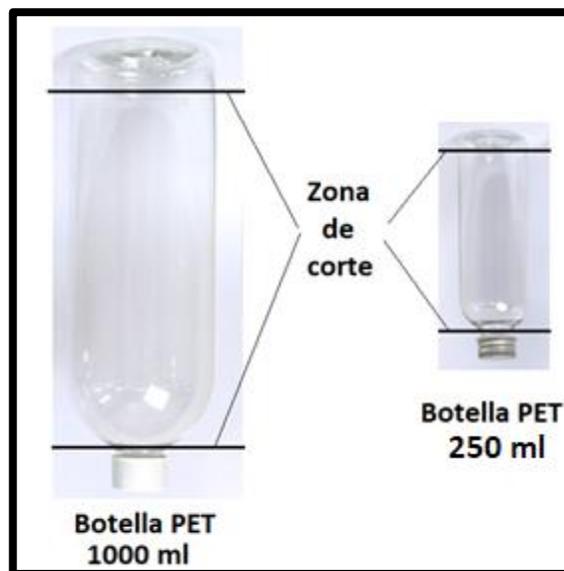
Para evitar filtraciones se utilizan empaques de jardinería con los acoples macho de instalación eléctrica de PVC 1/2", ver Figura 7.

Figura 7 Detalle acoples de 1/2"



Para mejorar la operación del reactor y evitar el flujo de gránulos de lodo, las botellas de PET de 250 ml y 1000 ml se cortan y posicionan de la siguiente manera:

Figura 8 Corte y posición botellas PET



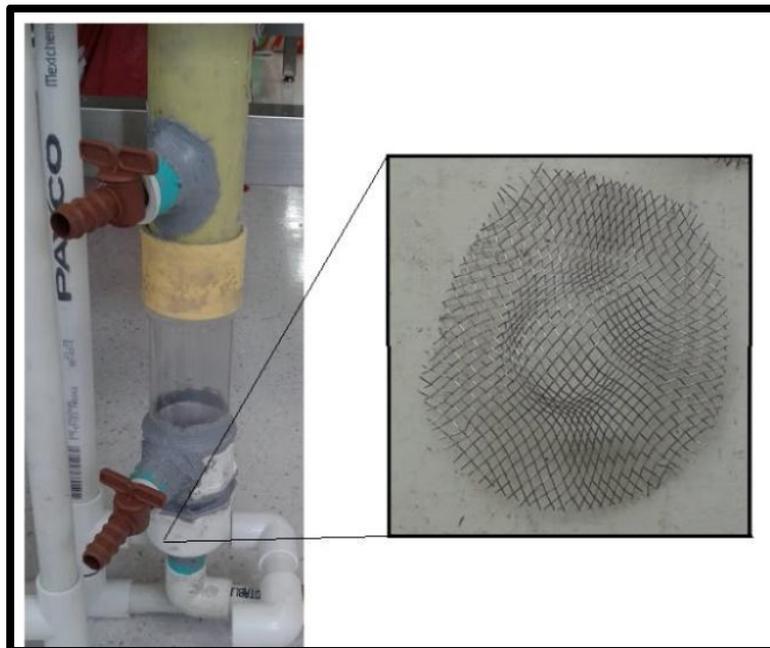
En los puntos de muestreo se colocan llaves de jardinería, para garantizar el sello, también se utilizan empaques de jardinería y arandelas en la parte interna del reactor, ver Figura 9.

Figura 9 Detalle puntos de muestreo



Para evitar el paso de gránulos de lodo a la tubería del afluente, se recomienda colocar una maya en la parte baja del reactor, ver Figura 10.

Figura 10 Detalle inicio de la zona de lodos



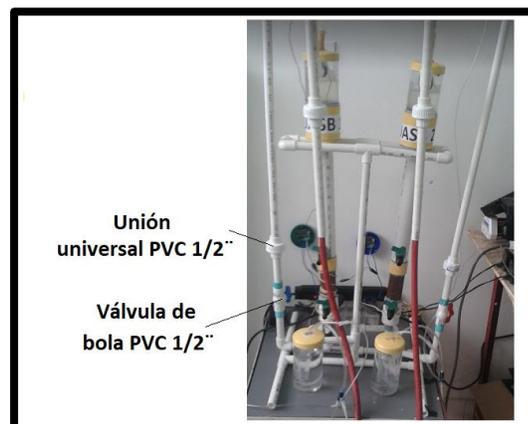
La sonda de temperatura se introduce al reactor por la tubería del efluente, la sonda debe llegar hasta la zona de lodos, ver Figura 11.

Figura 11 Detalle sonda de temperatura.



Para la limpieza de la tubería del afluente, se instala una válvula de bola PVC 1/2" y una unión universal PVC 1/2", ver Figura 12.

Figura 12 Detalle para limpieza de la tubería del afluente

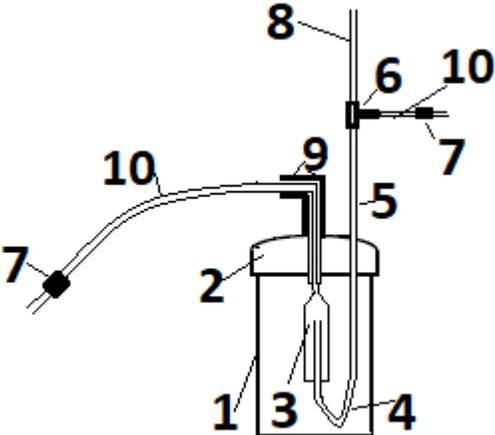


Finalmente, para evitar fugas en el reactor, se utiliza sellador adhesivo SISTA FT101 en todas las zonas en donde hay uniones.

2.2 MATERIALES SISTEMA MEDICIÓN DE METANO

Los materiales necesarios para la construcción del sistema para medir la producción de metano son:

Tabla 3 Materiales sistema medición de metano

	1	Botella PET 1000 ml
	2	Tapón instalación sanitaria PVC 3 "
	3	Tubo falcón
	4	Manguera de silicona
	5	Manguera de rígida ¼"
	6	Acople rápido T npt ¼" salida de rosca
	7	Sello de venoclisis
	8	Manguera de acuario
	9	Codo o T PVC ½"
	10	Manguera de venoclisis

2.3 CONSTRUCCIÓN SISTEMA MEDICIÓN DE METANO

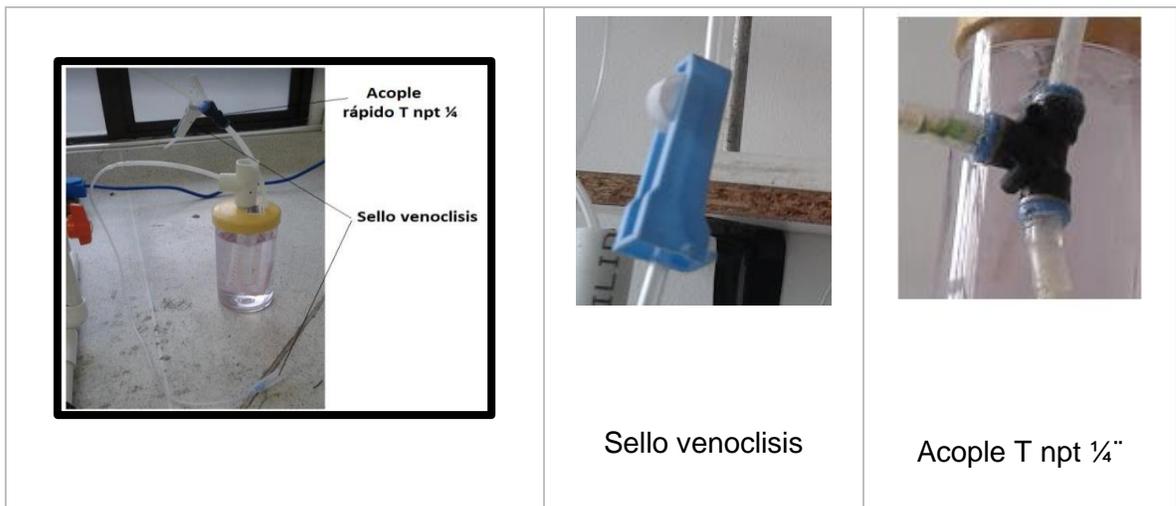
Se corta el cuello de la botella PET de 1000 ml. Se acopla una manguera rígida ¼" en el extremo del tubo falcon, se utiliza sellador adhesivo SISTA FT101 para garantizar que no hallan fugas, ver Figura 13.

Figura 13 Detalle sistema medición de metano



El sistema de purga está conformado por un acople rápido T npt ¼" y un sello de venoclisis, ver Figura 14.

Figura 14 Detalle sello de venoclisis y acople T npt ¼".



2.4 MATERIALES SISTEMA DE BOMBEO

Como ya se mencionó, los reactores son alimentados por medio de bombas peristálticas, las cuales fueron diseñadas en la Universidad Antonio Nariño. Se utiliza un motor paso a paso de 12 V (REF 35BYJ46), cuatro copas CrV de 3/8", manguera siliconada (REF 3/32*5/32) y cuatro tornillos (1/8).

Figura 15 Detalle bomba peristáltica.



2.5 ENSAMBLAJE SISTEMA DE BOMBEO

A continuación, se muestra el ensamblaje de las mismas.

Figura 16 Ensamblaje bombas peristálticas





Pieza 3

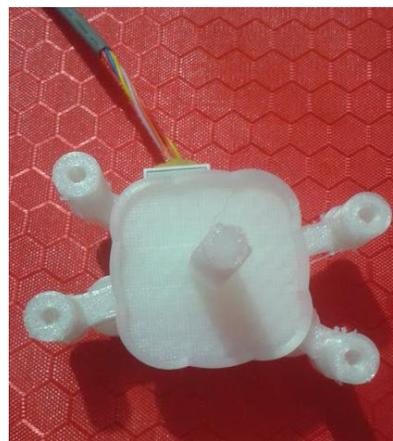


Ensamblaje bomba

Ajustar la pieza 2 con la 3.



Pieza 4



Ensamblaje bomba

La pieza 4 tiene en la base una hendidura, la cual ajusta con la pieza 2.



Se colocan las 4 copas sobre la pieza 4.



Pieza 5



Ensamblaje bomba

Colocar la pieza 5 sobre la pieza 3.

150 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio



Pieza 6



Ensamblaje bomba

Se coloca la pieza 6 sobre las copas.

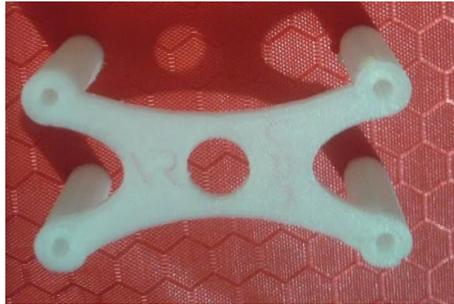


Pieza 7



Ensamblaje bomba

La pieza 7 se atornilla a la pieza 4.



Pieza 8



Ensamblaje bomba

Se ajusta la pieza 8 con la pieza 7. Se unen todas las piezas con cuatro tornillos.



Ensamblaje bomba final



Sistema de control de velocidad.

Finalmente se coloca la manguera siliconada (REF 3/32*5/32), ajustándola en los pasadores de la pieza 5. El sistema de control de velocidad se alimenta con una fuente de 12V – 2A.

3 OPERACIÓN

3.1 ENSAYOS PRELIMINARES

Antes de la puesta en marcha inicial, se deben realizar varios ensayos preliminares, en donde se incluye la caracterización del lodo y del agua residual a tratar, así mismo, se recomienda ajustar los caudales con los cuales se va a operar el sistema.

Para caracterizar el lodo dentro de los ensayos típicos se encuentran determinación de sólidos (sólidos suspendidos volátiles SSV y sólidos suspendidos totales SST), índice volumétrico de lodos, y ensayo de actividad metanogénica específica.

Para caracterizar del agua residual a tratar se debe establecer el pH y la DQO (demanda química de oxígeno, total y soluble).

Al determinar el caudal de operación se establece el tiempo de retención hidráulico, con esta información es posible establecer la cantidad y la periodicidad con la que se debe alimentar el reactor.

3.2 PUESTA EN MARCHA INICIAL

Para poner en funcionamiento el reactor por primera vez, se adiciona el lodo retirando el tapón de PVC de 3". Se recomienda alimentar el reactor con un volumen de lodo correspondiente a 1/3 de el volumen total del reactor. A continuación, se alimenta el reactor con el agua residual a estudiar, el nivel del agua debe llegar hasta la zona del separador trifásico. Finalmente, se sella el reactor con el sellador adhesivo SISTA FT101.

Paralelamente, se prepara la solución NaOH que va a permitir medir la producción de metano. Se inicia el bombeo y se enciende el sistema de control de temperatura. Para que

el sistema se equilibre, se debe ajustar la presión hidrostática, de lo contrario, llegará agua al sistema de medición de metano, esto se logra cambiando la altura de dicho sistema.

Cuando se va a estudiar la remoción de algún contaminante en particular, se recomienda operar el reactor inicialmente sin dicho contaminante, permitiendo la adaptación de los microorganismos al agua residual a tratar. Esta etapa puede durar varios días y puede culminar cuando el sistema remueva aproximadamente el 80% de la DQO.

3.3 OPERACIÓN

Una vez establecidas las condiciones de operación (caudal, tiempo de retención hidráulico, periodicidad de los muestreos), y garantizando que el sistema esté en equilibrio, se inicia la operación en continuo del reactor.

Durante la operación, los parámetros de control están relacionados con la eficiencia de remoción de materia orgánica o del material contaminante en estudio, la estabilidad del proceso y la calidad del lodo, Tabla 4.

Tabla 4 Parámetros a monitorear durante la fase de operación

MONITOREO	PARÁMETROS DE CONTROL	PUNTOS DE MONITOREO
Eficiencia	DQO y/o contaminante en estudio	Afluente y efluente
Estabilidad	pH	Afluente y efluente
	AGV	Afluente y efluente
	Alcalinidad	Afluente y efluente
Calidad del inocuo	SSV/SST	-

En general la operación del reactor UASB consta de los siguientes pasos:

1. Prepara o alistar agua residual en estudio.
2. Llenado del tanque del afluente.

3. Toma de muestra del afluente (250 ml).
4. Registrar el volumen del efluente.
5. Toma de muestra del efluente (250 ml).
6. Vaciado y limpieza del tanque del efluente.
7. Limpieza de mangueras del afluente.
8. Revisión del funcionamiento del sistema de bombeo, lubricar la zona de contacto de la manguera y las copas.
9. Toma de lectura de la producción de metano.
10. Purga del sistema de medición de metano.

3.4 MANTENIMIENTO

- Periódicamente se deben limpiar de las mangueras del afluente, teniendo en cuenta que cuando estas se colmatan por la presencia de biomasa, disminuye el caudal de operación. Para mayor facilidad se recomienda utilizar agua caliente en la limpieza de las mangueras.
- Periódicamente se debe limpiar la tubería del afluente, para esto se cierra la válvula de bola PVC ½" y se separa la tubería de la unión universal PVC ½".
- Periódicamente se debe limpiar la tubería del efluente, separando la tubería de la unión universal PVC ½".
- Habitualmente se debe realizar la limpieza de los tanques del afluente para evitar el crecimiento de biomasa dentro de los mismos.
- Cuando el reactor a operado constantemente por mucho tiempo (2 a 3 meses), en la zona en donde está el cable de resistencia es posible que el sellante se ablande generando fugas, por tanto, se debe verificar el estado del sellante y de ser necesario se debe reforzar el sello.
- En el sistema de medición de metano, como indicador se adiciona fenolftaleína a la solución de NaOH, otorgándole un color rosado intenso. Cuando la solución pierde el color se debe preparar más reactivo.

4 RECOMENDACIONES

- Una vez construido el reactor se deben realizar pruebas para garantizar que no hallan fugas. Se recomienda llenar el reactor totalmente y dejarlo cargado por un par de días para comprobar los sellos.
- No se debe encender el control de temperatura si el reactor no está cargado debido a que se pueden generar deformaciones en la zona de la botella PET de 250 ml.
- Para mejorar el funcionamiento de las bombas peristálticas diseñadas en la Universidad Antonio Nariño, se recomienda mantener lubricada la zona en donde la manguera siliconada entra en contacto con las copas con glicerina.
- Cuando se ponen a operar las bombas por primera vez o después de detener el sistema para realizar limpiezas o mantenimientos, es posible que las bombas no tengan la capacidad de succionar correctamente, para esto con ayuda de una jeringa se succiona el aire de la manguera, después de realizar esta operación la bomba comenzará a funcionar con normalidad.
- Si se observan cambios en el caudal que no se deban a la colmatación de las mangueras, se recomienda revisar las piezas que componen las bombas peristálticas, cuando el reactor a operado continuamente por mucho tiempo, es posible que se generen fracturas de las piezas (especialmente en la pieza número 1), ver Figura 16. También es normal que se genere desgaste en la base de la pieza número 4 que está en contacto directo con el motor.
- Se debe tener especial cuidado con el sistema de medición de metano, si el volumen de NaOH desplazado llega al borde del tubo falcon es altamente posible que la producción de metano sea superior a los 50 ml (volumen del tubo falcon) y el gas esté escapando sin cuantificarse. En este caso, se debe verificar cuanto metano se genera en un tiempo determinado (ejemplo 1 hora), de esta manera mientras que se realizan las actividades de alimentación del reactor y toma de muestras se registra la producción de metano.
- En la literatura se menciona que el intervalo óptimo de pH para la operación de un reactor anaerobio está entre 6.8 y 7.5 (Seghezzeo, 2015), por tanto, en los casos que sea necesario se debe ajustar el pH en el afluente.

- En cuanto a la alcalinidad, en la literatura se establece que esta debe estar alrededor de 1000 mg/L de CaCO₃ para que el reactor tenga suficiente capacidad tampón (Seghezzo, 2015)

5 REFERENCIAS

- Chen, Y., He, J., Mu, Y., Huo, Y.-C., Zhang, Z., Kotsopoulos, T. A., & Zeng, R. J. (2015). Mathematical modeling of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors: Simultaneous accounting for hydrodynamics and bio-dynamics. *Chemical Engineering Science*, 137, 677-684. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.016>
- Díaz - Báez, M. C., Espitia Vargas, S. E., & Molina Pérez, F. (2002). *Anaerobic digestion an approach to technology / Digestión anaerobia una aproximación a la tecnología* (Primera). Universidad Nacional de Colombia.
- Lettinga, G., & Hulshoff Pol, L. W. (1991). UASB-Process Design for Various Types of Wastewaters. *Water Science and Technology*, 24(8), 87-107. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0220>
- Seghezzo, D. L. (2015). *Diseño de reactores up flow anaerobic sludge blanket (UASB)*.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Metcalf & Eddy (Eds.). (1991). *Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse* (3rd ed). New York: McGraw-Hill.

ANEXO 1 AGUA RESIDUAL SINTÉTICA

A continuación, se presenta la receta para preparar agua residual sintética, cuya fuente de carbono proviene de glucosa y ácido glutámico con una concentración de 1950 mg/L para cada uno y glicerol. El agua residual se suplementa con un medio de sales constituido por cloruro de amonio, cloruro de sodio, cloruro de calcio, dihidrógeno fosfato de potasio y sulfato de magnesio hidratado en las concentraciones que se relacionan en la siguiente tabla (Díaz-Báez, 1985). La DQO (DQO_i) soluble del agua residual sintética fue de 2600 mg/L.

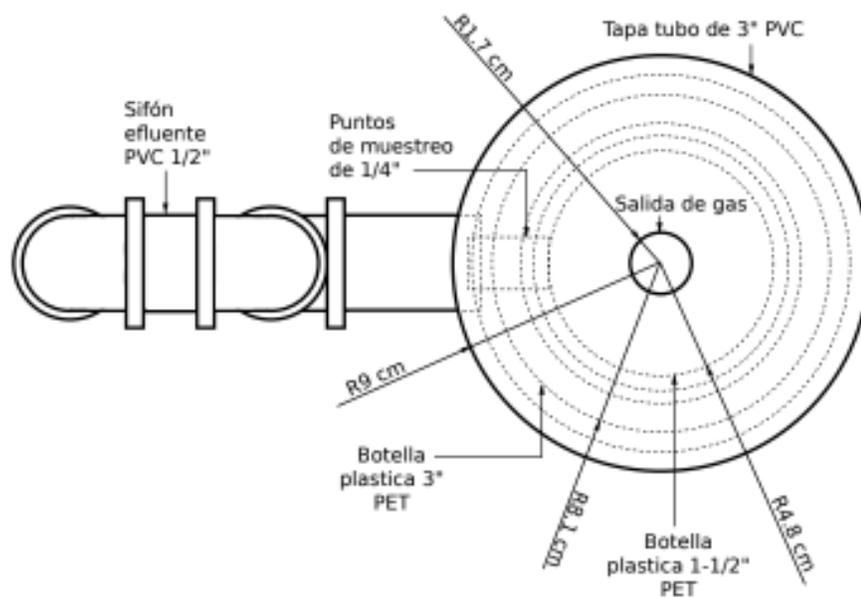
Componente	Concentración (mg/L)
Glucosa	1950
Ácido Glutámico	1950
Glicerol	200
Cloruro de amonio	360
Cloruro de sodio	50
Dihidrógeno fosfato de potasio	30
Cloruro de calcio dihidratado	24
Sulfato de magnesio hidratado	7,5

ANEXO 2 PROVEEDORES MATERIALES

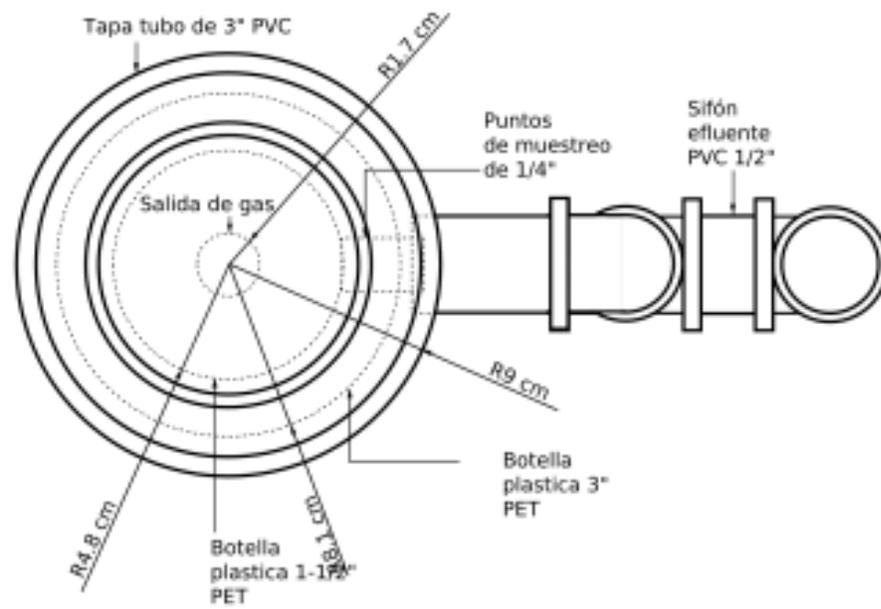
La mayoría de los materiales para construir el reactor UASB se pueden encontrar en ferreterías o almacenes como HOMECENTER. A continuación, se listan los proveedores de algunos de los materiales requeridos.

Material	Proveedor
Botella PET 250 ml y 1000 ml	ENVASAR, QUIMIENVASES
Llaves y empaques de jardinería	HOMECENTER
Acople rápido T npt ¼" salida de rosca	SUMINISTROS HIDRÁULICOS
Maguera de silicona 3/32*5/32	REPRESENTACIONES INDUSTRIALES
Sonda de temperatura (Diymore DS18B20)	MECATRONICA
Motor paso a paso de 12 V (REF 35BYJ46)	SIGMA
Bombas peristálticas y sistema de control de temperatura.	Universidad Antonio Nariño Profesor Juan Daniel Valderrama juan.d.valderrama@gmail.com

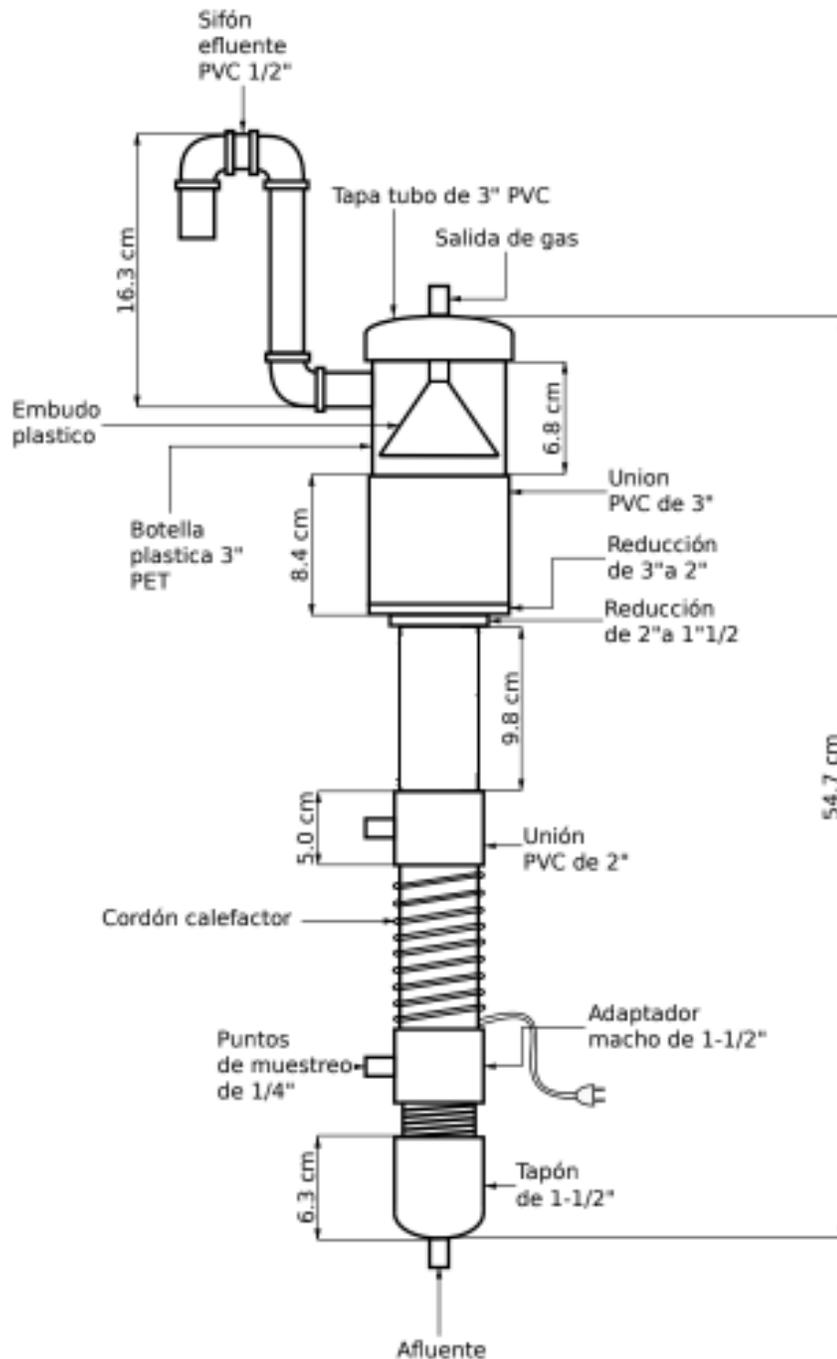
ANEXO 3 PLANOS REACTOR UASB



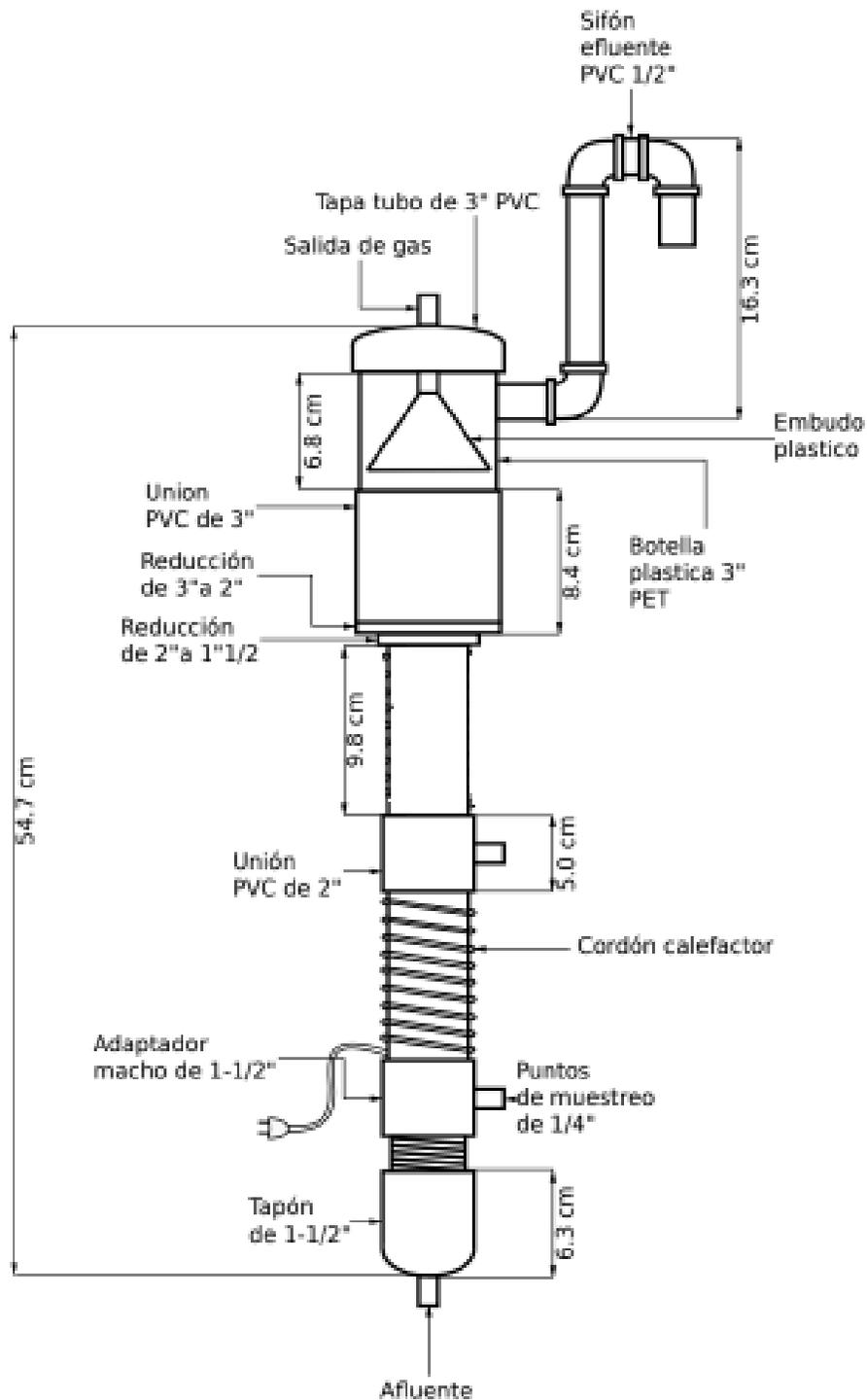
Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala 1:1	Reactor UASB	Plano # 01
	Superior	Hoja 1 de 1



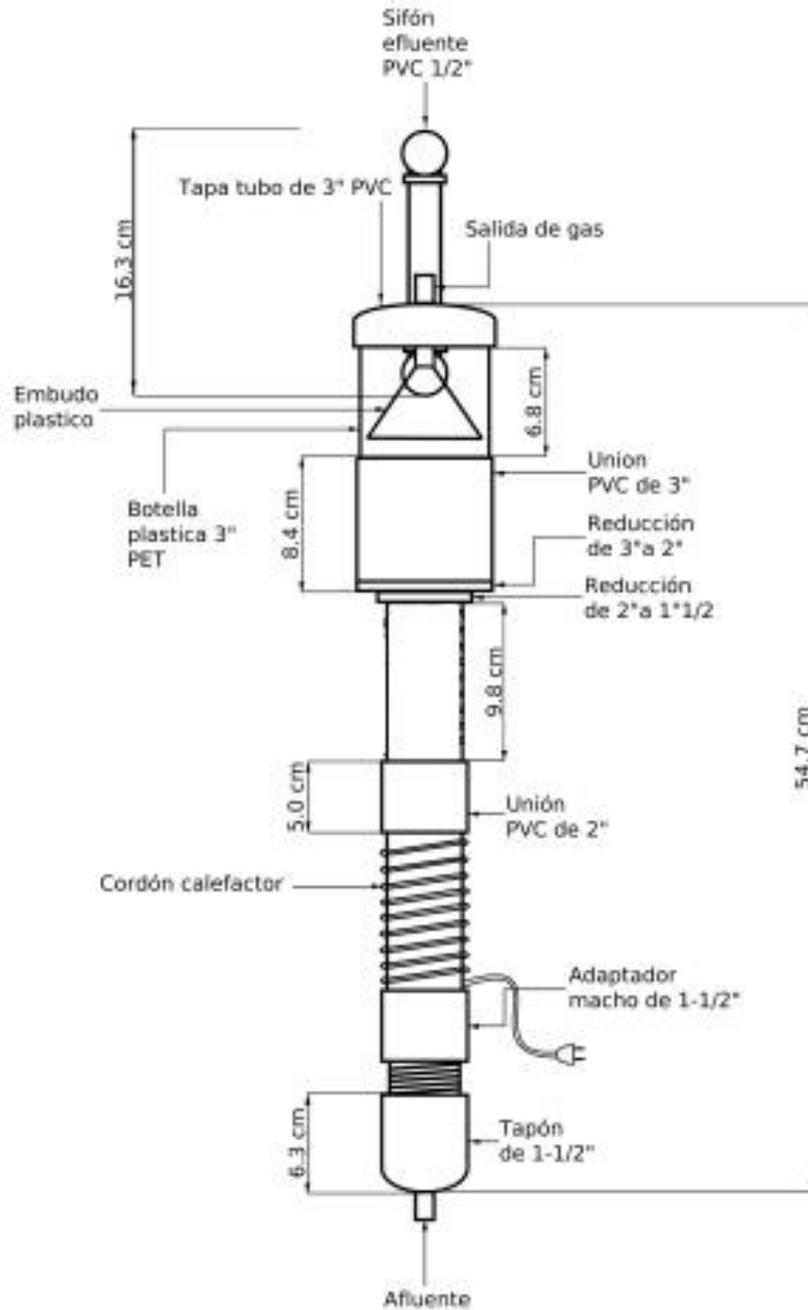
Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala 1:1	Reactor UASB Inferior	Plano # 02 Hoja 1 de 1



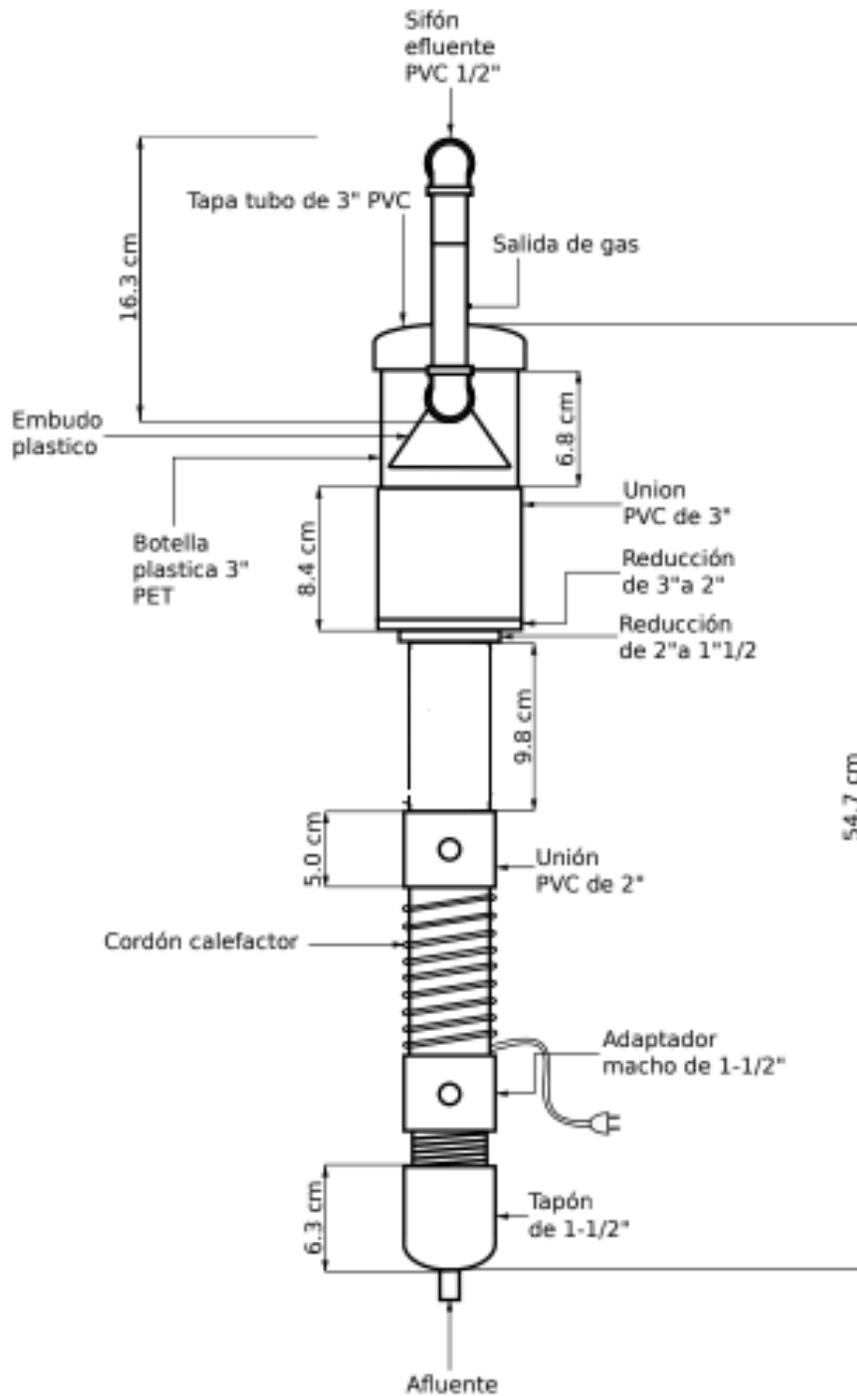
Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala 1:3	Reactor UASB	Plano # 03
	Anterior	Hoja 1 de 1



Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala 1:3	Reactor UASB	Plano # 04
	Posterior	Hoja 1 de 1



Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala	Reactor UASB	Plano # 05
1:3	Lateral derecha	Hoja 1 de 1



Universidad Antonio Nariño Grupo de investigación GRESIA		
Escala 1:3	Reactor UASB	Plano # 06
	Lateral izquierda	Hoja 1 de 1

ANEXO 4. Ensayo con trazadores

Muestra de cálculo

t (s)	C(t) - [OH-] M	Área bajo [OH-]	E(t) promedio	Área bajo E(t)	F(t)	tE(t)	Área bajo tE(t)	(t ²)*E(t)	Área bajo (t ²)*E(t)	((t-tm) ³)*(E(t))	Área bajo ((t-tm) ³)*(E(t))	t/t0	1-F(t)
0	7.8E-05	4.0E-04	6.3E-08	3.18E-07	0.00	0.00E+00	8.04E-07	0.00E+00	4.02E-06	0.00E+00	2.01E-05	0.00000	100
5	8.0E-05	4.1E-04	6.4E-08	3.25E-07	0.00	3.21E-07	2.45E-06	1.61E-06	2.04E-05	8.04E-06	1.84E-04	0.00056	100
10	8.2E-05	4.1E-04	6.6E-08	3.29E-07	0.00	6.57E-07	4.11E-06	6.57E-06	5.34E-05	6.57E-05	7.19E-04	0.00112	100
15	8.2E-05	4.1E-04	6.6E-08	3.33E-07	0.00	9.87E-07	5.83E-06	1.48E-05	1.04E-04	2.22E-04	1.90E-03	0.00168	100
63180	0.0002263	1.13E-03	1.8E-07	9.08E-07	1.00	1.15E-02	5.73E-02	7.25E+02	3.62E+03	4.58E+07	2.29E+08	7.06790469	0.00
63185	0.0002263	9.17E-04	1.8E-07	7.36E-07	1.00	1.15E-02	4.65E-02	7.25E+02	2.94E+03	4.58E+07	1.86E+08	7.06846403	0.00
63190	0.00014062	3.52E-04	1.1E-07	2.82E-07	1.00	7.13E-03	1.78E-02	4.50E+02	1.13E+03	2.85E+07	7.12E+07	7.06902338	0.00
				1.00E+00		tm (s)	1.42E+04		2.61E+08		6.33E+12		
						tm (h)	3.95	σ ²	5.90E+07	s ³	9.40E+06		
								σ	7683	S (s ^{1/2})	211		
										S (h ^{1/2})	0,06		

ANEXO 5. Control reactor UASB

- Remoción de DQO – COV variable.

Fecha	Día	DQO Total (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)	DQO Soluble (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)
		Afluyente	Efluyente		Afluyente	Efluyente	
06/04/2018	1	2480			2480		
09/04/2018	4	2560	1520	39	2320	1520	39
11/04/2018	6	2320	1680	34	2320	1600	31
13/04/2018	8	2560	1440	38	2240	1280	45
16/04/2018	11	2400	1760	31	2240	1120	50
18/04/2018	13	2560	1600	33	2240	1600	29
20/04/2018	15	2480	1440	44	2240	1440	36
23/04/2018	18	2400	1520	39	2400	1520	32
25/04/2018	20	2480	1520	37	2240	1440	40
27/04/2018	22	2400	1520	39	2400	1520	32
30/04/2018	25	2480	1280	47	2240	1120	53
02/05/2018	27	2400	1280	48	2240	1200	46
04/05/2018	29	1600	1280	47	1280	1120	50
07/05/2018	32	1280	640	60	1280	320	75
09/05/2018	34	1280	640	50	1120	320	75
11/05/2018	36	1280	480	63	1280	360	68
16/05/2018	41	1280	384	70	1120	320	75
18/05/2018	43	1280	384	70	1280	128	89
21/05/2018	46	1760	280	78	1760	160	88
23/05/2018	48	1760	280	84	1760	120	93
25/05/2018	50	1760	600	66	1600	480	73
28/05/2018	53	4000	200	89	3600	120	93
30/05/2018	55	4400	1160	71	3600	560	84
01/06/2018	57	4400	512	88	4000	448	88
06/06/2018	62	4000	512	88	4000	512	87
08/06/2018	64	4400	1200	70	4400	1200	70

168 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

Fecha	Día	DQO Total (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)	DQO Soluble (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)
		Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
13/06/2018	69	8800	1920	56	8800	1440	67
15/06/2018	71	8800	3360	62	8800	3040	65
18/06/2018	74	8800	4800	45	8800	3600	59
20/06/2018	76	17600	6400	27	17600	5600	36
22/06/2018	78	20000	4400	75	20000	4800	73
25/05/2018	81	15200	5200	74	15200	2800	86
27/06/2018	83	16000	4800	68	16000	4800	68
29/06/2018	85	21600	14400	10	16000	14400	10
04/07/2018	90	18800	7600	65	18000	6800	58
06/07/2018	92	21600	8800	53	19200	8800	51
09/07/2018	95	21600	8800	59	19200	8800	54
11/07/2018	97	52800	10400	52	44800	9600	50
13/07/2018	99	22400	12800	76	22400	11200	75

- Parámetros físico químicos primer Arranque – COV variable.

Fecha	Día	Efluente			
		pH	Alcalinidad Total (mg CaCO ₃)/L	AGV (mgDQO/L)	DQO CH ₄ (mg/l)
06/04/2018	1				
09/04/2018	4	7.33	500	100	900
11/04/2018	6	5.71	429	140	520
13/04/2018	8	6.79	471	120	1020
16/04/2018	11	7.12	420	100	580
18/04/2018	13	6.09	420	60	840
20/04/2018	15	7.6	460	120	920
23/04/2018	18	7.22	500	120	780
25/04/2018	20	7.24	500	100	860
27/04/2018	22	7.63	600	100	780
30/04/2018	25	7.9	560	100	1080
02/05/2018	27	7.53	680	120	1020
04/05/2018	29	7.92	680	100	276
07/05/2018	32	8.07	380	44	568
09/05/2018	34	6.93	228	72	576
11/05/2018	36	7.06	140	64	750
16/05/2018	41	6.49	136	50	831
18/05/2018	43	6.87	260	65	848
21/05/2018	46	7.7	272	48	1416
23/05/2018	48	7.27	420	64	1376
25/05/2018	50	8.06	532	104	1010
28/05/2018	53	7.4	540	150	3700
30/05/2018	55	6.95	444	100	3120
01/06/2018	57	7.13	412	120	3828
06/06/2018	62	7.07	480	60	3312
08/06/2018	64	5.33	520	176	3020
13/06/2018	69	6.25	1120	180	6672
15/06/2018	71	5.06	520	208	5280
18/06/2018	74	5.45	520	160	3776
20/06/2018	76	5.22	548	224	11000
22/06/2018	78	5.56	564	200	15420

170 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

Fecha	Día	Efluente			
		pH	Alcalinidad Total (mg CaCO ₃)/L	AGV (mgDQO/L)	DQO CH ₄ (mg/l)
25/05/2018	81	6.94	920	180	9776
27/06/2018	83	5.74	728	224	10960
29/06/2018	85	5.55	680	240	7008
04/07/2018	90	5.51	548	192	11020
06/07/2018	92	5.29	548	180	10216
09/07/2018	95	6.09	568	184	10176
11/07/2018	97	5.58	440	224	35020
13/07/2018	99	5.16	524	180	11040

- Parámetros hidráulicos primer Arranque – COV variable.

FECHA	HORA	Tiempo		Volumen	Caudal	TRH	DQO _f	COV	COE
		(h)	(min)	(L)	L/día	(días)	(mg/L)	gDQO/L*día	gDQO/g SSV*día
06/04/2018	12:25:00								
09/04/2018	2:00:00	72.68	4361	1.06	0.350	4.29	2560	0.597	0.0164
11/04/2018	11:13	44.22	2653	0.68	0.370	4.06	2320	0.572	0.0157
13/04/2018	3:00	51.78	3107	0.68	0.316	4.75	2560	0.539	0.0148
16/04/2018	3:05	72.08	4325	0.83	0.276	5.43	2400	0.442	0.0121
18/04/2018	10:48	43.72	2623	0.53	0.293	5.12	2560	0.500	0.0137
20/04/2018	2:20	51.53	3092	0.53	0.248	6.04	2480	0.411	0.0113
23/04/2018	12:16	70.93	4256	1.13	0.381	3.94	2400	0.609	0.0167
25/04/2018	10:10	45.90	2754	0.72	0.378	3.97	2480	0.625	0.0171
27/04/2018	12:50	48.67	2920	0.72	0.357	4.21	2400	0.571	0.0156
30/04/2018	11:50	95.00	5700	1.38	0.347	4.32	2480	0.574	0.0157
02/05/2018	12:15	49.58	2975	0.88	0.428	3.51	2400	0.685	0.0188
04/05/2018	1:20	51.78	3107	0.88	0.410	3.66	1600	0.437	0.0120
07/05/2018	2:20	73.00	4380	1.48	0.485	3.09	1280	0.414	0.0113
09/05/2018	1:38	47.30	2838	0.90	0.457	3.28	1280	0.390	0.0107
11/05/2018	2:27	48.70	2922	0.85	0.419	3.58	1280	0.357	0.0098
16/05/2018	10:10	116.72	7003	0.40	0.082	18.24	1280	0.070	0.0019

FECHA	HORA	Tiempo		Volumen	Caudal	TRH	DQO _f	COV	COE
		(h)	(min)	(L)	L/día	(días)	(mg/L)	gDQO/L*día	gDQO/g SSV*día
18/05/2018	4:20	54.17	3250	1.20	0.532	2.82	1280	0.454	0.0124
21/05/2018	12:30	68.17	4090	1.30	0.458	3.28	1760	0.537	0.0147
23/05/2018	10:20	45.83	2750	0.65	0.340	4.41	1760	0.399	0.0109
25/05/2018	3:10	52.17	3130	1.20	0.552	2.72	1760	0.648	0.0177
28/05/2018	2:50	71.67	4300	0.78	0.260	5.78	4000	0.692	0.0190
30/05/2018	10:45	44.92	2695	0.95	0.508	2.96	4400	1.489	0.0408
01/06/2018	1:17	52.08	3125	0.45	0.207	7.23	4400	0.608	0.0167
06/06/2018	10:10	116.88	7013	0.50	0.103	14.61	4000	0.274	0.0075
08/06/2018	12:36	53.43	3206	1.03	0.460	3.26	4400	1.350	0.0370
13/06/2018	5:00	124.60	7476	2.28	0.438	3.42	8800	2.571	0.0704
15/06/2018	1:45	43.75	2625	0.98	0.535	2.80	8800	3.138	0.0860
18/06/2018	4:55	51.17	3070	1.40	0.657	2.28	8800	3.853	0.1055
20/06/2018	2:35	45.75	2745	0.85	0.446	3.36	17600	5.232	0.1433
22/06/2018	1:50	47.25	2835	0.55	0.279	5.37	20000	3.725	0.1021
25/06/2018	4:45	75.00	4500	0.90	0.288	5.21	15200	2.918	0.0800
27/06/2018	4:00	47.23	2834	0.15	0.076	19.68	16000	0.813	0.0223
29/06/2018	5:00	49.00	2940	0.20	0.098	15.31	21600	1.411	0.0386
04/07/2018	4:00	119	7140	0.90	0.182	8.26	18800	2.275	0.0623
06/07/2018	2:36	46.5	2790	1.32	0.679	2.21	21600	9.773	0.2678
09/07/2018	3:05	72.5	4350	0.65	0.215	6.97	21600	3.098	0.0849
11/07/2018	2:15	47	2820	0.73	0.370	4.05	28800	7.108	0.1947
13/07/2018	2:25	48	2880	1.25	0.625	2.40	1600	0.667	0.0183

172 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

- Remoción de DQO – COV constante.

Fecha	Día	DQO Total (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)	DQO Soluble (mg/l O ₂)		Remoción DQO (%)
		Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
03/09/2018	41	1120	0		1120	0	
05/09/2018	43	1120	320	71	1120	320	71
07/09/2018	45	1120	240	79	1120	240	79
12/09/2018	50	1600	320	71	1120	320	71
14/09/2018	52	1120	320	80	1120	320	71
17/09/2018	55	1280	260	77	1280	260	77
19/09/2018	57	1200	200	84	1120	200	84
21/09/2018	59	1280	100	92	1280	100	91
24/09/2018	62	1280	240	81	1280	240	81
26/09/2018	64	1280	144	89	1280	144	89
28/09/2018	66	1280	64	95	1280	64	95
01/10/2018	69	1280	48	96	1280	48	96
03/10/2018	71	1200	180	86	1200	180	86
05/10/2018	73	1200	160	87	1200	160	87
08/10/2018	76	1360	120	90	1360	120	90
12/10/2018	80	1280	380	72	1280	380	72
17/10/2018	85	1840	160	88	1840	160	88
19/10/2018	87	1840	400	78	1840	400	78
22/10/2018	90	1840	220	88	1840	220	88

- Parámetros físico químicos segundo Arranque – COV constante.

Fecha	Día	Efluente			
		pH	Alcalinidad Total (mg CaCO ₃)/L	AGV (mgDQO/L)	DQO CH ₄ (mg/l)
03/09/2018	41	5.72	116	56	744
05/09/2018	43	7.24	112	60	820
07/09/2018	45	7.17	88	80	720
12/09/2018	50	6.14	104	64	1216

Fecha	Día	Efluente			
		pH	Alcalinidad Total (mg CaCO ₃)/L	AGV (mgDQO/L)	DQO CH ₄ (mg/l)
14/09/2018	52	7.8	80	60	800
17/09/2018	55	6.33	124	72	1008
19/09/2018	57	7.26	80	80	1020
21/09/2018	59	7.46	96	56	984
24/09/2018	62	6.23	80	80	1056
26/09/2018	64	7.7	96	68	1148
28/09/2018	66	7.6	92	88	1144
01/10/2018	69	7.18	108	60	1040
03/10/2018	71	7.82	140	64	976
05/10/2018	73	7.18	128	68	1012
08/10/2018	76	7.55	140	52	928
12/10/2018	80	7.6	124	60	1060
17/10/2018	85	7.7	80	56	1384
19/10/2018	87	7.74	96	80	1540
22/10/20148	90	7.68	96	85	1555

- Parámetros hidráulicos segundo Arranque – COV constante.

FECHA	HORA	Tiempo		Volumen	Caudal	TRH	DQO _{sustrato}	COV	COE
		(h)	(min)	(L)	L/día	(días)	(mg/L)	gDQO/L.día	gDQO/g SSV.día
03/09/2018	10:25	67	4020	1.80	0.525	2.38	1120	0.470	0.0129
05/09/2018	11:20	49	2940	0.53	0.35	3.57	1120	0.314	0.0086
07/09/2018	1:10	50	3000	0.35	0	0.00	1120	0.000	0.0000
12/09/2018	4:25	75	4500	0.00	0.85	1.47	1600	1.088	0.0298
14/09/2018	3:20	47	2820	0.85	0.1	12.50	1120	0.090	0.0025
17/09/2018	2:10	74	4440	0.10	1.255	1.00	1280	1.285	0.0352
19/09/2018	4:20	47	2820	1.26	1.025	1.22	1200	0.984	0.0270
21/09/2018	3:00	47	2820	1.03	1.25	1.00	1280	1.280	0.0351
24/09/2018	11:00	76	4560	1.25	1	1.25	1280	1.024	0.0281
26/09/2018	3:00	53	3180	1.00	0.6	2.08	1280	0.614	0.0168

174 Evaluación de la remoción de azitromicina disuelta en agua residual sintética en un reactor UASB a escala de laboratorio

FECHA	HORA	Tiempo		Volumen	Caudal	TRH	DQO _{sustrato}	COV	COE
		(h)	(min)	(L)	L/día	(días)	(mg/L)	gDQO/L.día	gDQO/g SSV.día
28/09/2018	1:30	47	2790	0.60	0.425	2.94	1280	0.435	0.0119
01/10/2018	11:30	70	4200	0.43	0.94	1.33	1280	0.963	0.0264
03/10/2018	12:10	49	2940	0.94	0.25	5.00	1200	0.240	0.0066
05/10/2018	3:20	51	3060	0.25	0.7	1.79	1200	0.672	0.0184
08/10/2018	5:10	74	4440	0.70	1.4	0.89	1360	1.523	0.0417
12/10/2018	12:00	91	5460	1.40	1.6	0.78	1280	1.638	0.0449
17/10/2018	12:40	120	7200	1.60	0.3	4.17	1840	0.442	0.0121
19/10/2018	12:00		0	0.30	0.75	1.67	1840	1.104	0.0302
22/10/20148	12:00		0	0.75	0.8	1.56	1840	1.178	0.0323

10. Bibliografía

APHA (2017). Standard Methods for the examination of water and wastewater.

Arévalo, Y.V.T., and Chaparro, T.R. (2016). Specific methanogenic activity of an aqueous solution of amoxicillin -Actividad metanogénica específica de una solución acuosa de amoxicilina. 5.

Bado, I., Cordeiro, N., García, V., Robino, L., Seija, V., and Vignoli, R. Principales grupos de antibióticos. 23.

Barceló, D., Piña, B., Hernando, M.D., and Ginebreda, A. (2002). Los contaminantes emergentes en los sistemas de saneamiento y sus efectos ambientales. 37.

Batstone, D.J., Hernandez, J.L.A., and Schmidt, J.E. (2005). Hydraulics of laboratory and full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 91, 387–391.

Bolivar, E. (2004). Determination of the anaerobic biodegradability of the liquid waste of an industry of Sabah-Determinación de la biodegradabilidad anaerobia del residuo líquido de una industria de sabajón.

CAR (2012). Adecuación hidráulica y recuperación ambiental río Bogotá (Bogotá).

Cardemil, F. (2017). Análisis de comparación y aplicaciones del método de Bland-Altman: ¿concordancia o correlación? *Medwave* 17.

Cerqueira, M.B.R., Soares, K.L., Caldas, S.S., and Primel, E.G. (2018). Sample as solid support in MSPD: A new possibility for determination of pharmaceuticals, personal care and degradation products in sewage sludge. *Chemosphere* 211, 875–883.

Chávez, C.J.C., and Báez, M.C.D. (2003). Ensayos de biodegradabilidad anaerobia de efluentes cerveceros con lodo granular y lodo floculento. 9.

Chelliapan, S., Wilby, T., and Sallis, P.J. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res.* 40, 507–516.

Chen, Y., He, J., Mu, Y., Huo, Y.-C., Zhang, Z., Kotsopoulos, T.A., and Zeng, R.J. (2015). Mathematical modeling of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors: Simultaneous accounting for hydrodynamics and bio-dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 137, 677–684.

Chen, Y., Vymazal, J., Březinová, T., Koželuh, M., Kule, L., Huang, J., and Chen, Z. (2016). Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1660–1669.

Costanzo, S.D., Murby, J., and Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 218–223.

Cubides, P. (2018). Evaluación de un tratamiento para mejorar la calidad del agua utilizada para riego en la Sabana occidental de Cundinamarca. Universidad Nacional de Colombia.

Daughton, C.G., and Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 32.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., and Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214, 442–448.

Decreto 1594 (1984). Usos del agua y residuos líquidos - Decreto 1594 - 1984.

Díaz-Báez, M.C. (1985). A study of factors affecting attachment in the start-up and operation of anaerobic fluidized bed reactor.

Díaz-Báez, M.C., and Valderrama-Rincon, J.D. (2017). Rapid restoration of methanogenesis in an acidified UASB reactor treating 2,4,6-trichlorophenol (TCP). *J. Hazard. Mater.* 324, 599–604.

Dutta, K., Lee, M.-Y., Lai, W.W.-P., Lee, C.H., Lin, A.Y.-C., Lin, C.-F., and Lin, J.-G. (2014). Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 165, 42–49.

EMC (2018). <https://www.medicines.org.uk/emc/product/6541/smpc>.

EMS community (2018). EMS1.

EPA, U.S (2009). Occurrence of contaminants of emerging concern in wastewater from nine publicly owned treatment works.

Fdz-Polanco, F., and P Nieto, P. (2015). *Ensayos Específicos Anaerobios* (Sevilla).

Férnadez - Polanco, D.F., and Seghezzi, D.L. (2015). Diseño de Reactores UP Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB). 65.

Fernández-López, C., Guillén-Navarro, J.M., Padilla, J.J., and Parsons, J.R. (2016). Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. *Ecol. Eng.* 95, 811–816.

Field, J. (1987). Parámetros operativos del manto de lodos anaerobios de flujo ascendente. (Holanda: Universidad de Wageningen), p. 36.

Fogler, H.S. (2006). *Elements of chemical reaction engineering* (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR).

Forero, W., and Zuñiga, J. (2004). Evaluación de la actividad metanogénica de lodos. Universidad Nacional de Colombia.

Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R., and Kümmerer, K. (2007). Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes. *Chemosphere* 66, 1839–1848.

G.C Ghosh, Hanamoto, S., Yamashita, N., Huang, X., and Tanaka, H. (2016). Antibiotics Removal in Biological Sewage Treatment Plants. *Pollution* 131–139.

Gobel, A., Mcardell, C., Joss, A., Siegrist, H., and Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 372, 361–371.

Gómez, D.A. Evaluación del comportamiento hidráulico un reactor UASB utilizado para el tratamiento de aguas residuales. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín.

Gordillo, M.E., Singh, K.V., and Murray, B.E. (1993). In vitro activity of azithromycin against bacterial enteric pathogens. *Antimicrob. Agents Chemother.* 37, 1203–1205.

Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., and Barceló, D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ. Int.* 36, 15–26.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., and Jørgensen, S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36, 357–393.

Hernández, F., Ibáñez, M., Botero-Coy, A.-M., Bade, R., Bustos-López, M.C., Rincón, J., Moncayo, A., and Bijlsma, L. (2015). LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 6405–6416.

Kanatani, M.S., and Guglielmo, B.J. (1994). The new macrolides. Azithromycin and clarithromycin. *West. J. Med.* 160, 31–37.

Koch, D.E., Bhandari, A., Close, L., and Hunter, R.P. (2005). Azithromycin extraction from municipal wastewater and quantitation using liquid chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1074, 17–22.

Korpijarvi, J., Oinas, P., and Reunanen, J. (1999). Hydrodynamics and mass transfer in an airlift reactor. *Chem. Eng. Sci.* 54, 2255–2262.

Kumar, V., Singh, S.K., Gulati, M., Renuka, Anishetty, R., and Shunmugaperumal, T. (2013). Development and Validation of a Simple and Sensitive Spectrometric Method for Estimation of Azithromycin Dihydrate in Tablet Dosage Forms: Application to Dissolution Studies. *Curr. Pharm. Anal.* 9, 310–317.

Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere* 75, 417–434.

Lettinga, G., and Hulshoff, L.W. (2017). UASB process design for various types of wastewaters. In *Design of Anaerobic Processes for Treatment of Industrial and Municipal Waste*, pp. 119–145.

Levenspiel, O. (2012). *Tracer technology: modeling the flow of fluids* (New York: Springer).

Limberg, M.H., Pooth, V., Wiechert, W., and Oldiges, M. (2016). Plug flow versus stirred tank reactor flow characteristics in two-compartment scale-down bioreactor: Setup-specific influence on the metabolic phenotype and bioprocess performance of *Corynebacterium glutamicum*. *Eng. Life Sci.* 16, 610–619.

Liu, P., Chen, J., Shao, L., Tan, J., and Chen, D. (2018). Responses of flocculent and granular sludge in anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) to azithromycin wastewater and its impact on microbial communities: Metal. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93, 2341–2350.

Liu, X.-W., Sheng, G.-P., and Yu, H.-Q. (2009). Physicochemical characteristics of microbial granules. *Biotechnol. Adv.* 27, 1061–1070.

Lu, W.-J., Hwang, S.-J., and Chang, C.-M. (1994). Liquid Mixing in Internal Loop Airlift Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2180–2186.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., and Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641.

Ma, J., Quan, X., Si, X., and Wu, Y. (2013). Responses of anaerobic granule and flocculent sludge to ceria nanoparticles and toxic mechanisms. *Bioresour. Technol.* 149, 346–352.

- Martínez Curbelo, G., Cortés Cortés, M.E., and Pérez Fernández, A. del C. (2016). Metodología para el análisis de correlación y concordancia en equipos de mediciones similares. *Rev. Univ. Soc.* 8, 65–70.
- Méndez, É.A.B., Gantiva, E.A., and Laureano, V. (2010). Distritos de Riego CAR, equilibrio entre productividad y ambiente. *CARta Ambient.* 25, 7.
- Metcalf & Eddy (1991a). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (New York: McGraw-Hill).
- Metcalf & Eddy (1991b). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (New York: McGraw-Hill).
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., and Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157, 1721–1726.
- Minvivienda (2017). Portal Minvivienda Saneamiento y manejo de vertimientos.
- National Center for Biotechnology Information (2018). pubChem.
- ONU (2017). Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado; 2017 - 247647spa.pdf.
- ONU (2018). Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2018: soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua; 2018. 168.
- Pérez, J. (1992). Factores que afectan el tiempo de retención.
- Pérez J.M (1992). Análisis de flujos y factores que determinan los periodos de retención.
- Poulsen, B.R., and Iversen, J.J.L. (1997). Mixing determinations in reactor vessels using linear buffers. *Chem. Eng. Sci.* 52, 979–984.

Radjenović, J., Petrović, M., and Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* *43*, 831–841.

Sanz, J.L., Rodríguez, N., and Amils, R. (1996). The action of antibiotics on the anaerobic digestion process. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *46*, 587–592.

Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., and Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresour. Technol.* *224*, 1–12.

Torres (2004). Evaluación de la incidencia del vertido de aguas residuales urbanas en el distrito de riego La Ramada. Universidad Nacional de Colombia.

UNESCO (2017). ¿Son las aguas residuales el nuevo ‘oro negro’?

Valderrama, J. (2004). Diseño, montaje y puesta en marcha de un reactor para evaluar la capacidad dehalogenate de un lodo anaerobio.

Vidal, G., and Diez, M.C. (2005). Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. *J. Environ. Manage.* *74*, 317–325.

Yuan, X., Qiang, Z., Ben, W., Zhu, B., and Qu, J. (2015). Distribution, mass load and environmental impact of multiple-class pharmaceuticals in conventional and upgraded municipal wastewater treatment plants in East China. *Environ. Sci. Process. Impacts* *17*, 596–605.

Zhou, P., Su, C., Li, B., and Qian, Y. (2006). Treatment of High-Strength Pharmaceutical Wastewater and Removal of Antibiotics in Anaerobic and Aerobic Biological Treatment Processes. *J. Environ. Eng.* *132*, 129–136.

Zuckerman, J.M., Qamar, F., and Bono, B.R. (2009). Macrolides, Ketolides, and Glycylcyclines: Azithromycin, Clarithromycin, Telithromycin, Tigecycline. *Infect. Dis. Clin. North Am.* *23*, 997–1026.