



INFORME

VIGILANCIA TECNOLÓGICA

Tratamiento de aguas residuales del sector farmacéutico

DOCUMENTO	Informe VT- 4/2019
FECHA	Diciembre 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	7
3. ESTADO DEL ARTE.....	8
a. Procesos físico-químicos.....	8
b. Procesos biológicos.....	9
c. Procesos de oxidación avanzada	10
d. Combinación de tratamientos	11
4. IMPLANTACIÓN	16
5. OPORTUNIDADES	18
6. CONCLUSIONES	18
7. REFERENCIAS	19
8. ANEXOS	21

1. INTRODUCCIÓN

Como resultado del continuo desarrollo de la sociedad, las nuevas exigencias de los usuarios se centran en una mayor calidad y cantidad de producto demandados. Es por ello que la industria manufacturera debe adecuar sus procesos productivos para dar respuesta a estas nuevas premisas a través de la incorporación de nuevas líneas de producción, mejora de los sistemas actuales o sustitución de equipamiento industrial convencional por infraestructura avanzada. Las consecuencias ambientales de estas nuevas líneas productivas se materializan en una mayor producción de residuos y de la aparición de nuevos contaminantes que, por lo general, se vierten como aguas residuales, ya que el uso del agua en los procesos industriales es común por su fácil accesibilidad.

Las aguas residuales generadas durante cualquier tipo de proceso productivo contienen, en su mayoría, elementos y compuestos altamente tóxicos, siendo necesario su tratamiento. Su aplicación en cualquier tipo de proceso productivo resulta ineficaz, debido a la heterogénea composición que presentan y obviamente, su vertido no es una opción, ya que la descarga de estas aguas sin ningún tipo de tratamiento, está prohibido por las actuales normas de vertido de aguas.

Según el Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas (2017) “Aguas residuales, el recurso desaprovechado”, en España se generaron durante 2010 se generaron 6.335,32 millones de m³ de aguas residuales industriales (ARIs), correspondiendo al sector manufacturero (industria alimentaria, textil, papel, productos refinados del petróleo, productos químicos y vehículos de motor) un total de 602 millones de m³. Además, en comparación con otros países europeos, España se sitúa a la cabeza en la generación de aguas residuales industriales (Tabla 1).

Tabla 1. Generación de aguas residuales según el tipo de industria, 2010 (millones de m³).

Fuente: Carlos Cosín (2018).

País	Industria Total	Minera	Manufacturera	Producción y Distribución de Energía	Construcción
Austria	1.487,2	-	889,6	363,3	-
Bélgica	530,0	42,0	239,9	7,9	0,4
Bulgaria	153,4	12,5	91,3	37,9	0,6
Alemania	1.534,6	227,6	1.180,6	75,4	0,6

España	6.335,2	47,2	602,0	-	-
Lituania	40,4	0,6	33,9	2,6	0,7
Turquía	528,7	41,9	460,8	26,1	-
Suiza	878,0	26,0	839,0	14,0	-
Serbia	76,8	10,3	36,3	30,2	-
Croacia	84,7	1,7	81,4	0,5	-
Eslovaquia	192,2	20,5	163,0	7,9	0,1

La falta de información veraz y fiable a nivel global, no permite realizar un seguimiento de la evolución de la producción de este tipo de aguas. Sin embargo, estimaciones de la UN-Water datan de un aumento del consumo de aguas por parte de la industria manufacturera en 2025 que duplicarían los registros actuales. Es por ello, que resulta de vital importancia aplicar medidas destinadas tanto a la reducción del consumo de agua, como a la aplicación de tratamientos específicos para la depuración de aguas residuales.

De todos los sectores manufactureros citados, la industria de la química fina está ocupando un papel de relevancia dada la preocupación generada por parte de la comunidad científica e institucional, en relación a dos premisas: elevada toxicidad no biodegradable de este tipo de sus aguas residuales, e incremento en la producción de las mismas su producción como consecuencia del aumento de fármacos demandados por el desarrollo sanitario actual.

En la industria española, el sector químico ocupa el tercer lugar en cuanto a su contribución al PIB. Según datos del Instituto Nacional de Estadística, dicho sector industrial tuvo en 2018 una cifra de negocio de 38.677 millones de € (un 6,6% del total de la industria), con una variación interanual del 1,6%. Dentro del sector químico industrial se ubica el de la química fina, y dentro del mismo, el subsector de la industria farmacéutica. Éste tiene 2 áreas de actuación:

- 1) Farmacéutica básica. Produce sustancias activas, ya sea como sustancias finales o intermedias en el proceso de fabricación de un medicamento (Grupo 21.1, CNAE-2009)
- 2) Especialidades farmacéuticas. Utiliza los productos de la básica para lanzar los productos finales al mercado, con marca y registro (Grupo 21.2, CNAE-2009)

El sector de la química fina se caracteriza por estar conformado por un elevado número de etapas de síntesis en su proceso productivo, implicando así la utilización de gran variedad de equipos. Dentro de las distintas etapas, la limpieza de equipos de proceso es una operación crítica, no solo en cuanto a su influencia en la calidad del producto obtenido, sino porque conlleva la producción de emisiones repetitivas y heterogéneas, que deben ser tratadas. La continua variación en los procesos y productos comentada implica un elevado número de limpiezas necesarias que, junto con el hecho de usar muchas materias primas peligrosas y en algunos casos contaminantes, provoca que las operaciones de limpieza de equipos sean una de las principales fuentes de contaminación por arrastre de estas sustancias o de los productos fabricados. Los sistemas de lavado en estas fabricaciones deben garantizar la ausencia de restos del producto anteriormente fabricado antes de iniciar una nueva etapa. Se debe tener especial cuidado en que los restos de la fabricación anterior no lleguen a influir en los productos siguientes, lo que requiere procedimientos de limpieza muy bien establecidos. A modo de ejemplo, se expone en la Figura 1 el sistema de producción de la penicilina recogido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 1998) donde se cita el elevado coste de consumo de agua de esta industria, generándose un total de 2.888m³/día, con un ratio del consumo del proceso específico de 0,08m³ por m³ consumida por toda la línea de la industria.

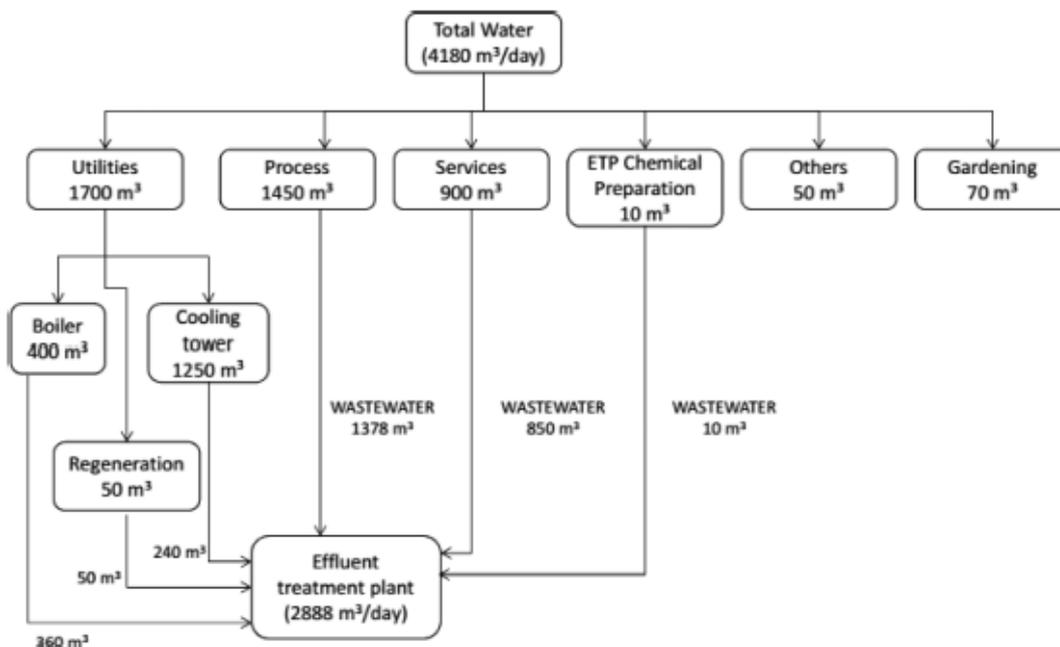


Figura 1. Sistema de producción de la penicilina (Sørensen et al., 2015)

Como consecuencia tanto de las limpiezas citadas, como del arrastre de contaminantes durante el proceso de fabricación de compuestos farmacéuticos, las aguas residuales de este sector industrial se caracterizan por:

- Elevada DQO (≈ 30.000 mg/l), DBO5 (≈ 10.000 mg/l), una alta carga orgánica y una baja biodegradabilidad.
- Elevadas concentraciones de sulfatos, cloruros, nitratos y nitritos.
- Concentraciones elevadas de sólidos, tanto en suspensión como disueltos.

La compleja composición de este efluente provoca que no tenga ningún tipo de aplicación en ninguna actividad industrial, así como la imposibilidad de ser vertida a la red de alcantarillado por tener una calidad no permitida para tal acción. Dicha calidad está restringida a nivel autonómico y local en la Región de Murcia (Decreto n.º 16/1999, de 22 de abril, sobre vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado) donde se especifican en sus características en base a parámetros clave con DQO, DBO, turbidez, pH y conductividad, así como la total prohibición de la presencia de determinados contaminantes como benceno, cloroformo, halometanos, etc.

Para poder lograr el vertido a alcantarillado, sin asumir los elevados costes de gestión externa de residuos, algunas industrias manufactureras de productos farmacéuticos tienen implementadas en su operación sus propias estaciones depuradoras de aguas residuales, de manera que así logran alcanzar los límites de vertido. Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, en España hay 85 empresas dedicadas a la fabricación de productos fitofarmacéuticos o biocidas, con autorización para vertido en alcantarillado. Las emisiones registradas durante el año 2018 alcanzan las 1.633,4 Tm DQO/año, registrando un 11% de crecimiento de emisiones en este sector respecto al año anterior.

En la actualidad, existen diversos estudios que tienen como finalidad el óptimo tratamiento de estas aguas mediante la aplicación de diversas tecnologías, en la que cada una permite la depuración de una parte y, en conjunto, consiguen tratar el agua y eliminar la mayor parte los contaminantes existentes en el agua. Las nuevas tecnologías utilizadas para el tratamiento de estas aguas residuales son muy diversas, por un lado, tenemos la adsorción, un proceso que aprovecha la superficie de un sólido para retener los

contaminantes, el sólido más utilizado como adsorbente es el carbón activado, también se utilizan procedimientos como coagulación, que tienen como finalidad la creación de sustancias más voluminosas a partir de la unión de sustancias más pequeñas, para mejorar su post tratamiento, procedimientos biológicos, que eliminan la materia orgánica del agua por acción metabólica de microorganismos, procedimientos con membranas, llevando a cabo una filtración por ejemplo, por último, los procesos más novedosos y que, actualmente, proporcionan mejores resultados, son los procesos de oxidación avanzada (AOP), procesos que aprovechan la acción de diversos agentes oxidantes para generar radicales libres que reaccionarán con los componentes del agua y los eliminarán.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Tal y como se deriva del apartado anterior, la posibilidad de incorporar el tratamiento de aguas residuales del sector de la química fina, en la propia industria, es una opción ventajosa desde el punto de vista económico y ambiental, frente a la actual gestión de residuos por parte de empresas autorizadas que se realiza hasta ahora. Se hace pues necesario conocer los estudios desarrollados hasta la fecha, la influencia de los parámetros de operación en la eficacia de los tratamientos de depuración específicos de este tipo de aguas, junto con las perspectivas de futuro al que este sector se enfrenta.

De esta manera, el objetivo principal de este informe de vigilancia tecnológica (IVT) es llevar a cabo un estudio del arte de los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales generadas durante la fabricación de compuestos farmacéuticos. Específicamente, se presta especial atención al estudio de las variables más importantes sobre cada proceso fisicoquímico, biológico y de oxidación avanzada.

3. ESTADO DEL ARTE

En la actualidad, existen numerosas tecnologías que permiten cada vez, con una mayor eficacia, disminuir los niveles de contaminación de estas aguas residuales. Sin embargo, cuando se trata de aguas residuales farmacéuticas, no son efectivas todas las tecnologías que se ha explicado en apartados anteriores. En este campo destacan los procesos de adsorción con carbón activo, los tratamientos de coagulación, procedimientos biológicos en diferentes condiciones (aerobias y anaerobias), tratamientos con membrana, generalmente microfiltración, y los más novedosos y que, actualmente son la tecnología del siglo XXI en eliminación de contaminantes del agua, conocidos como los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), basados en la eliminación de los contaminantes por acción de un agente o medio oxidante que degrade la materia orgánica, dentro de estos procesos se destacan, la fotocatalisis y el proceso Fenton.

a. Procesos físico-químicos

Según el estudio realizado por Changotra et al. (2019) con agua recogida de una planta de tratamiento situada en India, se vio que una alternativa de tratamiento para este tipo de residuo fue el uso de un proceso de coagulación-floculación, como pretatamiento, y un proceso de fotocatalisis heterogénea y un tratamiento biológico aerobio, llevándolos a cabo en un orden distinto.

Se llevó a cabo, como pretratamiento, un proceso de coagulación-floculación con el fin de eliminar parte de la carga orgánica y otros compuestos que poseía el agua, para que, de este modo, el agua fuera más tratable en tratamientos posteriores. Para el ensayo de coagulación se emplearon distintos coagulantes para ver cuál resultaba ser el más eficaz. Se utilizó hidróxido cálcico (Ca(OH)_2) al 95 %, sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) al 98 % y cloruro férrico (FeCl_3) al 99 % de pureza.

Para efectuar la mayor eliminación posible de contaminantes, el ensayo se llevó a cabo numerosas veces variando las condiciones de operación. Se tomaron diferentes valores para las dosis de coagulante, entre los valores 0,5 – 5 g/l, también se varió el tiempo de contacto y el pH para una muestra de agua de 100 ml.

Finalmente, se obtuvieron las condiciones óptimas para este proceso:

- Dosis de coagulante: 4 g/l
- Tiempo de contacto: 120 minutos
- pH: 8

Con los datos obtenidos experimentalmente, se puede percibir que la utilización de cloruro férrico como coagulante lleva consigo una mayor disminución de los parámetros de contaminación del agua, a excepción de la cantidad de nitratos y cloruros, donde el sulfato de aluminio obtiene mejores resultados. Aspecto importante si dichos parámetros fueran clave para algún tipo de tratamiento posterior.

Se observa que el cloruro férrico obtiene mejores resultados, con una disminución de la DQO en un 29%, entre otras cosas. Esto, ya permitía una mejor biodegradabilidad del agua al aumentar el cociente DBO5/DQO, haciendo que, en general, mejorara la eficacia de los tratamientos biológicos posteriores.

b. Procesos biológicos

Para el caso del tratamiento biológico, se usa mayormente la variante aerobia de fangos activos. En muchos de los casos es necesario preparar el fango para el proceso, ya que suele adquirirse de la propia industria y no sirve para un tratamiento. Para preparar el fango para dicho proceso (Changoira et al. 2019), se aireó durante un periodo de dos días y se trató varias veces con una disolución tampón fosfato (pH 7), con esto, se eliminaron sustancias residuales y se adecuó el pH para el correcto desarrollo del tratamiento. Este ensayo se llevó a cabo con muestras de 200 ml de agua en reactores de vidrio de 300 ml de capacidad en un medio agitado (200 rpm) y oxigenado mediante compresores de aire. El pH de las muestras pre-coaguladas estaba ajustado en todo momento durante el proceso dentro del intervalo 7 – 8 utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 95% e hidróxido sódico (NaOH) con una pureza superior al 99%. Debido a que estas poseían un bajo nivel de nutrientes (fósforo y nitrógeno), fue necesario añadir como fuente de nutrientes sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) al 99 % y ácido orto fosfórico (H₃PO₄) al 88 % para poder mantener un nivel mínimo de microorganismos. El reactor se cubrió con papel de aluminio para evitar la foto-oxidación. Las muestras debían ser extraídas en intervalos regulares y centrifugar durante 16 minutos para poder separar el lodo, aun así, debía dejarse unos 30 minutos adicionales para permitir que el lodo se asentase y fuera sencilla

su separación. El sobrenadante obtenido se debía filtrar y mantener a 4 grados para su posterior etapa de proceso.

Tras numerosas experiencias, se pudo observar que, alcanzando un valor de concentración de fangos del 25 % (v/v), ejecutar el ensayo a una temperatura de 27° C y realizando un periodo de incubación y aireación de 192 horas se obtenía una mejora en la eliminación de contaminantes del agua, en concreto se disminuyó un 53,4 % el valor de DQO y un 22,1 % el valor de COT. Estas condiciones debían ser precisas, ya que un aumento en la concentración de los fangos disminuía la eficacia del proceso, al igual ocurría con la temperatura, 27° C es el valor óptimo que permitía un mayor crecimiento y actividad de los microorganismos dando lugar a una mayor degradación de la materia orgánica. El periodo de incubación es un valor con una mayor libertad, pero debía ser alto, ya que no se percibió una eficacia notable hasta pasadas unas 48 horas de incubación.

c. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de fotocátalisis tienen una gran cantidad de variantes y parámetros que determinan la eficacia del proceso. Sin embargo, se ha podido observar que los mejores resultados se obtienen utilizando una fuente lumínica UV con una potencia máxima de 400 W, trabajando en la región de 315 a 400 nm, usando dióxido de titanio disuelto como catalizador, en un medio con oxígeno disuelto y agitado que mantenga el catalizador disuelto en todo momento, a 25°C y a pH 3, es decir, un medio bastante ácido. Consiguiéndose eliminar hasta el 80 % de la DBO.

Por último, en cuanto a los procesos Fenton, cabe destacar que son utilizados como pretratamiento, ya que no consiguen eliminar una elevada cantidad de contaminantes. De todas las variantes Fenton (oscura, fotocatalítica y electroquímica), la más eficaz es la variante fotocatalítica, usando algún tipo de radiación (UV, solar, etc.) como fuente lumínica.

Changrota et al (2019) realizaron los ensayos variando el pH entre los valores 2–9, llegándose a la conclusión que un medio ácido favorecía la formación de radicales hidroxilo aumentando la eficacia del proceso. Finalmente, las condiciones óptimas para el proceso fueron: 0,1 mol/l de Fe²⁺, 1 mol/l de H₂O₂, pH 3 Y 120 minutos, consiguiendo una eliminación del 67,1 % para la DQO y 31,6 % para el COT.

De este experimento se llegó a la conclusión de que la adición de radiación solar aumenta la eficacia de eliminación de materia orgánica del agua. Esto puede deberse a que la radiación produce la reacción fotoquímica del hierro, ya que la luz permite que los compuestos formados a partir del hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2+}$, se reduzcan y formen más Fe^{2+} y $\text{HO}\cdot$. También puede deberse a la fotólisis directa de los compuestos de la muestra, produciéndose una mayor cantidad de radicales hidroxilo a partir del H_2O_2 .

d. Combinación de tratamientos

A continuación, se hablará de los resultados de llevar a cabo un conjunto de técnicas que tengan como finalidad la eliminación mayoritaria de los contaminantes. Este apartado está en continua investigación, ya que el objetivo principal de este trabajo es encontrar un método viable, tanto técnica como económicamente que permita que, tras numerosas operaciones, se elimine, de manera casi total, los valores de contaminación que poseen este tipo de efluentes acuosos

El primer estudio que se comentará fue el elaborado por Changotra et al. (2019). Este, consistió en el tratamiento de estas aguas de dos formas diferentes, ambas muestras serían pretratadas mediante un proceso de coagulación, sin embargo, tras esto, una muestra pasaría por un tratamiento biológico de fangos activos y después por una fotocatalisis con rayos gamma y la otra, seguiría la vía contraria, para ver el efecto de los procesos cuando se llevan a cabo en distinto orden.

En el primer caso, es decir, llevando a cabo un proceso de coagulación, seguido por un tratamiento biológico y finalizando con una fotocatalisis, se consiguió disminuir la DQO de 50.933 a 9.810 mg/l (eficacia del 80,7 %), para el caso de fotocatalisis con peróxido y 10.130 mg/l (eficacia del 80,1 %), para el caso del persulfato de potasio. En el segundo caso, llevando a cabo una coagulación, seguido de una fotocatalisis y finalizando con un tratamiento biológico, se alcanzó una eliminación de 50.933 a 4.693 mg/l (eficacia del 90,7 %), en el caso de fotocatalisis con peróxido de hidrógeno y 5.381 mg/l (eficacia del 89,4 %), para el caso de persulfato de potasio como catalizador. En ambos experimentos se llevó a cabo un estudio de las variables para encontrar las condiciones óptimas para cada uno de los procesos, teniendo en cuenta: temperatura, pH, tiempos de tratamiento, etc.

Los experimentos demostraron que se obtienen mejores resultados si el proceso biológico se ejecutaba en último lugar, tal y como se ha dicho anteriormente, ya que cuando menor sea la toxicidad del agua mayor será la eficacia del tratamiento biológico. También cabe destacar la importancia del pretratamiento de coagulación, ya que, si no se hubiera efectuado, la fotocatalisis no hubiera sido tan efectiva.

Según el estudio realizado por Changotha et al. (2019) con agua recogida de una planta de tratamiento situada en India, se observó, como alternativa, la combinación de las variantes de un proceso Fenton, como un posible pretatamiento, finalizando con un tratamiento biológico. En este experimento se vería cuál de estas 3 vías iba a ser la más efectiva en el tratamiento de estos efluentes:

- Experimento 1: Fenton + Tratamiento biológico
- Experimento 2: Foto-Fenton + Tratamiento biológico
- Experimento 3: Electro-Fenton + Tratamiento biológico

En el primer caso, tras efectuar el procedimiento Fenton, en condiciones optimizadas de catalizador, en un medio agitado y sin la adición de ningún tipo de radiación y tras esto, llevar a cabo un procedimiento biológico, en las condiciones en las cuales se produjera la máxima eficacia, se alcanzó una disminución del 67 % de la DQO inicial.

En el segundo caso, se operó de la misma manera que la anterior, pero el reactor del proceso Fenton sería incidido por una determinada dosis de radiación solar, tras esto, se volvió a efectuar el mismo proceso biológico en las mismas condiciones anteriores, consiguiendo una eliminación del 82 % de la DQO.

En último lugar, se realizó el proceso Electro-Fenton. Este proceso produce la oxidación de los contaminantes por medio de un tratamiento electroquímico, en el que entrará en juego el hierro como elemento que compone los electrodos y se usarán como disoluciones, sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno, tras esto, se realizó el mismo proceso biológico, obteniéndose una eficacia de eliminación del 64 % de la DQO.

Se llegó a la conclusión que, el tratamiento Foto-Fenton resultaba ser más eficaz en la eliminación de los contaminantes del efluente, esto se debía a la acción de la luz solar

que, al parecer, permitía una mayor producción de radicales libres, aumentando el poder oxidante del medio y degradando más materia orgánica.

El estudio realizado por Ejraei et al. (2019) analizó las 6 posibles configuraciones que tendrían los 3 procesos más utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Este estudio no se basó en un agua proveniente de una farmacéutica, sin embargo, los resultados sí estaban basados en parámetros típicos que se tienen en cuenta cuando se tratan aguas relacionadas con este trabajo.

Los 3 tratamientos que se tuvieron en cuenta en este análisis fueron una adsorción con carbón activo, una fotocatalisis con rayos UV y un proceso de filtración con membrana porosa. Las configuraciones que se propusieron fueron las siguientes:

- Configuración 1: Adsorción – fotocatalisis – filtración con membranas
- Configuración 2: Adsorción – filtración con membranas – fotocatalisis
- Configuración 3: Filtración con membranas – fotocatalisis – adsorción
- Configuración 4: Filtración con membranas – adsorción – fotocatalisis
- **Configuración 5: Fotocatalisis – filtración con membranas – adsorción**
- Configuración 6: Fotocatalisis – adsorción – filtración con membranas

En cada configuración se muestra el orden de los tratamientos a efectuar.

Para cada proceso, se buscaron las condiciones óptimas de operación y después se emplearon las mismas para todas las configuraciones para que, todas operaran en las mismas condiciones y de este modo, observar que configuración conseguía una mayor eliminación.

A continuación, se muestran los resultados tabulados según Changotra et al (2019) (véase Tabla 5).

Tabla 3. Resultados de eliminación utilizando la combinación de distintos tratamientos.

Configuración	Red. DQO (%)	Red. DBO ₅ (%)	Red. detergentes (%)	Red. SST (%)
1	92	91	91	98
2	89	87	84	96
3	88	87	86	91
4	88	86	85	92

5	90	89	90	94
6	92	91	90	97

Se puede observar que todas las configuraciones consiguen elevadas eficacias, sin embargo, la 1 y 6 son las que obtienen los mayores valores y, ambas tienen en común que realizan el tratamiento con membrana en último lugar, por lo que podría llegarse a la conclusión que llevar a cabo un proceso de adsorción o fotocátalisis como primer tratamiento, aunque los resultados dicen que una adsorción como primer proceso favorece aún más el resultado, y como último un proceso de membranas favorece la eliminación de los contaminantes. Esto podría deberse a que los procedimientos como adsorción y fotocátalisis son más eficientes cuanto mayor sea la contaminación del agua hasta un cierto valor. Por otro lado, la membrana parece comportarse mejor cuando las impurezas del agua no son demasiado elevadas, ya que le permite realizar mejor la filtración.

En una planta de tratamiento de aguas se estaba utilizando un reactor biológico con membrana (MBR) como proceso para el tratamiento de este efluente, y se observó que, cuando el agua de entrada poseía unos valores muy elevados de contaminación (DQO, COT, etc.), el reactor, al parecer, era incapaz de tratar el agua. Se realizó un análisis detallado a dicho efluente y se observó que tenía también unos valores elevados de concentración de compuestos de azufre. Al parecer, cuando ese azufre se unía al elevado valor de DQO se producía la inhibición de los microorganismos además de perjudicar la filtración por la membrana, dando como resultado una baja eficacia de eliminación de los contaminantes.

Para solucionar esto, se propuso realizar un pretratamiento de dicha agua con ozono, según el estudio realizado por Kaya, Bacaksiz, Bayrak, Gönder, Vergili, Hasar & Yilmaz (2017). Para realizar el proceso de forma óptima, se vio a partir de que cierto valor de contaminación el sistema MBR era incapaz de tratar el agua entrante. Para ello, se trató el efluente con el sistema MBR a distintos valores de DQO mediante una dilución. Con una dilución alta, en torno a 1:10, el sistema MBR trataba el agua sin ninguna dificultad, sin embargo, a medida que disminuía la dilución hasta un cierto valor, cuando se alcanzó una DQO de 10.000 mg/l, el sistema pasaba de una eficacia de eliminación del 90 % al 50 % drásticamente. Fue en este instante cuando empezó a pretratarse el agua con ozono,

este tratamiento llegó a eliminar la mayor parte de los compuestos de azufre y hasta el 30 % del valor de la DQO inicial, en el caso del agua bruta. Tras esto, se realizó el proceso MBR alcanzándose unas eficacias, en algunos casos, mayores del 90 %.

El escrito realizado por Bhatia, Dhir & Ray (2018) estudió la posibilidad de tratar estas aguas mediante un proceso de fotocátalisis con luz solar y un tratamiento biológico de fangos activos. En este caso, optimizando cada procedimiento, se vio si el tiempo de tratamiento podía llegar a ser un factor condicionante. Tras numerosas experiencias, se vio que los mejores rendimientos se obtenían cuando los tiempos de tratamiento de ambos procesos eran elevados, alcanzándose rendimientos del 95 % para la DQO y 85 % para la DBO5 cuando se realizaba un proceso de fotocátalisis durante 5 horas y un tratamiento biológico durante 72 horas.

El estudio realizado por Ghafoori, Shah, Mehrvar & Chan (2014) trató de ver la eficiencia de un tratamiento formado por una fotocátalisis con ultravioleta y un proceso de adsorción con carbón activo, realizó dos ensayos variando el orden de los procesos. Tras esto, demostró que el orden con el que se llevan a cabo las operaciones también tiene que ver en el resultado, ya que si en primer lugar, se llevaba a cabo la fotocátalisis, se obtenía un rendimiento de eliminación del 82 % del COT, sin embargo, si la adsorción era el primer proceso, se obtenía una eficacia del 88 % en la eliminación del COT.

Como se ha podido observar, la única forma de eliminar los contaminantes de estas aguas residuales es mediante la aplicación de un método que contenga aquellas técnicas que obtienen mejores resultados y siempre en las condiciones óptimas.

4. IMPLANTACIÓN

En el apartado anterior se ha llevado a cabo un estudio del estado del arte de los procesos actuales para el tratamiento de las aguas residuales del sector farmacéutico. En consecuencia, en el presente apartado se hace hincapié sobre la implantación y la aplicación industrial de la tecnología disponible.

Pese al objetivo planteado para el desarrollo de este capítulo, resulta muy difícil encontrar información disponible sobre la implantación de tratamientos de depuración en las empresas privadas. Por ello, se ha utilizado la base de datos de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para unificar todos los criterios de calidad de datos. A través de esta consulta, se han identificado 439 instalaciones de tratamiento, tanto a gran escala como plantas piloto. Todas ellas cuentan con la combinación de tratamientos biológicos y de oxidación avanzada. Destacamos en esta sección el caso de dos plantas de depuración de aguas industriales farmacéuticas:

- Mott et al., 2013: Se presentan tres estudios de caso de lodos activados que operan en condiciones extremas. En el estudio de caso # 1, MBR trata las aguas residuales de fabricación farmacéutica con DQO de 25 000 mg / L, TDS de 23 000 mg / L y altas temperaturas. La nitrificación completa se logra siempre que el TDS se mantenga por debajo de 20 000 (preferiblemente 15 000) mg / L. La característica más llamativa de esta instalación es que funciona a concentraciones muy altas de MLSS, alcanzando hasta 40 000 mg / L. El estudio de caso n. ° 2 analiza un MBR que trata el lixiviado de un vertedero municipal con nitrificación completa y desnitrificación parcial. Opera a niveles MLSS de 15 000 a 20 000 mg / L, COD / NH₃-N influyente de 4 000/1 000 mg / L y TDS de 15 000 a 20 000 mg / L. Se observan temperaturas de proceso elevadas (hasta 108 ° F / 42 ° C) debido al equipo mecánico de alta energía y al calor de las reacciones biológicas. A pesar de las concentraciones muy altas de sustrato, la salinidad y las temperaturas de funcionamiento, se está logrando esencialmente una nitrificación completa y una desnitrificación significativa. El estudio de caso n. ° 3 involucra una planta de lodo activado convencional con un clarificador secundario, que trata las aguas residuales ricas en amoníaco, fenol y tiocianato de una instalación de fabricación de coque. La nitrificación completa, la eliminación completa de fenol y el 75% de

eficiencia de eliminación de DQO se lograron típicamente. La planta mantiene una relación F / M (MLSS alta) tan baja como sea posible al operar con la manta de lodo cerca del vertedero clarificador y con el MLSS resultante llegando a 10 000 mg / L.

- Zhou et al., 2006: Se realizó una prueba por lotes para estudiar la biodegradabilidad de las aguas residuales, y el resultado indicó que un sistema combinado de tratamiento anaeróbico-aeróbico fue eficaz para eliminar la materia orgánica de las aguas residuales farmacéuticas de alta resistencia. Sobre la base de la prueba por lotes, se diseñó un sistema a escala piloto compuesto por un reactor desconcertado anaeróbico seguido de un reactor de suspensión de puente aéreo de biopelícula. En un período operativo estable, la demanda química de oxígeno del efluente (DQO) del reactor anaeróbico desconcertado varió de 1.432 a 2.397 mg / L con un tiempo de retención hidráulica HRT de 1.25 días, y de 979 a 1,749 mg / L con un HRT de 2.5 días, respectivamente, cuando la DQO influyente osciló entre 9.736 y 19.862 mg/L. Como resultado, la DQO del efluente del reactor de suspensión de transporte aéreo de biopelícula varió entre 256 y 355 mg / L a HRT de 5.0 a 12.5 h. Los antibióticos ampicilina y aureomicina, con concentraciones influyentes de 3.2 y 1.0 mg / L, respectivamente, podrían degradarse parcialmente en el reactor anaeróbico desconcertado: las eficiencias de eliminación de ampicilina y aureomicina fueron 16.4 y 25.9% con una TRH de 1.25 días, y 42.1 y 31.3 % con HRT de 2.5 días, respectivamente. Aunque efectivo en la eliminación de DQO, el reactor de suspensión de transporte aéreo de biopelícula no mostró una eliminación significativa de antibióticos, y las eficiencias de eliminación de los dos antibióticos fueron inferiores al 10%.

5. OPORTUNIDADES

- De forma general, son necesarios muchos más esfuerzos en el desarrollo de tecnologías de depuración aptas para alcanzar los límites de vertido exigidos por las normativas actuales. De forma específica, las líneas de trabajo podrían ser las siguientes:
 - Filtración con membranas
 - Procesos de oxidación avanzada
 - Combinación de estos últimos con tratamientos biológicos.
- Desarrollar sistemas de tratamiento respetuosos con el medio ambiente, pudiéndose incluir la reutilización de los efluentes tratados como fuente de ahorro de los recursos hídricos.
- Desarrollar los sistemas económicos que no encarezcan el valor de las líneas productivas que ya tienen consolidadas las empresas del sector farmacéutico.

6. CONCLUSIONES

En relación a los datos expuestos en el presente informe, queda evidenciada la importancia que se le ha dado al tratamiento de estas aguas por los diversos problemas que conlleva su vertido. El aumento en el número de investigaciones y la multitud de alternativas para el tratamiento de este tipo de vertidos, apoya la relevancia de los objetivos planteados.

Si las investigaciones continúan así se podrá alcanzar el objetivo previsto, que es el tratamiento de estas aguas para obtener un producto acorde con la normativa vigente, de un modo no muy costoso y que además sea respetuoso con el medio ambiente, junto al ahorro de agua que conllevaría su reutilización.

La finalización de este tipo de estudios llevaría consigo una multitud de ventajas y oportunidades para las empresas, tanto económicas como medioambientales.

7. REFERENCIAS

- Carlos Cosín, C. C. (2018, 19 junio). Aguas residuales industriales. El modelo de outsourcing para su gestión. Recuperado de <https://www.iagua.es/blogs/carlos-cosin/aguas-residuales-industriales-modelo-outsourcing-gestion>
- Changotra R, Rajput H, Dhir A, Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>
- Changotra R, Rajput H, Guin, L. Varshney, A. Dhir, Hybrid coagulation, gamma irradiation and biological treatment of real pharmaceutical wastewater, *Chemical Engineering Journal* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.256>
- Chen, Z., Ren, N., Wang, A., Zhang, Z., Shi, Y. (2008). A novel application of TPAD–MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Water Research* 42 3385 – 3392. Recuperado de <https://www.journals.elsevier.com/water-research>
- EPA. (1998). Development document for final effluent limitations guidelines and standards for the pharmaceutical manufacturing point source category, 66–81.
- Ejraei, A., Ali Aroon, M., & Ziarati Saravani, A. (2019). Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation and membrane filtration processes. *Journal of Water Process Engineering* 45-53. Recuperado de <https://www.journals.elsevier.com/journal-of-water-process-engineering>
- Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571–11592. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
- Industria Química Fina, farmacéutica y biotecnología. (s.f.). Recuperado de <https://technoindustria.wordpress.com/industria-quimica-fina-farmacautica-y-biotecnologia/>
- Instituto Nacional de Estadística. (2008, enero). Estadísticas e indicadores del agua. Recuperado de https://www.ine.es/ss/Satellite?L=es_ES&c=INECifrasINE_C&cid=1259925111798&p=1254735116567&pagename=ProductosYServicios%2FPYSLayout

Ministerio de Medio Ambiente. (2006). *Nitración. Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Química Fina Orgánica*.

Isariabel, Q. P. (2009). Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos. Instituto Nacional Politécnico de Toulouse-Escuela Nacional Superior de Ingenieros en Artes Químicas y Tecnológicas, Toulouse.

PMFarma. (2018, 20 julio). La industria farmacéutica, un “Fórmula 1” para la economía y el empleo. Recuperado de <http://www.pmfarma.es/noticias/26059-la-industria-farmacautica-un-formula-1-para-la-economia-y-el-empleo.html>

Shi, X., Leong, K. Y., & Ng, H. Y. (2017). Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater: A critical review. *Bioresource Technology*, 245(August), 1238–1244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.150>

Sörensen, M., Zegenhagen, F., & Weckenmann, J. (2015). State of the art wastewater treatment in pharmaceutical and chemical industry by advanced oxidation. *Pharmazeutische Industrie*, 77(4), 594–607.

Trincado, B. (2018, 27 julio). El sector farmacéutico, el gran dinamizador de la economía española. Recuperado de https://cincodias.elpais.com/cincodias/2018/07/26/companias/1532608532_952746.html

Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Recuperado de <http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/vigilancia-tecnologica/default.asp>

Valero, A. (2018, 26 abril). La industria química, un sector clave para la economía. Recuperado de <https://www.feique.org/la-industria-quimica-un-sector-clave-para-la-economia/>

Kaya Y, Bacaksiz A.M., Bayrak H., Gönder Z.B., Vergili I., Hasar H., Yilmaz G., Treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in an ozonation-anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system, *Chemical Engineering Journal* (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.154>

8. ANEXOS

Boletines oficiales

BORM	http://www.carm.es/borm
BOE	http://www.boe.es
DOUE	http://eur-lex.europa.eu/
TED	http://ted.europa.eu

Noticias y Eventos

AEMA-RM	http://www.aema-rm.org/
Agencia SINC	http://www.agenciasinc.es/
Agroinformación	www.agroinformacion.com
AguasResiduales.info	www.aguasresiduales.info
ALEM	http://www.energiamurcia.es/
ALINNE	http://www.alinne.es/
Anese	www.anese.es
Aqua España	www.aquaespana.org
AREMUR	http://aremur.fremm.es
Asociación 3e	www.asociacion3e.org
Asociación Jóvenes Empresarios	www.ajemurcia.com
Blog del Agua	www.blogdelagua.com
Cámara Comercio Murcia	www.cocin-murcia.es
CEEIC	www.ceeic.com
CEEIM	www.ceeim.es
Ciencias Ambientales	www.cienciasambientales.org.es
Club de Excelencia en Sostenibilidad	http://www.club sostenibilidad.org/
COIIRM	http://coiirm.es/
COITIRM	http://www.coitirm.es/
Conciencia Eco	www.concienciaeco.com
CROEM	www.croem.es
DICYT	www.dicyt.com
EcoCosas	http://ecocosas.com
ECODES	http://ecodes.org/

Ecogaia	www.ecogaia.com
EcoInteligencia	www.ecointeligencia.com
EcoInventos	http://ecoinventos.com
El Blog del INFO	www.elblogdelinfo.com
Empresa exterior	www.empresaexterior.com
Energelia	http://energelia.com/
Erenovable	https://erenovable.com/
Escuela de Organización Industrial	www.eoi.es
EU Sustainable Energy Week	http://eusew.eu
Eventos IRC	www.innovationrelay.net/calendar/home.cfm?type=future
FEDIT	http://fedit.com
FENERCOM	www.fenercom.com
Forética	http://www.foretica.org/
Fórum Ambiental	www.forumambiental.org
Fund. para la sost. energ. y amb.	www.funseam.com
Fundación CARTIF	http://www.cartif.com/
Fundación COTEC	http://cotec.es/
Fundación Renovables	https://fundacionrenovables.org/
Infoambiental	www.infoambiental.es
InKemia	www.inkemia.com
INTRAL	www.intral.es
Madri+d	www.madrimasd.org/
Medio Ambiente CARM	www.carm.es/medioambiente/
Mercado Tecnológico	http://cordis.europa.eu/marketplace/es/links.htm
Murcia Empresa	www.murciaempresa.com
Notas de prensa de la CARM	www.carm.es
Noticias de la Ciencia y la Tecnología	http://noticiasdelaciencia.com/
OpenAIRE	www.openaire.eu
Plan de Ciencia	www.plandeciencia.com
Plataforma Agua	www.plataformaagua.org
Química del Agua	www.quimicadelagua.com
Residuos Profesional	https://www.residuosprofesional.com/
Revista RETEMA	www.retema.es

RHC Platform	www.rhc-platform.org
SOStenible	www.sostenible.cat
Tecnology Review	www.technologyreview.es
UCAM	www.ucam.edu
Universidad de Murcia	www.um.es
UPCT	www.upct.es

Literatura científica y técnica

AENOR	http://www.aenor.es		
ASTM standards	https://www.astm.org/Standard/standards-and-publications.html		
Directory of Open Access Journals	http://esrjournal.org		
DOAJ Directory of Open Acces Journals	https://doaj.org/		
IEEE Xplore	http://ieeexplore.ieee.org/Xplore/home.jsp		
IEEE	https://www.ieee.org/index.html		
Ingenta Connect	http://www.ingentaconnect.com/		
Institution	Engineering	and	Technology
https://www.theiet.org/resources/inspec/index.cfm?			
Research Gate	https://www.researchgate.net/		
SciCentral	http://www.scicentral.com/		
Science Direct	https://www.sciencedirect.com/		
Science Media	http://www.sciencemediacentre.org/		
SciVal	https://www.elsevier.com/solutions/scival		
Springer	http://www.springer.com/gp/products/journals		
Teseo	https://www.educacion.gob.es/teseo/irBusquedaAvanzada.do		
WILEY	https://www.wiley.com/en-us		

Este Proyecto está financiado hasta el 80% con recursos del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) asignados al Instituto de Fomento de la Región de Murcia con arreglo a la Subvención Global mediante la Decisión C(2015)3408, de la Comisión, por la que se aprueba el Programa Operativo de intervención comunitaria FEDER 2014-2020 en el marco del objetivo de inversión en crecimiento y empleo, en la Comunidad Autónoma de Murcia, como Región calificada en transición.

Para cualquier información adicional relativa a este Proyecto puede dirigirse a:

Asociación Empresarial Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente de la Región de Murcia

C/ Sofia 6-13, P.I Cabezo Beaza, Cartagena, 30353

968520361

cetenma@cetenma.es

En Cartagena, a 10 de diciembre de 2019

Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación de CETENMA

OTRI nº 181