



INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RETENCIÓN DE SÓLIDOS, DE LA ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ESTRÓGENOS EMPLEANDO BIORREACTORES DE MEMBRANAS

(Influence of time of solid retention, absorption and degradation in the removal of estrogen using membrane bioreactors)

Recibido: 25/04/2015 Aceptado: 19/02/2016

Sánchez, Leadina

Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador

sleadina@gmail.com

Castillo, Soraya

Universidad Centroccidental "Lisandro Alvarado, UCLA, Venezuela

sorayac@ucla.edu.ve

RESUMEN

Los estrógenos naturales o sintéticos son compuestos de disrupción endocrina, que al estar presentes en las aguas residuales representan un problema de salud pública. Para el tratamiento de estas aguas que contienen estrógenos, se han empleado los biorreactores de membranas, siendo capaces de remover importantes porcentajes de las mismas. Este trabajo consistió en una investigación documental sobre la influencia del tiempo de retención de sólidos y de los fenómenos de adsorción y degradación en la remoción de hormonas estrogénicas empleando biorreactores de membranas. El análisis de las investigaciones permitió inferir que los tiempos de retención de sólidos largos favorecen la degradación de estrógenos, en especial la hormona sintética, aunque no puede garantizarse su remoción total. En cuanto al mecanismo dominante de eliminación de los estrógenos se concluyó que existe una competencia entre la adsorción y la biodegradación. Dicha competencia pudiera estar determinada por la concentración de cada una de las hormonas, del pH, y de parámetros biológicos como el tiempo de retención de sólidos.

Palabras clave: estrógenos, tiempo de retención de sólidos, adsorción, biodegradación.

ABSTRACT

Natural or synthetic estrogens are endocrine disrupting compounds, which when present in wastewater represent a public health problem. For treating these waters containing estrogen, they have been used membrane bioreactors, being able to remove substantial percentages of the same. . This work consisted of a desk research on the influence of solids retention time and adsorption and degradation phenomena in the removal of estrogenic hormones using membrane bioreactors. The investigation analysis allowed us to infer that the long retention times favor degradation solid estrogens, particularly the synthetic hormone, but their total removal cannot be guaranteed. As the dominant removal mechanism of estrogen was concluded that there is a competition between adsorption and



biodegradation. This competition could be determined by the concentration of each of the hormones, pH, and biological parameters such as solids retention time.

Keywords: estrogens, solids retention time, adsorption, biodegradation.

INTRODUCCIÓN

Los estrógenos son compuestos de disrupción endocrina (CDE) y pueden ser naturales, como la estrona (E1), 17- β -estradiol (E2) y el estriol (E3), o sintéticos, como la 17- α -etinilestradiol (EE2). Se excretan en mayor proporción por el sistema renal y como en una quinta parte por la bilis, llegando de esta manera a los recursos hídricos. De esta manera, se han encontrado en las aguas residuales municipales en Estados Unidos (Nakada et al. 2006; Zorita et al. 2009) y en la entradas a las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) (Ternes et al. 1999; Baronti et al. 2000; Servos et al. 2005; Liu et al. 2011).

En la Tabla 1 se presentan algunas de las concentraciones determinadas en los recursos hídricos.

Tabla 1. Concentraciones de estrógenos en recursos hídricos

Recurso hídrico	Concentración (ng/L)	Referencia
Efluente de una PTAR	64	Ternes, <i>et al.</i> (1999)
Residual domestica	150	Vethaak, <i>et al.</i> (2002)
Influente a una PTAR	115	Petrovic, <i>et al.</i> (2002)
	15.6	Servos, <i>et al.</i> (2005)

Fuente: elaboración propia.

Sin embargo, los efectos endocrinos de los estrógenos se manifiestan a una concentración mucho más bajas que las encontradas en las aguas residuales; siendo 0,1 ng EE2/L (equivalente a 0.0001 μ g EE2/L).

Algunos de los efectos endocrinos son, por ejemplo, la feminización de los peces (Purdom et al., 1994; Petrovic et al., 2002; Solé et al., 2000; Forrez et al., 2011), el cáncer de mama (Cóppola et al. 2005) y los trastornos tiroideos (Martínez et al. 2007; Guzmán y Zambrano, 2007).

Debido a que las concentraciones cuantificadas en los recursos hídricos son superiores a la concentración donde se manifiestan sus efectos, el interés y la necesidad de la investigación circundan sobre la remoción de compuestos estrogénicos (RCE). Los mecanismos de remoción de estrógenos del agua residual son la adsorción y la biodegradación (Lehmann et al., 2006) y Xue et al., 2010), los cuales están influenciados por numerosos factores, entre los que se encuentran las condiciones locales, el tipo de hormona y por el proceso tecnológico aplicado para su depuración.



Los Bioreactores de Membranas (BRM) emergieron recientemente como una importante tecnología para el tratamiento de aguas residuales (AR), siendo capaz de transformar un agua residual en un efluente de alta calidad. El BRM resulta de la combinación del sistema convencional de lodos activados (CAS, por sus siglas en inglés) con una unidad de membrana. En este sistema, la biomasa suspendida degrada los compuestos presentes en el influente, mientras que la unidad de membrana separa la biomasa del agua ya tratada.

El objetivo de este trabajo es hacer una revisión sobre las investigaciones en la remoción de estrógenos (E1, E2, E3 y EE2) presentes en AR mediante el uso de BRM, determinando las convergencias o divergencias de los autores relacionadas a la influencia del tiempo de retención de sólidos (TRS) y a los fenómenos de adsorción y degradación como mecanismos de eliminación.

Para lograr el objetivo se seleccionaron, utilizando buscadores académicos, artículos científicos del año 2008 en adelante en los cuales se ha publicado la influencia del TRS, así como también la influencia de los fenómenos de adsorción y de la biodegradación en la remoción de sustancias estrogénicas. Luego, a partir de la triangulación de los datos de las investigaciones revisadas, se buscaron las convergencias o discrepancias de los autores en cuanto a la influencia de los fenómenos y parámetro biológico (TRS) que intervienen en la remoción de estrógenos.

El propósito de lo anterior fue determinar de qué manera influye el TRS en lograr una mayor remoción de las hormonas, así como también determinar cuál de los dos fenómenos (adsorción o degradación) predomina en la eliminación de dichas sustancias.

A continuación, se presenta la revisión realizada en donde se desarrollan aspectos relacionados a las sustancias estrogénicas, a los biorreactores de membranas, a la influencia del TRS y fenómenos de adsorción y biodegradación en la remoción de estrógenos. Seguidamente se presentan el análisis de los resultados y las conclusiones de la revisión.

SUSTANCIAS ESTROGÉNICAS

El Diccionario de la Real Academia Española (DRAE, s/f) define estrógeno como: "m. Biol. Sustancia que provoca el estró (ll celo de los mamíferos)".

La etimología de la palabra "estro" viene de "estrus" (del griego "oistros") significa "período de excitación sexual en la hembra de muchos mamíferos" y "gen" (del griego "genos") significa "el que produce, del que viene".

Por su parte, el American Heritage Dictionary of the English Language (s/f) aclara la palabra estrógeno de forma funcional de la siguiente manera: es "alguna de las hormonas esteroideas producidas por los ovarios y responsables de la producción del estrus y del desarrollo y mantenimiento de las características sexuales secundarias femeninas".

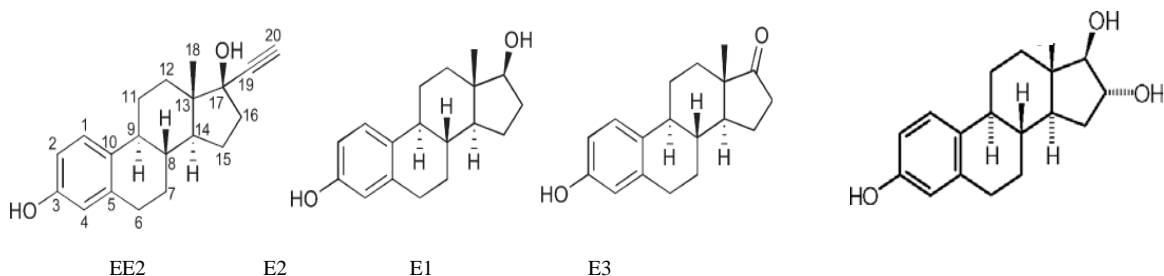
Las hormonas femeninas tienen estructura química similar. Todas tienen el núcleo del ciclopentanoperhidrofenantreno, cuyo anillo A es aromático (fenólico), tienen 18 átomos

de carbono con un grupo metilo unido al carbono 13 y un grupo hidroxilo en el carbono 3. El estradiol (E2) tiene además otro grupo hidroxilo en el carbono 17. La estrona (E1) tiene un grupo cetónico en el carbono 17, y el estriol (E3) tiene dos grupos hidroxilos adicionales; en el carbono 16 y 17 como muestra la figura 1. Sin embargo, y a pesar de estas similitudes estructurales, la potencia estrogénica difiere mucho entre ellas. La potencia estrogénica del E2 es 12 veces la de E1 y 80 veces la de E3, por lo cual, se considera al E2 como el estrógeno principal y el de mayor impacto, aunque no puede decirse que el efecto estrogénico de la estrona sea insignificante (Parrón, 1997).

En concordancia, Snyder et al. (2011) reportaron que EE2 junto con los estrógenos naturales, 17β -estradiol (E2) y estrona (E1) son los compuestos estrogénicos más potentes y se cree que son los principales contribuyentes (88 a 99,5%) a la actividad estrogénica en los efluentes.

Según Pauwels et al. (2008), y en concordancia con Parrón (1997), las hormonas E2 y EE2 son las que se consideran más peligrosas en el medio ambiente por su alta actividad estrogénica.

Figura 1. Estructuras químicas de las hormonas 17α -etinilestradiol (EE2), 17β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3)



Fuente: Racz (2010).

Las hormonas E1, E2, y E3 cumplen su función en el sistema reproductor en su forma libre (activa). Aunque las hormonas sufren diversas transformaciones como oxidación, deoxidación, hidroxilación y metilación en el hígado de los seres humanos y mamíferos, excretándose en sus formas conjugadas inactivas polares, principalmente como glucurónidos y sulfatos (Parrón, 1997; Radjenovic et al. 2008).

Los estrógenos conjugados son una combinación de sales sódicas de los ésteres de sulfato de la estrona (Amado y Flórez, 2003). El término inactivación hace referencia a que el potencial estrogénico ha sido disminuido (Forrez et al. 2011). Sin embargo, estos conjugados se convierten en sus formas activas (libres) en el trayecto entre el vertido de las viviendas y la salida de las PTAR, esto debido a la presencia de las enzimas β -glucuronidasa y arilsulfatasa las cuales son sintetizadas por la bacteria *Escherichia Coli*

en los desechos fecales, recuperando su actividad estrogénica (Reddy et al. 2005; citado por Radjenovic et al. 2008).

Tabla 2. Cantidades liberadas de hormonas por las mujeres, hombres y animales

Excretado por:	Hormona	Concentración liberada	Referencias
Mujeres tomando anticonceptivos	EE2	20-50 $\mu\text{g/p\acute{a}dora}$ (30-60% es liberado por la orina)	Forrez, <i>et al.</i> (2011).
Mujeres embarazadas	E1, E2, E3 y EE2	>5 mg/día (> 5000 $\mu\text{g/d\acute{a}a}$)	Cases, <i>et al.</i> (2011)
Mujeres durante el ciclo menstrual	E1, E2, E3 y EE2	10-100 $\mu\text{g/d\acute{a}a}$	Cases, <i>et al.</i> (2011)
	E1 y E2	2-12 $\mu\text{g/d\acute{a}a}$	Forrez, <i>et al.</i> (2011).
Animales hembras	E1 y E2	3-20 $\mu\text{g/d\acute{a}a}$	Forrez, <i>et al.</i> (2011).
	EE2	El 30% es excretado en su forma libre	Daughton, y Ternes, (1999)
Hombres	E1	5 $\mu\text{g/d\acute{a}a}$	Forrez, <i>et al.</i> (2011).

Fuente: elaboración propia.

Lo anterior tiene más envergadura cuando la excreción de estas hormonas es de manera natural por las mujeres, hembras (animales), y en menor proporción por los hombres (ver Tabla 2).

De las Tablas 1 y 2 es evidente que debido a las concentraciones en que son excretadas las hormonas y las concentraciones en las cuales se han detectado en los cuerpos de agua, es necesaria la utilización de equipos de análisis de alta sensibilidad, específicamente equipos de cromatografía líquida o gas con detectores de espectroscopia de masas.

BIORREACTORES DE MEMBRANAS (BRM)

Los BRM surgen de la combinación de un Proceso Convencional de Lodos Activados (CAS) y una unidad de membrana de filtración. Como resultado, se tiene un efluente de excelente calidad, esto como consecuencia de que las membranas retienen microorganismos, como bacterias y virus y compuestos orgánicos e inorgánicos que son encontrados en los efluentes resultantes de los tratamientos biológicos convencionales;



esto resalta a los BRM frente a los tratamientos con los lodos activados convencionales, puesto que en el tratamiento de las aguas residuales urbanas la eliminación de estas bacterias y virus de los efluentes es de suma importancia debido a que en muchas ocasiones la reutilización de los efluentes urbanos viene impuesta por la presencia de estos microorganismos patógenos (Osorio, et al. 2010; Melin et al. 2006).

Los BRM están conformados por dos bloques:

La unidad biológica (o biorreactor), donde ocurre la biodegradación de los compuestos presentes en el agua residual, 2) el módulo de membrana, donde ocurre la separación física del licor de mezcla (González, 2007).

En este sentido, se debe comprender el funcionamiento de la unidad donde ocurre la biodegradación, el reactor biológico. Un reactor biológico es una unidad de proceso donde ocurren reacciones químicas promovidas por microorganismos, siendo en este caso un reactor cuya función es la depuración biológica de aguas residuales, donde ocurre una degradación de la materia orgánica presente en ésta provocada por organismos vivos.

En un biorreactor, los microorganismos formados crecen y se anidan en una estructura protectora, el flóculo (en este caso, adquieren un diámetro de 50 a 2000 μm). La corriente sedimentada de flóculos recibe el nombre de lodos activos, también llamado fango activo o biomasa, esta biomasa asimila aeróbicamente la materia orgánica del influente, produciendo nuevos microorganismos, compuestos inorgánicos y agotando la materia orgánica presente en el influente.

Los lodos activos se separan por sedimentación retornando al reactor biológico su mayor parte, a fin de mantener alta concentración de biomasa en el biorreactor (Gil, 2003; González, 2007), aunque muchas veces estos microorganismos sirven de fuente de energía a los microorganismos más jóvenes en el reactor.

Los BRM se basan en el mismo principio biológico descrito anteriormente, pero no necesitan del segundo clarificador (o sedimentador) que está presente a la salida del reactor biológico, ni una operación unitaria adicional de filtrado (Melin, et al. 2006).

A pesar de la similitud, existen algunas diferencias entre los parámetros de operación de estos dos procesos de tratamientos de aguas residuales, entre las cuales se mencionan; el tiempo de retención de sólidos (TRS), tiempo de retención hidráulica (TRH), calidad del efluente tratado, tamaño de la planta de tratamiento, separación líquido/sólido, cantidad de lodos que se producen, tamaño de los flóculos, concentración de la biomasa, y las necesidades de oxígeno en el proceso. En la Tabla 3 se muestran las diferencias más marcadas entre un BRM y un proceso convencional de lodos activados (CAS), y en la figura 2 se muestra un esquema comparativo de las unidades de proceso en un tratamiento por BRM con un tratamiento CAS.

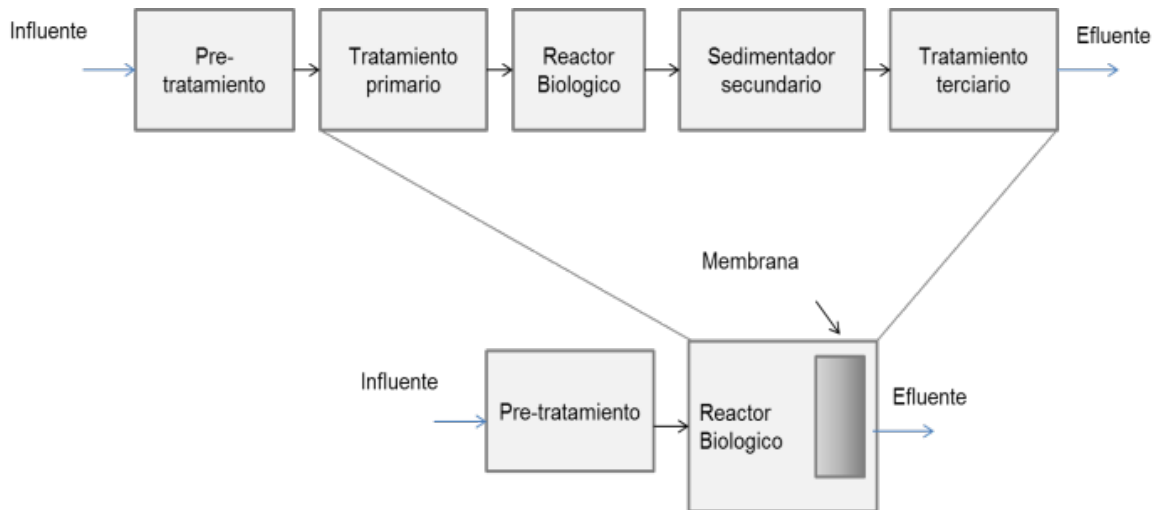
Tabla 3. Comparación entre un BRM y un CAS

Parámetro	BRM	CAS	Referencias
Tiempo de retención de sólidos (TRS)	$\theta_c = 30-60$ días	$\theta_c = 5-15$ días	Till y Mallia. (2001) ^a Torrescano, J. (2009) ^b
Tiempo de retención hidráulica (TRH)	$t_h = 0.5-8$ h	$t_h = 4-8$ h	Gander, <i>et al.</i> (2000), ob. cit por Alcarria (2005)
Calidad del efluente	Calidad de tratamiento secundario	Calidad de tratamiento terciario	Alcarria, (2005)
Tamaño de la Planta de tratamiento	Pequeños	Grandes	González (2007) Zuriaga (2010)
Separación sólido/líquido	Membranas de MF/UF	Clarificador secundario	Melin, <i>et al.</i> (2006)
Producción de lodos (biomasa)	0-0.3 kg DBO/ Kg biomasa	0.1-0.5 kg DBO/Kg SSVLM	Torrescano, J. (2009) ^b
Concentración de lodos (biomasa)	Hasta 20000 mg/L	2000-3000 mg/L	Till y Mallia. (2001) ^a González (2007) ^b
Tamaño de flóculos	40 μm	50 - 2000 μm	Gil (2003) ^b

Fuente: elaboración propia.

Nota: “a” corresponde a las referencias relacionadas con BRM, y “b” corresponde a las referencias asociadas a CAS. La ausencia de estas letras en la referencias implica que la referencia citada es para ambos procesos.

Figura 2. Comparación de las unidades de proceso de un BRM con un tratamiento convencional de lodos activados



Fuente: González (2007).

En un BRM puede lograrse una mayor concentración de la biomasa que el sistema convencional, razón por la cual la separación sólido/líquido se puede hacer por membranas y no por gravedad (González, 2007).

También, los flóculos que se forman son de menor tamaño, en consecuencia la resistencia de la transferencia de oxígeno hacia el interior del floculo es menor, lo que favorece las condiciones aerobias y, por ende, la nitrificación (González, 2007).

Otra ventaja es la menor producción de lodos, lo cual hace más fácil su tratamiento en la línea de lodos. También se observa que el empleo de un BRM puede ser implementada en una superficie menor, produciendo un efluente de mayor calidad (Alcarria, 2005; Osorio, et al. 2010).

Esto último, según Alcarria (2005), hace que la tecnología de BRM se adapte de forma adecuada para:

- a) Aplicaciones específicas donde el proceso convencional de lodos activados no puede producir un efluente de calidad adecuada a costo razonable.
- b) Aplicaciones en áreas donde existen limitaciones de espacio (terreno).
- c) Ampliaciones de plantas de tratamiento de agua que operan de forma convencional.
- d) Tratamientos de complejos efluentes que requieren un sistema que permita operar a edades de biomasa elevada, lo que permite el desarrollo de microorganismos que se desarrollen lentamente.

e) Aplicación en áreas de elevada sensibilidad ambiental o en la medida que las normas ambientales internacionales y las propias de cada país sean cada vez más rigurosas.

Por otro lado, y a diferencia de un reactor biológico convencional (Torrescano, 2009), en el BRM el TRH -tiempo teórico de permanencia del influente en el reactor está completamente dissociado del TRS -tiempo promedio que los microorganismos permanecen el proceso de tratamiento-, lo que permite una mayor flexibilidad en el control de los parámetros operacionales (Melin et al. 2006).

En tal sentido, en un BRM se pueden alcanzar tiempos de retención de sólidos elevados; de hasta 50-60 días (Clouzot et al. 2010b; Till y Mallia, 2001), esto es importante para permitir el desarrollo de microorganismos de crecimiento lento (Melin, et al. 2006) como las bacterias nitrificantes (Zuriaga, 2010), las cuales producen protoplasma; otras bacterias (Torrescano, 2009) que degradan sustancias complejas y de baja biodegradabilidad (Melin et al. 2006) tal es el caso de los compuestos estrogénicos, como por ejemplo la hormona esteroidea, E2, los cuales persisten en el biorreactor en tiempos de retención cortos.

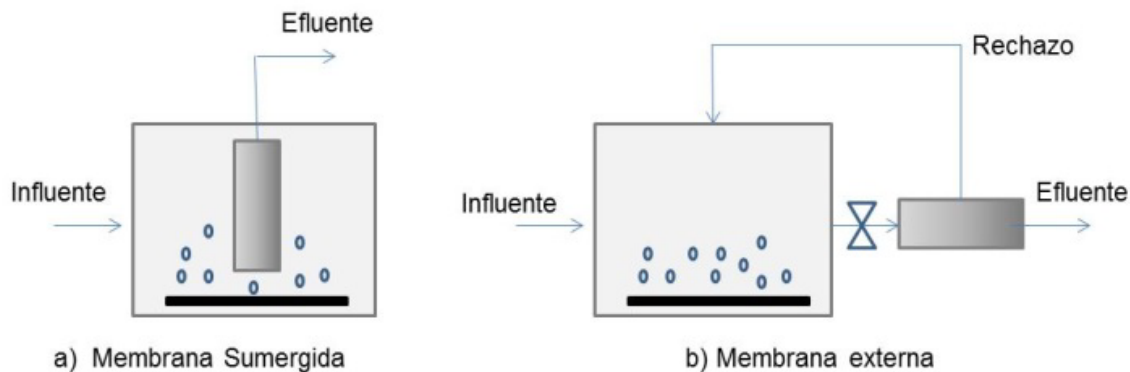
De tal manera, puede verse que los BRM son ejemplo de un sistema de tratamiento de agua capaz de remover sustancias estrogénicas presentes en los efluentes urbanos. Así ha sido reportado por Xue et al. (2010); Tadkaew et al. (2011); Lee et al. (2008); Nguyen et al. (2012); Maeng et al. (2013).

Los BRM pueden ser de dos configuraciones; bien sea de membrana exterior (lazo externo), o membrana sumergida. La Figura 3 muestra los dos arreglos mencionados.

En los BRM con membrana sumergida (Figura 3.a), esta se encuentra situada en el mismo reactor biológico, estando en contacto directo con el licor mezcla de este. La fuerza impulsora a través de la membrana es alcanzada presurizando el biorreactor o creando presión negativa en el lado del filtrado de la membrana (Osorio et al. 2010).

La configuración de lazo externo (Figura 3.b) implica que el licor mezcla es bombeado desde el biorreactor hasta la unidad de membrana dispuesta de forma externa. La fuerza impulsora es la presión creada por la alta velocidad de flujo a través de la superficie de la membrana. Posteriormente se hace una recirculación de la biomasa ya concentrada (Osorio et al. 2010).

Figura 3. Configuraciones de los BRM. a) Membrana sumergida, b) Membrana externa



Fuente: Osorio et al. (2010).

La selección de una u otra configuración (a nivel piloto o PTAR) se basa en el gasto de energía. Este consumo está asociado a los exigencias de potencia para el bombeo del agua residual (alimentación), de la aireación, de la succión del agua tratada (permeado), y de la recirculación del retenido en caso de la configuración externa (Alcarria, 2005).

Según Osorio et al. (2010), las ventajas de un BRM con lazo externo con respecto a las sumergidas están asociadas a:

- 1) un menor coste de aireación debido a que todo el aire suministrado se lleva a cabo con burbuja fina, de allí que el sistema de transmisión de oxígeno sea mayor en esta configuración,
- 2) mayor capacidad de filtrado, ya que se necesita menor superficie de membrana,
- 3) capital inicial menor, entre otras por requerir menor superficie de membrana.

Las desventajas de la configuración de lazo, respecto a la otra, están relacionadas a:

- 1) Los costes de bombeo, ya que la membrana se encuentra de forma externa,
- 2) mayor frecuencia de lavado, ya que la membrana se ensucia más rápido (Osorio, et al. 2010).

Debido a lo anterior, los BRM con la membrana externa consumen mayor energía, lo que conlleva a que estas configuraciones sean más costosas a nivel operativo (aunque menor inversión de capital).

Por el contrario, los BRM sumergidos trabajan a presiones menores, lo que se traduce a flujos de operación bajos y a mayores requerimientos de las membranas, provocando así, mayor inversión de capital (Alcarria, 2005; Osorio et al., 2010).



Según lo reportado por Clouzot et al. (2010b), independientemente de la configuración empleada (externa o sumergida), se han obtenido rendimientos similares en la remoción de compuestos estrogénicos como la hormona sintética 17 α -etinilestradiol (EE2).

Por otro lado, las membranas que se utilizan en un BRM para la remoción de sustancias orgánicas, son las de microfiltración (MF) y las de ultrafiltración (UF) esto debido a que las membranas MF retienen bacterias, y en el caso de UF también retienen virus (Melin et al., 2006).

Sin embargo, y a pesar de las bondades descritas, los BRM tienen limitaciones como cualquier otro tipo de proceso de tratamiento. Una de las limitaciones del BRM es el ensuciamiento (fouling) de la membrana, esto es común para todos los sistemas de membranas, reduciéndose la eficacia del proceso por la acumulación de materiales en la superficie o dentro de la membrana, resultando esto en la reducción de la permeabilidad de la membrana (Leiknes y Ødegaard, 2007).

INFLUENCIA DEL TRS Y DE FENÓMENOS DE ADSORCIÓN Y BIODEGRADACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ESTRÓGENOS EMPLEANDO BRM

El TRS parece ser un parámetro muy importante en la remoción de hormonas en aguas residuales. Por otro lado, los fenómenos de adsorción y biodegradación se dan en procesos biológicos, favoreciendo la remoción de sustancias orgánicas. La remoción por adsorción implica que los compuestos quedan atrapados en la biomasa, mientras que la remoción por biodegradación se traduce en que los microorganismos que conforman la biomasa producen las reacciones químicas necesarias para transformarlas en CO₂ y agua.

Ahora bien, es pertinente mencionar que en cada una de las investigaciones revisadas no se estudia de forma conjunta el efecto de todos los parámetros biológicos o el estudio de la adsorción/biodegradación como mecanismos de remoción, por lo que a continuación se presentan los aspectos técnicos y resultados obtenidos en trabajos realizados, los cuales fueron base para la presente revisión.

En primer lugar, Lee et al. (2008) estudiaron la remoción de E1 y EE2 en un MBR a escala piloto con un agua residual real.

El sistema de BRM consiste en un proceso de lodos activados combinado con una membrana de microfiltración (MF) con un tamaño de poro de 0,4 μm y un área de membrana de 30 m², realizada con material PVDF (polyvinylidene fluoride). Este sistema fue operado bajo nitrificación con un TRS de 20 d, un THR de 7,8 h, un MLSS de 5,6 g/l, y un flujo de permeado (filtrado a través de la membrana sumergida) de 10.5 LMH (volumen de permeado (l) por área de membrana (m²) por tiempo (h)).

El BRM estaba provisto de una capacidad volumétrica de 7,8 m³/d, estando conectado a un proceso de nanofiltración (NF) y osmosis reversa (OR) para un tratamiento con un volumen de 4,3 m³/d y 3,5 m³/d, respectivamente. El sistema de NF y OR indica que la permeabilidad del agua pura era de 1,12 and 1,15 L/d/m² kPa, con un ángulo de contacto



de $38^{\circ} \pm 5,3\%$ y $43,3^{\circ} \pm 2,8\%$, y un potencial zeta de $-14,9$ y $-21,55$ mV a pH 7, respectivamente. Para E1 se obtuvo una remoción del $64\% \pm 16$ en el BRM y una remoción mayor al 76% al pasar por los procesos de NF y OR. Para el EE2 se obtuvo una remoción superior al 71% para los tres (3) procesos.

Clouzot et al. (2010a) estudiaron la degradación de EE2 en un BRM conteniendo lodos activados de una PTAR, en donde utilizaron un efluente sintético con una relación C/N/P de 100/10/2, respectivamente, así como una relación alimento/microorganismo (A/M) de 0,2 Kg DQO/Kg SSVLM*d.

El TRS se fija en 50 d con ciclos aeróbicos (2h) y anóxicos (1h) para favorecer las reacciones de nitrificación y desnitrificación, respectivamente. El TRH se fijó en 7 y 20 h y la biomasa medida en SSVLM fue de 7 g/l. Se emplearon dos (2) tipos de configuraciones de BRM (membrana sumergida y membrana externa) con dos (2) tipos de biomasa; la primera, lodos activados tomados directamente de una PTAR; y la segunda, lodos aclimatados. La aclimatización (53 días) se realiza para un sustrato específico; la biomasa autotrófica, incrementando la concentración de amonio de 0,02 a 0,16 KgNH₄⁺-N/Kg SSVLM*d, resultando en un incremento en la actividad nitrificante. Cuando se utiliza BRM con lodos activados sin aclimatar se elimina el 88% (por adsorción) de la hormona sintética.

La remoción de EE2 empleando biomasa aclimatada en el BRM fue del 99% (adsorción + biodegradación); la aclimatización incrementa en un 11% la remoción de EE2, por lo que el mecanismo de eliminación predominante fue la adsorción (88%), mientras que por biodegradación sólo se logra el 11%. La diferenciación en la remoción por adsorción y por biodegradación fue la idea original de los autores.

Xue et al. (2010) evaluaron la remoción de 19 micro-contaminantes orgánicos de un agua residual natural en una PTAR de escala real (caudal de 60000 m³/d). Entre los micro-contaminantes se encontraban las hormonas esteroideas E1, E2 y E3 y EE2, las cuales se cuantificaron en concentraciones de $125,5 \pm 75,1$; $143,2 \pm 122,3$; $138,0 \pm 72,5$ y $163,2 \pm 251,6$ ng/l, respectivamente.

Para ello, se utilizó un proceso combinado con tres (3) tanques; anaeróbico (A1)/anóxicos (A2)/aeróbico (O) (A²/O) con un BRM, el cual contenía la unidad de membrana de Ultrafiltración (UF) sumergida. El proceso biológico logra la eliminación de más del 90% de las hormonas E1, E2 y E3 y, específicamente, la hormona EE2, considerada altamente refractaria, fue removida en un 97,6%.

De acuerdo al balance de masa realizado por los autores, los micro-contaminantes se removieron mediante dos (2) mecanismos: la adsorción y la biodegradación. El primero fue particularmente significativo en la remoción de E1 y EE2, mientras que la biodegradación fue dominante en la remoción de E2 y E3. El modelo generado para describir la cinética de adsorción en los lodos y la biodegradación (de los contaminantes) determina que la adsorción en los lodos es la etapa rápida, lo cual fue indicado por las tasas de transferencia de masa. Esto quedó evidenciado por la rápida disminución de la



concentración en el efluente en el primer compartimiento del proceso (en el tanque anaeróbico).

En contraste, la etapa lenta resultó ser la biodegradación lo cual se evidencia con los valores de las constantes cinéticas (de primer orden) mucho más pequeñas que las de transferencia de masa en los lodos. Para la mayoría de los compuestos de interés, los valores de las constantes cinéticas se relacionan positivamente con el nivel de OD, lo que indica que la condición aeróbica puede ser crucial en la promoción de la degradación global, pudiendo participar el oxígeno directamente en las reacciones o regulando la actividad enzimática. Los autores sugieren monitorear el OD en el sistema para cuantificarlo y evaluar su efecto.

Tadkaew et al. (2011) estudiaron el rol de las propiedades moleculares (afinidad por el agua o por el lodo activado; Log D, peso molecular y estructura molecular) en la remoción de 40 micro-contaminantes, entre estas las hormonas E1, E2, E3 y EE2. En el contenido de estos autores, un BRM a escala de laboratorio que contenía dos (2) membranas de UF para remover 40 compuestos orgánicos en concentraciones trazas bajo parámetros de operación del BRM estables; TRS de 70 d, un TRH de 24 h, pH de $7,5 \pm 0,1$.

Los SSLM estuvieron comprendidos entre 8,6-10,0 g/l y la relación SSVLM/SSLM se mantuvo aproximadamente constante en 0,9 y su pH fue controlado en $7,5 \pm 0,1$. El agua residual era de naturaleza sintética y los estrógenos se encontraban en concentraciones entre 1750-3800 ng/l. La remoción de al menos 14 compuestos hidrofóbicos (Log D > 3,2) fue consistentemente alta y estaba por encima de 85%.

Entre estos 14 compuestos se encontraban la EE2, E2 y E1. La remoción de EE2, E1, E3 y E2, siendo su remoción $93,5 \pm 1,2\%$, $98,0 \pm 0,2\%$, $98,2 \pm 0,2\%$, $>99,4\%$, respectivamente. Las altas eficiencias de eliminación se observaron con la mayoría de los compuestos donadores de electrones que lleva grupos funcionales tales como grupos hidroxilo (como los estrógenos) y amina primaria.

Los compuestos hidrofílicos y moderadamente hidrofóbicos (Log D < 3,2) que poseen grupos funcionales fuertes capaces de aceptar electrones mostraron una pobre eliminación (<20%). La presencia o no de grupos funcionales con electrones disponibles para ser donados, parece ser un factor importante que rige su remoción en un BRM.

En cuanto al efecto del peso molecular, se observa que la eficiencia de remoción es variada, no siendo más del 98% para compuestos que pesen menos de 300 g/mol (como es el caso de los estrógenos E1, E2, E3 y EE2).

En cuanto a la estructura de la molécula, es pertinente mencionar que los estrógenos E1, E2, E3 y EE2 son compuestos no heterocíclicos y polinucleares, en el análisis de la comparación que hacen los autores entre los 40 compuestos estudiados, concluyen que no hay un comportamiento claro en la remoción si el compuesto es heterocíclico o no heterocíclico, ni tampoco observaron una tendencia clara de remoción basados en si los compuestos eran mononucleares o polinucleares.



Nguyen et al. (2012) utilizaron un BRM a escala de laboratorio, el cual estaba acoplado a un sistema de carbón activado granular (BRM-CAG) para evaluar la remoción de compuestos hidrofóbicos, entre ellos varias hormonas (E2 y EE2). El BRM empleado tenía una capacidad volumétrica de 5,5 l, y se inoculó con lodos activados de otro sistema de BRM a escala de laboratorio con tres (3) años en operación continua; el mismo empleado por Tadkaew et al. (2011). Se utilizó un agua residual sintética con DQO, COT y Nitrógeno Total (NT) de 600, 180 y 25mg/l, respectivamente. El TRH se fija en 24 h y no se retiraron los sólidos en suspensión (SSVLM ni SSLM) para darle un sentido “teórico” de un TRS infinito. La temperatura, el pH, y el OD fueron controlados en $20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, 7,2-7,5, 3 ± 1 mg/l, respectivamente.

Para el caso de E1, E2 y E3 fueron removidas en más del 99% en el sistema BRM por sí solo. Solamente la hormona EE2 se remueve cerca del 90%, pero su eliminación total se logra al pasar el efluente por el CAG encontrado a la salida del BRM.

En general, a través del BRM se logran excelentes resultados en la remoción de compuestos hidrofóbicos ($\text{LogD} > 3,2$). Sin embargo, este comportamiento no necesariamente se muestra cuando se tienen compuestos menos hidrofóbicos (cerca a 3,2) o hidrofílicos ($\text{Log D} < 3,2$), pero si el BRM se acopla con un sistema de CAG la eficiencia global alcanza porcentajes cercanos al 98%.

Maeng et al. (2013) estudian la influencia del TRS, la nitrificación y la actividad microbiana en la remoción de estrógenos y la actividad estrogénica total, usando tres BRM (R1, R2 y R3) a escala de laboratorio. La descripción de los parámetros y condiciones de operación son las siguientes; para los tres (3) reactores, el TRH era de 6 h y el volumen efectivo de 6 l.

La diferencia entre los BRM estaba en el TRS de cada uno de estos 8 d (R1), 20 d (R2) y 80d (R3), el material del módulo de membrana era polietileno con un tamaño de poro de $0,25 \mu\text{m}$ (MF). La concentración de la biomasa en los reactores en SSLM era 4510 ± 30 , 8200 ± 110 , 15110 ± 410 mg/l para R1, R2 y R3, respectivamente.

Los resultados relacionados al TRS muestran que las hormonas naturales E2 y E1 se eliminaron en más del 99-100 % independientemente de los cambios en TRS o SSLM. E2 y E1 pueden ser eliminados adsorción, esto debido a su carácter hidrofóbico. En contraste, el estrógeno EE2 se degradó en menor proporción que los estrógenos naturales; 39,5; 70,6 y 78,1% en R1, R2 y R3, respectivamente. El incremento en el TRS favorece la degradación de EE2.

Sin embargo, en este estudio resultó difícil determinar si un nivel más alto de SSLM o una comunidad de microorganismo más diversa mejorarían la eliminación de EE2 en R3; aunque se conoce que la adsorción es el mecanismo dominante en la remoción de estrógenos es necesario investigar el papel de la biodegradación en un MBR para el EE2. Para determinar el efecto de la nitrificación en la remoción de los estrógenos, en R2 se agrega alitiourea (ATU, 50 mg/l) el cual es un inhibidor de la bacteria de oxidación de amonio (AOB, por sus siglas en inglés), y los resultados relacionados a la nitrificación



señalan que la adición de ATU reduce ligeramente la remoción de E1 y E2 hasta 80 y 90%, respectivamente.

Sin embargo, reduce significativamente la remoción de EE2; de 70,6 a 10%, lo que indica que la influencia de AOB es relativamente menor en la degradación de los estrógenos naturales E1 y E2 que en el estrógeno sintético EE2.

Para determinar la influencia de la actividad microbiana en la remoción de los estrógenos, en R3 se agrega azida de sodio (NaN_3 , 200 mg/l), la cual es un inhibidor de la misma. Los resultados relacionados a la actividad microbiana señalan que la nitrificación fue reducida en un 80%, indicando que ATU reduce significativamente la actividad de AOB.

Esto también se evidencia en la remoción de E2, E1 y EE2, las cuales se redujeron específicamente hasta 13, 23 y 6,9%, respectivamente. En este estudio, el principal mecanismo de eliminación de estrógenos fue la biodegradación (72%), mientras que la adsorción de estrógenos ocurre con una eficiencia relativamente baja (18%).

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se muestran las convergencias o discrepancias de los autores en cuanto al control o estudio del TRS como parámetro biológico y fenómenos de adsorción y degradación determinantes en la remoción de estrógenos.

TRS Y SU INFLUENCIA EN LA REMOCIÓN DE ESTRÓGENOS

El tiempo que permanece la biomasa dentro del reactor es importante puesto que esto significa el contacto directo de los microorganismos con el AR a tratar. El que se puedan lograr largos TRS se debe a que el TRH está completamente dissociado del TRS, conllevando a un mayor control de los parámetros operacionales (Tabla 4). Así, en el caso de efluentes que contengan estrógenos el TRS es un parámetro importante de revisar debido a la naturaleza recalcitrante de las hormonas.

Clouzot et al. (2010a) mostraron que los TRS largos (20 d) parecen ser la solución a la resistencia de degradación de la hormona sintética EE2, logrando una remoción de 99% para una biomasa aclimatada.

Por su parte, Nguyen et al. (2012) establecieron un TRS infinito, por lo que se podría suponer que la hormona EE2 se removería por completo, pero su eliminación solo fue del 90%, que luego, al pasarla por la columna de CAG, se removió por completo. En este mismo trabajo se reportó que la remoción de las hormonas naturales E1, E2 y E3 en el BRM fue mayor al 99%, no siendo necesario la segunda unidad de operación empleada en la remoción de EE2.

Tadkaew et al. (2011) reportaron un TRS muy largo, de 70 d para remover el 93,5% de EE2.

Maeng et al. (2013) evaluaron, con detalle, la influencia del TRS empleando tiempos de 8, 20 y 80d, logrando remover entre el 99-100% para las hormonas naturales E1, E2 y E3 utilizando cualquiera de los tres TRS. Sin embargo, en caso de la hormona sintética EE2, cuando se incrementaba el tiempo aumentaba su remoción: 39,5% (8 d), 70,6% (20 d) y 78,1% (80 d).

Tabla 4. Remoción de estrógenos lograda por diversos autores y su relación con el TRS

Autor (es):	%Remocion	TRS (d)	TRH (h)
Lee, <i>et al.</i> (2008)	E1 = 64%±16% (BRM); >76% (NF y OR) EE2 > 71% para BRM, NF y OR	20	7.8
Clouzot, <i>et al.</i> (2010)	Biomasa sin aclimatar; EE2 = 88% de eliminación. Biomasa aclimatada: EE2: El 99% (88% por adsorción, el 11% se por degradación).	50	7 y 20
Xue, <i>et al.</i> (2010)	E1, E2 y E3 > 90%; EE2 = 97,6 %.La adsorción fue significativa en la remoción de E1 y EE2, y la biodegradación fue dominante en la remoción de E2 y E3.	20	A1= 2, A2= 5, A3=7
Tadkaew, <i>et al.</i> (2011)	EE2 = 93,5±1,2%; E1 = 98,0±0,2%, E3 = 98,2±0,2%; E2 = >99,4%.	70	24
Nguyen, <i>et al.</i> (2012)	Para el caso de E1, E2 y E3 > 99% en el sistema BRM por si solo. Solamente la hormona EE2 se removió cerca del 90%.	infinito	24
Maeng, <i>et al.</i> (2013)	TRS=> E1 y E2 99-100%, EE2: 39,5% (R1); 70,6% (R2) y 78,1% (R3). TRS largos favorece la remoción de EE2.	R1=8; R2=20 ; R3=80	6

Fuente: elaboración propia.

A juicio de las autoras del presente trabajo, lo anterior indica que, para el caso específico de la EE2 los TRS largos aunque permiten el desarrollo de microorganismos de lento crecimiento que incrementan la remoción de esta sustancia, no garantizan la remoción total de este estrógeno. Sin embargo, una mayor remoción puede lograrse adoptando medidas alternas como la incorporación de segundas unidades de procesos (como la columna de carbón activo) o adaptar la biomasa de acuerdo a las necesidades.



REMOCIÓN POR ADSORCIÓN O POR DEGRADACIÓN

En las investigaciones realizadas por Clouzot et al. (2010a), Xue et al. (2010) y Maeng et al. (2013) se estudian los dos (2) mecanismos de eliminación, la adsorción y biodegradación.

Así, Clouzot et al. (2010a) establecen que para el caso del estrógeno sintético EE2, el mecanismo de eliminación dominante es la adsorción (88%) y por degradación sólo se remueve el 11%. Esto fue posible estudiarlo gracias a la adaptación de la biomasa donde se incrementó la concentración de amonio, favoreciendo la nitrificación.

Los resultados de Clouzot et al. (2010a) son contradictorios a los de Maeng et al. (2013), quienes en su estudio para la remoción de E1, E2 y EE2 determinaron que el mecanismo dominante de eliminación global (para las 3 hormonas) fue la degradación, alcanzando un 72%, mientras que la adsorción alcanza el 18%.

Clouzot et al. (2010a) y Maeng et al. (2013), afirman que la nitrificación favorece la remoción de la hormona EE2. En este último punto, Maeng et al. (2013) demostraron que la inhibición de la AOB reduce desde un 70,6 a 10% la remoción del estrógeno sintético. Racz y Goel (2009) mencionan que los procesos de nitrificación comienzan con AOB, convirtiendo el NH_3 en NO_2^- , y que este proceso envuelve a la hidroxilamina (NH_2OH) como intermediario. La AOB oxida al NH_3 a NH_2OH a través de la enzima Amonio Monooxigenasa (AMO), es decir que la AMO es la enzima “llave” en la nitrificación (Forrez et al. 2011).

Solo Maeng et al. (2013) demuestran explícitamente la importancia de la nitrificación para la remoción de estrógenos. Sin embargo, en el resto de los trabajos aquí mencionados, aunque la nitrificación no se estudia en detalle, esta se induce o favorece, bien sea agregando amonio (Tadkaew et al. (2011), mediante aireación (Clouzot et al. 2010a) o ambas. Esto puede traducirse como una adaptación de la biomasa.

Por otro lado, las propiedades moleculares de los estrógenos son importantes para comprender los fenómenos de remoción que intervienen en ello. Los resultados reportados por Tadkaew et al. (2011) demuestran que existe una aparente correlación entre las estructuras químicas; los compuestos con grupos funcionales donadores de electrones como hidroxilo y amina primaria. Tanto Tadkaew et al. (2011) como Nguyen et al. (2012) demostraron que los compuestos con $\text{Log } D > 3,2$ son removidos en mayor proporción por su carácter hidrofóbico, es decir, aquí se favorece la adsorción en vez de la degradación.

A criterio propio, los resultados de los autores anteriores no indican cuál es el mecanismo de remoción que prevalece (adsorción o degradación), pareciendo haber una competencia de ambos de acuerdo la matriz que se tenga; es decir, de acuerdo a las sustancias presentes y la medida de pH; por ejemplo, a un pH de 8, las hormonas E1, E2, E3 y EE2 tienen un valor de $\text{log } D > 3,2$, pero a un pH de 7, la hormona E3 queda por debajo de este valor.



Otra inferencia que puede hacerse es que, cuando una matriz está formada solo por una hormona (por ejemplo, la EE2), el mecanismo predominante parece ser la adsorción, pero cuando la matriz está compuesta por E1, E2, E3 y EE2 parece ser la degradación la forma en que se logra su eliminación.

Lo anterior conlleva a pensar que existe una competencia entre los dos mecanismos de eliminación y que, el ganador de dicha competencia pudiera estar determinado por la concentración de cada una de las hormonas, del pH, y de parámetros biológicos como el TRS y del TRH ya que este es el tiempo de contacto entre el agua a tratar y la biomasa.

De lo anterior, se sugiere realizar ensayos en donde se estudie qué mecanismo predomina en la remoción, en el cual se tengan varias matrices; por ejemplo, una matriz para cada hormona y una matriz para todas juntas a fin de evaluar las diferencias en los resultados. También podrían hacerse variaciones de pH, del TRS y del TRH, lo cual incrementaría el número de muestras, permitiendo realizar un análisis analítico más completo.

A manera de cierre, y a criterio propio, son varios los factores o parámetros que influyen en la remoción de estrógenos, por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías o la optimización de las ya existentes deben tener como fin último la remoción total de la hormona con mayor potencial estrogénico (E2) y también de la EE2 por su naturaleza recalcitrante.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una revisión de las investigaciones realizadas para remover estrógenos naturales (E1, E2 y E3) y sintético (EE2) presentes en aguas residuales mediante el uso de BRM, a fin de estudiar la influencia del TRS y de los fenómenos de adsorción y degradación en remoción de los compuestos estrogénicos.

La triangulación de las fuentes permitió observar que a mayores TRS mayor es la remoción alcanzada, sobre todo para el caso de la hormona sintética, ni pudiéndose garantizar una remoción total en el caso de la hormona EE2, pero sí para las hormonas naturales.

Existe una competencia entre los dos mecanismos de eliminación y que el ganador de dicha competencia pudiera estar determinado por la concentración de cada una de las hormonas, del pH, y de parámetros biológicos como el TRS y del TRH.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Heritage Dictionary of the English Language (AHDictionary). Estrogen. Documento en línea. Disponible en: <http://www.ahdictionary.com/word/search.html?q=estrogen>. Consulta: 28/05/2013.

Alcarria, M. (2005). Evaluación tecnológica de la aplicación de reactores biológicos de membranas en procesos de tratamientos de aguas residuales. Maestría en Gerencia Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña, España.



- Amado, J. y Flórez, J. (2003). Hormonas sexuales: estrógenos, gestágenos, andrógenos y anticonceptivos hormonales. En: Flórez, J. Farmacología Humana. Elsevier-Masson. España.
- Baronti, Ch.; Curini, R.; D'Ascenso, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A. y Samperi, R. (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. Environmental Science and Technology. Volumen 34, edición 24. (Pp. 5059-5066).
- Clouzot, L.; Doumenq, P.; Roche, N. y Marrot, B. (2010a). Kinetic parameters for 17 α -ethinylestradiol removal by nitrifying activated sludge development in membrane bioreactor. Bioresource Technology. Volumen 101, edición 16. (Pp. 6425-6431).
- Clouzot, L.; Doumenq, P.; Vanloot, P.; Roche, N. y Marrot, B. (2010b). Membrane bioreactors for 17 α -ethinylestradiol removal. Membrane Science. Volumen 362, edición 1-2. (Pp. 81-85).
- Cóppola, F; Nader, J. y Aguirre, R. (2005). Metabolismo de los estrógenos endógenos. Revista Médica del Uruguay. Volumen 21, número 1. (Pp. 15-22).
- Real Academia Española (RAE). Diccionario de la Real Academia Española. Estrógeno. Documento en línea. Disponible en: <http://lema.rae.es/drae/?val=estrogeno>. Consulta: 28/05/2013.
- Forrez, I.; Boon, N.; Verstraete, W. y Carballa. M. (2011). Municipal wastes biodegradation of micropollutants and prospects for water and wastewater biotreatment. En: Murray Moo-Young (ed.), Comprehensive Biotechnology. Estados Unidos. Elsevier.
- Gil, M. (2003). Cálculos avanzados en procesos de descontaminación de aguas. España. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). España.
- González, L. (2007). Estudio comparativo de un proceso biológico convencional y un proceso mediante biomembranas para el tratamiento de aguas residuales urbanas. Tesis de Máster. Universidad de Cádiz. España.
- Guzmán, C. y Zambrano, E. (2007). Compuestos disruptores endocrinos y su participación en la programación del eje reproductivo. Revista de Investigación Clínica. Volumen 59, número 1. (Pp. 73-81).
- Lee, J.; Lee, B.; Ra, J.; Cho, J.; Kim, S.; Chang, N.; Kim, H. y Kim, S. (2008). Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compound in pilot scale sewage treatment processes. Chemosphere. Volumen 71, edición 8. (Pp. 1582-1592).
- Lehmann, A.; Cortacans, J.; González, I.; Hernández, A.; Gil, J. y Martín, J. (2006). Eficacia de los tratamientos avanzados en la eliminación de sustancias estrogénicas. III Congreso de Ingeniería Civil, Territorio y Medio Ambiente. Agua, Biodiversidad e Ingeniería. Octubre, España.



- Leiknes, T. y Ødegaard, H. (2007). The development of a biofilm membrane bioreactor. Desalination. Volumen 202. (Pp. 135-143).
- Liu, Z-h.; Arogo, J.; Prudem, A. y Knowlton, K. (2011). Occurrence, fate and removal of synthetic oral contraceptives (SOCs) in the natural environment: a review. Science of the Total Environment. Volumen 409, edición 34. (Pp. 5149-5161).
- Maeng, S.; Choi, B.; Lee, K. y Song, K. (2012). Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. Water Research. Volumen 47, edición 9. (Pp. 3151-3162).
- Martínez, S.; Colomina, M.; González, E.; Moya, L.; Redolat, R.; Suay, F.; Torenbeek, M. y Vicens, P. (2007). Hormonas, estado de ánimo y función cognitiva. España. Delta, Publicaciones Universitarias.
- Melin, T.; Jefferson, B.; Bixio, D.; Thoeye, C.; De Wilde, W.; De Koning, J.; Van der Graaf, J. y Wintgens, T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. Desalination. Volumen 187. (Pp. 271–282).
- Nakada, N.; Tanishima, T.; Shinohara, H. y Kiri, K. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. Water Research. Volumen 40, edición 17. (Pp. 3297-3303).
- Nguyen, L.; Hai, F.; Kang, J.; Price, W. y Nghiem, L. (2012). Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system. Bioresource Technology. Volumen 113. (Pp. 169–173).
- Osorio, F.; Torres, J. y Sánchez, M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales. España. Ediciones Díaz de Santos
- Parrón, T. (1997). Discurso de ingreso en la academia de ciencias veterinarias de Andalucía Oriental. Documento en línea. Disponible en: <http://www.insacan.org/racvao/anales/1997/discursos/10-1997-03.pdf>. Consulta: 04/05/2013.
- Pauwels, B.; Noppe, H.; De Brabander, H. y Verstraete, W. (2008). Comparison of steroid hormone concentrations in domestic and hospital wastewater treatment plants. Journal of Environmental Engineering. Volumen 134, edición 11. (Pp. 933-936).
- Petrovic, M.; Solé, M.; López de Alda, M. y Barceló, D. (2002). Endocrine disruptors in sewage plants, receiving river waters and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. Environmental Toxicology and Chemistry. Volumen 21, edición 10. (Pp. 2146-2156).
- Purdom, C.; Hardiman, V.; Eno, C.; Tyler, C. y Sumpter, J. (1994). Estrogenic effects on effluents from sewage treatment works. Chemical Ecology. Volumen 8, edición 4. (Pp. 275-285).



- Radjenovic, J.; Matosic, M.; Mijatovic I.; Petrovic, M. y Barceló, D. (2008). Membrane Bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Volumen 5, parte S/2. (Pp. 37–101).
- Racz, A. (2010). Evaluation of estrogen degradation under varying bacterial ecological and experimental conditions. Documento en línea. Disponible en <http://content.lib.utah.edu/utills/getfile/collection/etd2/id/74/filename/1438.pdf>. Consulta: 06/05/2013.
- Racz, L.; Muller, J. y Goel R. (2012). Fate of selected estrogens in two laboratory scale sequencing batch reactors fed 3 with different organic carbon sources under varying solids retention times. *Bioresource Technology*. Volumen 110. (Pp. 35-42).
- Servos, M.; Bennie, D.; Burnison, B.; Jurkovic, A.; McInnis, R.; Neheli, T.; Schnell, A.; Seto, P.; Smyth, S. y Ternes, T. (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. Volumen 336. (Pp. 155–170).
- Snyder, S.; Villeneuve, D.; Snyder, E. y Giesy, J. (2001). Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. *Environmental Science and Technology*. Volumen 35, edición 18. (Pp. 3620–3625).
- Solé, M.; De Alda, M.; Castillo, M.; Porte, C.; Ladegaard-Pedersen, K. y Barceló, D. (2000). Estrogenicity determination in sewage treatment plants in surface waters from the Catalanian area (NE Spain). *Environmental Science & Technology*. Volumen 34, edición 24. (Pp. 5076-5083).
- Tadkaew, N.; Hai, F.; McDonald, J.; Khan, S. y Nghiem, L. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Research*. Volumen 45, edición 8. (Pp. 2439-2451).
- Ternes, T.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. y Servos, M. (1999). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I: investigation in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*. Volumen 225, ediciones 1-2. (Pp. 81-90).
- Till, S. y Mallia, H. (2001). Membrane bioreactors: wastewater treatment applications to achieve high quality effluent. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference. Septiembre, Australia.
- Torrescano, J. (2009). Parámetros de operación en el proceso de tratamiento de agua residual por lodos activados. *Aquaforum*. Año 13, número 52. (Pp. 14-19).
- Xue, W.; Wu, Ch.; Xiao, K.; Huang, X. y Zhou, H. (2010). Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Research*. Volumen 44, edición 20. (Pp. 5999-6010).



Zorita, S.; Martensson, L. y Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceutical sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment*. Volumen 407, edición 8. (Pp. 2760-2770).

Zuriaga, E. (2010). Estudio de la relación entre las características químicas del licor mezcla en biorreactores de membrana y su correlación con las resistencias a la filtración. *Máster en Seguridad Industrial y Medio Ambiente*. Universidad Politécnica de Valencia, Venezuela.