



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR

**MÁSTER OFICIAL EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y
MEDIO AMBIENTE**

**FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA
DE EFLUENTES SECUNDARIOS DE AGUA RESIDUAL
URBANA Y SU INFLUENCIA EN EL ENSUCIAMIENTO
DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN**

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

AUTOR:

Anderson Alejandro Benites Zelaya

DIRECTOR:

Dr. José Antonio Mendoza Roca

COTUTORES:

Dr. José Luis Soler Cabezas

Dra. Eva Ferrer Polonio

Valencia, Noviembre del 2019

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por enseñarme que no existen imposibles y alentarme en todas mis decisiones. Gracias por lo que soy, por lo que puedo hacer y por lo que tengo.

A mi hermano, por suplir mi ausencia en casa y sus buenos deseos.

A mis tutores:

Dr. José Antonio Mendoza por permitirme formar parte de este proyecto y por su constante apoyo.

Dra. Eva Ferrer, quien con sus comentarios lograba que todo sea más entendible y por las revisiones a media noche del TFM.

Dr. Jose Luis Soler, con quien estoy infinitamente agradecido por todo el tiempo que invirtió en este proyecto, por la paciencia durante la realización de los ensayos y por todo el conocimiento que me brindó, y porque sin su ayuda no habría podido culminar el TFM. ¡¡¡Gracias!!!!

A Jairo, quien siempre me recomendaba irme a estudiar al exterior, a los buenos amigos que conocí en Valencia, a mis compañeros del máster, quienes hicieron amena las clases, en especial a mi amiga y co-worker Liseth, con quien realicé literalmente todos los trabajos.

Y finalmente a Lizbeth, mi compañera de toda la vida, con quien ya hace más de un año cruce el charco para cumplir nuestras metas. Esto es solo el inicio 😊.

“Sigamos rompiendo las cadenas que nos impusieron”

RESUMEN

La mayoría de las estaciones depuradoras de aguas residuales actualmente no emplean la técnica de ultrafiltración como tratamiento terciario, debido al ensuciamiento de las membranas por la materia orgánica remanente del efluente secundario (siendo estas sustancias las que no han logrado degradarse).

En el presente TFM se ha realizado el fraccionamiento con las resinas DAX-8, XAD-4 e IRA-958 en diferentes configuraciones (serie y paralelo) con diferentes tipos de agua (reales y simuladas), para de esta forma obtener el porcentaje de retención de cada resina respecto a los principales componentes del agua empleada (carbohidratos, proteínas, DQO). De igual forma se ha llevado a cabo ensayos de ultrafiltración a los efluentes obtenidos, para así identificar el tipo de ensuciamiento generado por los efluentes y hallar un modelo estadístico que permite relacionar los principales parámetros de entrada (DQO, proteínas, carbohidratos, COT) y la densidad de flujo inicial del proceso de ultrafiltración con los parámetros de salida del permeado, el modelo de ensuciamiento predominante en la ultrafiltración y la densidad de flujo final del proceso de ultrafiltración, permitiendo esto obtener un modelo estadístico el cual permita predecir la calidad del agua del permeado en futuras aplicaciones de la ultrafiltración.

Los resultados obtenidos mostraron que la resina DAX-8 y la resina IRA-958 presentan mayor porcentaje de retención respecto a los principales parámetros estudiados (DQO, carbohidratos, proteínas, COT y UV-254). De igual forma el modelo de ensuciamiento predominante en la ultrafiltración es el bloqueo completo de poros y con los datos obtenidos en la caracterización de los efluentes se ha logrado obtener un modelo que permite predecir la calidad del agua del permeado, así como la densidad de flujo estacionario del mismo.

Palabras clave: ultrafiltración, resinas, fraccionamiento.

RESUM

La majoria de les estacions depuradores d'aigües residuals actualment no es gasta la tècnica de ultrafiltració com a tractament terciari, a causa de l'embrutiment de les membranes degut a la matèria orgànica romanent de l'efluent secundari (essent aquestes substàncies les que no s'han pogut degradar).

En el present TFM s'ha realitzat el fraccionament amb les resines DAX-8, XAD-4 i IRA-958 en diferents configuracions (sèrie i paral·lel) amb diferents tipus d'aigua (reals i simulades), per a obtenir el percentatge de retenció de cada resina respecte als principals components de l'aigua emprada (carbohidrats, proteïnes, DQO). De igual forma s'han dut a terme assajos d'ultrafiltració als efluentes obtinguts, per així identificar el tipus d'embrutiment generat per els efluentes i trobar un model estadístic que permetisca relacionar els principals paràmetres d'entrada (DQO, proteïnes, carbohidrats, COT) i el flux inicial del procés d'ultrafiltració amb els paràmetres d'eixida, el model d'embrutiment predominant a la ultrafiltració i el flux final del procés d'ultrafiltració, permetent obtenir un model estadístic que permetisca predir la qualitat de l'aigua del permeat en futures aplicacions de l'ultrafiltració.

El resultat obtingut mostraren que la resina DAX-8 i la resina IRA-958 presenten major percentatge de retenció respecte als principals paràmetres estudiats (DQO, carbohidrats, proteïnes, COT i UV-254). D'igual manera el model d'embrutiment predominant en la ultrafiltració és el bloqueig total de porus i les dades obtingudes a la caracterització dels efluentes s'ha pogut obtenir un model que permet predir la qualitat de l'aigua del permeat, així com el flux estacionari del mateix.

Paraules clau: ultrafiltració, resines, fraccionament.

ABSTRACT

The majority of wastewater treatment plants currently do not use the ultrafiltration technique as tertiary treatment, due to the fouling of the membranes by the organic matter remaining from the secondary effluent (being, these substances the ones that have failed to degrade).

In this TFM, fractionation has been carried out with DAX-8, XAD-4 and IRA-958 resins in different configurations (series and parallel) with different types of water (real and simulated), in order to obtain the percentage of retention of each resin with respect to the main components of the water used (carbohydrates, proteins, COD). In the same way, ultrafiltration tests have been carried out on the effluents obtained, in order to identify the type of fouling generated by the effluents and find a statistical model that allows to relate to the main input parameters (COD, proteins, carbohydrates, TOC) and the initial flow density of the ultrafiltration process with the permeate exit parameters, the predominant fouling model in the ultrafiltration and the final flow density of the ultrafiltration process, allowing it to obtain a statistical model which allows predicting water quality of permeate in future ultrafiltration applications.

The results obtained showed that the DAX-8 resin and the IRA-958 resin have a higher retention percentage than the main parameters studied (COD, carbohydrates, proteins, TOC and UV-254). Similarly, the predominant fouling model in ultrafiltration is the complete blockage of pores and with the data obtained in the characterization of effluents, a model has been obtained that allows predicting the quality of permeate water, as well as the flow density stationary of it.

Keywords: Ultrafiltration, resins, fractionation.

INDICE

1.	JUSTIFICACIÓN	13
2.	OBJETIVOS.....	14
3.	ANTECEDENTES.....	15
3.1.	ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES URBANAS (EDARU)	15
3.2.	REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES	16
3.3.	TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA	17
3.3.1.	Definición y generalidades	17
3.3.2.	Modos de filtración	18
3.3.3.	Procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión	18
3.3.4.	Parámetros característicos de los procesos de membranas.....	21
3.3.5.	Pérdida de eficacia en el proceso de filtración.....	22
3.3.6.	Limpieza de las membranas	25
3.3.7.	Aplicaciones de las membranas de ultrafiltración	26
3.4.	ULTRAFILTRACIÓN APLICADA A LA REGENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.....	27
3.5.	MODELOS MATEMÁTICOS DE PREDICCIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO EN PROCESOS DE ULTRAFILTRACIÓN	27
3.5.1.	Modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial.....	28
3.6.	MATERIA ORGÁNICA NATURAL Y FRACCIONAMIENTO	31
3.6.1.	Materia Orgánica Natural.....	31
3.6.2.	Fraccionamiento por resinas de intercambio iónico	32
3.7.	REDES NEURONALES ARTIFICIALES	33
4.	MATERIALES Y MÉTODOS:.....	35
4.1.	MONTAJE EMPLEADO EN FRACCIONAMIENTO.....	35
4.2.	CELDA DE ULTRAFILTRACIÓN	35
4.3.	MEMBRANAS	36
4.4.	MÉTODOS ANÁLITICOS.....	37
4.4.1.	Determinación de pH.....	37
4.4.2.	Determinación de Conductividad	38
4.4.3.	Determinación de turbidez	38
4.4.4.	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	39
4.4.5.	Determinación de Carbohidratos.....	40
4.4.6.	Determinación de Proteínas.....	40
4.4.7.	Determinación de UV 254	41
4.4.8.	Determinación de COT (Carbono Orgánico Total)	42

4.4.9.	Medición del Potencial Z	42
4.5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.5.1.	Esquema general	43
4.5.2.	Caracterización del agua	45
4.5.3.	Filtración del agua	45
4.5.4.	Fraccionamiento de las Aguas Modelo	45
4.5.5.	Desorción de resinas.....	48
4.5.6.	Fraccionamiento del efluente M1.....	48
4.5.7.	Fraccionamiento del efluente M2.....	49
4.5.8.	Ultrafiltración.....	50
4.5.9.	Modelamiento	51
5.	RESULTADOS.....	53
5.1.	CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	53
5.2.	CARACTERIZACIÓN DEL AGUA FILTRADA A 5 μm Y 0.45 μm	53
5.3.	COMPOSICIÓN DEL AGUA MODELO	54
5.4.	FRACCIONAMIENTO	55
5.4.1.	Fraccionamiento de las aguas modelo.....	55
5.4.2.	Fraccionamiento en serie del Efluente Secundario 1 (M1)	63
5.4.3.	Fraccionamiento en serie del Efluente Secundario 2 (M2)	65
5.5.	PORCENTAJES DE RETENCIÓN GLOBAL DE LAS RESINAS EN TODOS LOS FRACCIONAMIENTOS.....	70
5.6.	DESORCIÓN DE RESINAS DE FRACCIONAMIENTO	71
5.6.1.	Desorción de las aguas modelo del fraccionamiento en paralelo	71
5.7.	ULTRAFILTRACIÓN	74
5.7.1.	Caracterización de los permeados	74
5.7.2.	Modelización de la densidad de flujo de permeado	78
5.7.3.	Modelización de los parámetros de permeado por mínimos cuadrados parciales 80	
5.7.4.	Modelización de los parámetros de permeado por redes neuronales.....	82
6.	CONCLUSIONES.....	87
7.	BIBLIOGRAFÍA	89

INDICE TABLAS

Tabla 3.1 Clasificación de los procesos de membrana [11].....	17
Tabla 3.2 Desarrollo Histórico de las membranas de microfiltración [16] [17].....	19
Tabla 3.3 Desarrollo Histórico de las membranas de ultrafiltración [16] [18] [19].....	20
Tabla 3.4 Principales aplicaciones del proceso de ultrafiltración.....	26
Tabla 3.5 Compuestos constituyentes de los fraccionamientos [46].....	33
Tabla 4.1 Especificaciones del pH-metro.....	37
Tabla 4.2 Especificaciones del Turbidímetro [51].....	39
Tabla 4.3 Aguas Modelo y preparación.....	46
Tabla 4.4 Codificación de efluentes- Fraccionamiento de aguas modelo.....	47
Tabla 4.5 Finalidad de las etapas de fraccionamiento inicial.....	48
Tabla 4.6 Codificación de efluentes – Fraccionamiento Inicial.....	49
Tabla 4.7 Codificación de efluentes- Fraccionamiento Final.....	50
Tabla 5.1 Caracterización del agua residual empleado en los ensayos.....	53
Tabla 5.2 Caracterización del agua osmotizada filtrada a 5µm y 0.45 µm empleada en los ensayos.....	53
Tabla 5.3 Caracterización del agua filtrada a 5 µm y 0.45 µm empleada en los ensayos.....	54
Tabla 5.4 Caracterización inicial de las diferentes aguas modelo.....	54
Tabla 5.5 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM1.....	55
Tabla 5.6 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM1.....	56
Tabla 5.7 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM2.....	57
Tabla 5.8 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM2.....	58
Tabla 5.9 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM3.....	58
Tabla 5.10 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM3.....	59
Tabla 5.11 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM4.....	59
Tabla 5.12 Porcentajes de retención por resinas.....	60
Tabla 5.13 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en serie de AM4.....	61
Tabla 5.14 Porcentajes de retención por resinas en fraccionamiento en serie.....	62
Tabla 5.15 Caracterización de los efluentes obtenidos en el fraccionamiento en serie de M1-0.45µm.....	63
Tabla 5.16 Porcentajes de retención por resinas.....	65
Tabla 5.17 Caracterización del fraccionamiento en serie de M2-0.45µm con 3 resinas.....	65
Tabla 5.18 Porcentajes de retención por resinas.....	67
Tabla 5.19 Caracterización del fraccionamiento en serie de M2-0.45µm con 2 resinas.....	67
Tabla 5.20 Porcentajes de retención por resinas.....	69
Tabla 5.21 Porcentajes de retención global por resinas.....	70
Tabla 5.22 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina DAX-8 con las aguas modelo y balance de materia.....	71
Tabla 5.23 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina XAD-4 con las aguas modelo y balance de materia.....	72
Tabla 5.24 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina IRA-958 con las aguas modelo y balance de materia.....	73
Tabla 5.25 Caracterización de la desorción del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4.....	73

Tabla 5.26 Balance de materia de la desorción del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4	74
Tabla 5.27 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM1	74
Tabla 5.28 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM2	75
Tabla 5.29 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM3	75
Tabla 5.30 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM4	76
Tabla 5.31 Caracterización del permeado del fraccionamiento del efluente secundario 1 (M1)	77
Tabla 5.32 Caracterización del permeado del fraccionamiento final	77
Tabla 5.33 Precisión del ajuste de los distintos modelos de Hermia para la membrana ALFA LAVAL GR51PP a 1.5 bar.	78
Tabla 5.34 Valores de entrada para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.	80
Tabla 5.35 Valores de salida para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.	81
Tabla 5.36 Análisis de la varianza (ANOVA)	82
Tabla 5.37 Coeficientes No Estandarizados	82
Tabla 5.38 Valores normalizados de entrada para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.	83
Tabla 5.39 Valores normalizados de salida para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.	84
Tabla 5.40 Valores de entrada de una muestra conocida una presión transmembranal de 1.5 bar.	86
Tabla 5.41 Valores de salida experimentales y predichos por redes neuronales para una muestra conocida a una presión transmembranal de 1.5 bar	86

INDICE FIGURAS

Figura 3.1 Vista aérea de EDARU cuenca del Carraixet [6].....	16
Figura 3.2 Tipos de filtración [11].....	18
Figura 3.3 Representación esquemática del tamaño de poro nominal de los procesos de separación de membrana [14]	19
Figura 3.4 Proceso de polarización por concentración y capa gel [15].....	23
Figura 3.5 Esquema de los distintos mecanismos de ensuciamiento: (a) completo (b) estándar (c) intermedio (d) torta [25]	24
Figura 3.6 Representación del ensuciamiento reversible e irreversible [27]	24
Figura 3.7 Esquema de limpieza de membranas con Contralavado [30].....	25
Figura 3.8 Esquema de limpieza de membranas mediante aireación [30].....	26
Figura 3.9 Muestra de una arquitectura de red neuronal artificial (no se muestran todos los pesos) [47].....	34
Figura 4.1 Columnas de Fraccionamiento.....	35
Figura 4.2 Celda de Ultrafiltración con equipos auxiliares.....	36
Figura 4.3 Membrana posterior a ultrafiltración.....	36
Figura 4.4 pH-metro GLP21+, marca CRISON.....	37
Figura 4.5 Conductímetro CDH-SD1, marca Omega	38
Figura 4.6 Turbidímetro Modelo D-112, marca Dinko Instruments	38
Figura 4.7 “Kit” de DQO de rango 4 – 40 mg/L, marca Merck	39
Figura 4.8 Resumen del Procedimiento [56].....	41
Figura 4.9 Espectrofotómetro DR6000 Marca HACH LANGE.....	41
Figura 4.10 Total Organic Carbon Analyzer” Marca Shimadzu	42
Figura 4.11 Zetasizer Nano ZS90, fabricante Malvern.....	43
Figura 4.12 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de Aguas Modelo ..	43
Figura 4.13 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de M1.....	44
Figura 4.14 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de M2.....	44
Figura 4.15 Esquema de fraccionamiento intermedio en paralelo.....	45
Figura 4.16 Esquema de fraccionamiento del AM4 en serie con dos resinas.....	47
Figura 4.17 Esquema de fraccionamiento del efluente M1	48
Figura 4.18 Esquema de fraccionamiento del efluente M2 con 3 resinas	49
Figura 4.19 Esquema de fraccionamiento final - configuración 2 resinas	50
Figura 4.20 Esquema de Ultrafiltración	51
Figura 5.1 Concentraciones de DQO, proteínas y COT del agua modelo AM1 en el fraccionado en paralelo	56
Figura 5.2 Concentraciones de DQO, carbohidratos y COT del agua modelo AM2 durante el fraccionamiento en paralelo	57
Figura 5.3 Concentraciones de DQO y COT del agua modelo AM3 durante el fraccionamiento en paralelo	59
Figura 5.4 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos con agua modelo AM4 en el fraccionamiento en paralelo.	60
Figura 5.5 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento del agua modelo AM4.	62
Figura 5.6 Evolución de los principales parámetros en el fraccionamiento inicial	63
Figura 5.7 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionado de la M1-0.45µm.	64

Figura 5.8 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento en serie de la M2-0.45µm con 3 resinas.	66
Figura 5.9 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionado	66
Figura 5.10 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento en serie de la M2-0.45µm con 2 resinas.	68
Figura 5.11 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionado	68
Figura 5.12 Concentración de los principales parámetros en el fraccionamiento de M2-0.45µm con 3 resinas (figura derecha) y con 2 resinas (figura izquierda).	69
Figura 5.13 Comparación porcentaje de retención entre resinas.....	70
Figura 5.14 Ajuste de los distintos modelos de Hermia considerados para UF_EfOM11	79
Figura 5.15 Gráficos de regresiones en las etapas de simulación por redes neuronales.....	85
Figura 5.16 Rendimiento del entrenamiento de la red neuronal	86

1. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la escasez de agua ha llevado a diversos países a reutilizar en gran medida las aguas residuales en diversos campos (agricultura, industria, etc.), siendo necesario el uso de tratamientos terciarios para el cumplimiento de los estándares regulados por la legislación.

En el futuro, los estándares de calidad serán más estrictos debido a la necesidad de eliminar sustancias patógenas o algunos compuestos orgánicos (por ejemplo, trazas de productos farmacéuticos) que no han logrado degradarse en la EDAR. Es allí donde la ultrafiltración ha de jugar un papel importante como proceso de tratamiento terciario (a diferencia de la actualidad, en donde lo habitual es utilizar microfiltración, cloración o luz ultravioleta).

El principal problema para implementar los procesos de membrana (ultrafiltración) en la recuperación y reutilización de las aguas residuales es el ensuciamiento de las mismas, el cual se debe principalmente a la materia orgánica remanente de los efluentes secundarios, los cuales también se denominan materia orgánica efluente. Dicho ensuciamiento conlleva tener que realizar limpiezas periódicas, así como sustituir las membranas al final de su vida útil la cual se ve afectada por el ensuciamiento.

La separación de estos componentes orgánicos en varias fracciones, utilizando diferentes tipos de resinas de adsorción, proporciona información valiosa sobre las características del efluente secundario, que pueden ayudar a prevenir el ensuciamiento cuando se selecciona la ultrafiltración como un proceso de tratamiento terciario. De esta forma, sería de gran interés poder relacionar el fraccionamiento del agua del secundario con su posterior ultrafiltración, determinando los diferentes parámetros que nos permitan modelizar el proceso para predecir cómo evolucionará la ultrafiltración y las características del permeado obtenido. Con ello se dispondría de una potente herramienta que permitiría evaluar la viabilidad del proceso de ultrafiltración a partir de los datos del fraccionamiento.

En este presente trabajo de Fin de Máster se pretende evaluar la calidad del agua de salida del tratamiento secundario con parámetros que habitualmente no se utilizan, estudiando además la viabilidad del fraccionamiento de agua residual como método de predicción del ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Máster es doble, por una parte, se pretende estudiar el fraccionamiento de la materia orgánica presente en los efluentes secundarios de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR). Por otra parte, se quiere evaluar la influencia que tienen las variables obtenidas en el fraccionamiento con el ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración cuando se utilizan como tratamiento terciario de dichos efluentes.

Esto se realiza para obtener más información sobre el efluente secundario con vistas a una implantación futura del proceso de ultrafiltración como tratamiento de regeneración de aguas residuales en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.

Para lograr dicho objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ❖ Identificar cual es la contribución de los diferentes componentes de la materia orgánica presente en el agua residual en el ensuciamiento de un proceso de ultrafiltración. Para ello, será necesario caracterizar de forma exhaustiva el agua inicial empleada en los procesos de fraccionamiento.
- ❖ Llevar a cabo el fraccionamiento de los diferentes tipos de aguas seleccionadas mediante un procedimiento en serie con tres resinas de adsorción, siguiendo la metodología encontrada en la bibliografía.
- ❖ Estudiar el porcentaje de retención de cada resina mediante el fraccionamiento en paralelo de los diferentes tipos de aguas ensayados.
- ❖ Evaluar si es posible disminuir los tiempos de fraccionamiento, reduciendo para ello los tipos de resinas a emplear.
- ❖ Determinar si es posible la desorción de las sustancias adsorbidas por las resinas empleadas en el fraccionamiento.
- ❖ Identificar el tipo de ensuciamiento generado en la membrana por los distintos efluentes obtenidos durante el fraccionamiento, llevando a cabo un proceso de ultrafiltración.
- ❖ Obtener un modelo que permita predecir los principales parámetros de calidad del permeado de un proceso de ultrafiltración, así como su densidad de flujo final, a partir de los datos correspondientes al fraccionamiento.

3. ANTECEDENTES

3.1. ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES URBANAS (EDARU)

Las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDARU), como su nombre indica, tienen la función de tratar el agua residual generada en las ciudades [1], disminuyendo las concentraciones de estas aguas a concentraciones permisibles que permitan su reutilización en otros sectores, ya sea como el industrial, agricultura, etc.

Estas EDAR tienen diversas etapas en el tratamiento de las aguas residuales, siendo su orden:

- ❖ **Pretratamiento:** Etapa mediante la cual se realiza la separación de los sólidos de mayor tamaño presentes en las aguas residuales. Dentro de esta etapa se encuentra el desbaste (reja de gruesos y/o reja de finos), desarenado y desengrasado. El pretratamiento de una EDAR depende de la calidad de agua a tratar [2].
- ❖ **Tratamiento Primario:** En esta etapa se eliminan los sólidos en suspensión que no fueron eliminados en el pretratamiento. Dentro de esta etapa puede encontrarse el tratamiento fisicoquímico, la flotación con aire y la decantación (siendo esta la más usada). El porcentaje de eliminación de esta etapa es del 60-70% de los sólidos suspendidos y 30-40% de DBO₅ [3].
- ❖ **Tratamiento Secundario:** Existen varios métodos de tratamiento secundario de aguas residuales (fangos activos, lagunaje, lecho de turbas, etc.), pero el más usado por las EDARU es el método por fangos activos, proceso mediante el cual una población de microorganismos convierte los componentes orgánicos biodegradables de las aguas residuales y ciertas fracciones inorgánicas en biomasa y subproductos nuevos [4]. Durante esta etapa se realiza la eliminación de la mayoría de la materia orgánica, siendo el porcentaje de eliminación entre 85-95% de DBO₅ [3]. Pasado el tiempo de reacción entre el sustrato (carga orgánica del agua residual) y los microorganismos presentes en los fangos activos, estos son llevados a un decantador donde se separa el agua clarificada y los fangos (estos últimos son recirculados al reactor).
- ❖ **Tratamiento Terciario:** Este tratamiento se emplea cuando el agua clarificada del tratamiento secundario no cumple con las características solicitadas por el cauce receptor, o en su defecto si existe una necesidad de reutilizar el efluente (denominándose entonces tratamiento de regeneración). Es importante señalar que en esta etapa se eliminan los agentes patógenos, que no han sido eliminados por los tratamientos convencionales [5]. Los tratamientos terciarios son empleados de acuerdo a la necesidad de la calidad de agua que se necesite, por ejemplo: reducción de turbidez, sólidos suspendidos y DBO₅ (filtración, microfiltración, ultrafiltración), desinfección del efluente (cloro gas, ultravioleta, ozono, etc.), reducción de sales (intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis, etc.) [2].

En la figura 3.1, se puede apreciar la vista aérea de la EDAR de la cuenca del Carraixet.



Figura 3.1 Vista aérea de EDARU cuenca del Carraixet [6]

3.2. REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Como se ha comentado en el apartado 3.1, el tratamiento terciario puede cumplir la función de regeneración de las aguas residuales para su posterior reutilización. De esta forma, esta etapa consiste en brindar a las aguas residuales (que han sido sometidas a un tratamiento adicional o complementario) las propiedades y/o características que estas tenían en su origen, es decir antes de su uso (contaminación).

Al reutilizar el agua residual regenerada, garantizamos mayor disponibilidad del recurso hídrico debido a que no empleamos agua potable en actividades industriales (donde no se requiera agua de alta calidad), protegemos los sistemas acuáticos de vertidos de agua que pueden causar la eutrofización y de igual forma estamos consumiendo menos agua (conservamos las fuentes de agua para un posterior uso). [7]

El agua regenerada es empleada en diversos sectores, siendo los más empleados el industrial, agrícola, actividades ambientales y de ocio (riego de jardines y parques), siendo empleada en España desde hace más de cuatro décadas y actualmente regulada por el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, que establece el régimen jurídico de reutilización de las aguas residuales. [8]

Es importante señalar que los recursos a emplear en la regeneración de aguas residuales (agua) están asociados a los efluentes de las EDARU (proveniente del tratamiento secundario) por lo que no es necesario realizar obras de captación si a una EDARU se le añade un sistema de tratamiento terciario y/o terciario avanzado, con lo cual tendría completo el sistema de tratamiento de aguas residuales.

Son muchos los criterios empleados para elegir el método o tecnología de regeneración de aguas residuales, pero uno de los que conviene aplicar es el de menor consumo de energía, ya que los parámetros de calidad solicitados al agua a reutilizar no son tan exigentes como los del agua para consumo humano. Dentro de esos métodos se encuentran [8] :

- membranas (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis reversible y electrodesionización);
- filtración para el tratamiento terciario (filtros de arena asociados o no a procesos físico-químicos y filtros de anillas);
- intensivas de regeneración (biorreactores de membrana “MBR”, reactores secuenciales discontinuos “SBR”, biodiscos “RBC” y sistemas fisicoquímicos);
- extensivas de regeneración (infiltración – percolación, sistemas de lagunaje y construcción de zonas húmedas);
- procesos de desinfección (ozonización, dióxido de cloro y radiación ultravioleta).

3.3. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

3.3.1. Definición y generalidades

No es fácil dar una definición completa, precisa e inequívoca de una membrana que cubra todos los aspectos al día de hoy [9]. Sin embargo, hemos definido a la membrana como un filtro muy específico, el cual permite el paso específico de ciertos componentes, es decir, funciona como una pared de separación selectiva; ciertas sustancia logran atravesar la membranas mientras que otras quedan atrapadas en ellas [10].

Dentro de los procesos de filtración por membranas existen varias técnicas de separación, las cuales se clasifican de acuerdo a diferentes aspectos, las cuales se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Clasificación de los procesos de membrana [11]

NATURALEZA DE LA MEMBRANA	Biológicas			
	Sintéticas	Orgánicas		
		Inorgánicas	Cerámicas	Vidrio
		Mixtas		Metálicas
FUERZA IMPULSORA	Gradiente de Presión	Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF) Nanofiltración (NF), Ósmosis Inversa (OI)		
	Gradiente de Concentración	Diálisis Ósmosis Directa		
	Gradiente de Potencial Eléctrico	Electrodiálisis (ED) Electrodiálisis reversible (EDR)		
	Gradiente de presión parcial	Pervaporación (PV), Separación de gases (SG)		
FUNCIÓN	Separación L-L (Líquido – Líquido)	Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF) Nanofiltración (NF), Osmosis Inversa (OI)		
	Separación L-V (Líquido – Vapor)	Pervaporación (PV) Destilación por membranas		
	Separación G-G (Gas – Gas)	Separación de gases (SG)		
	Separación iones	Electrodiálisis (ED), Electrodiálisis reversible (EDR)		
ESTRUCTURA	Microscópica	Porosidad	Densas, porosas	
		Configuración	Simétricas, Asimétricas	
		Líquidas	Soportadas No soportadas	
	Macroscópicas	Planas, tubulares, fibra hueca y espiral		

Los procesos de membrana tienen la ventaja de que, por lo general, no requieren de la adición de productos químicos agresivos, se pueden realizar a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta para el flujo de contaminantes y son especialmente eficientes; estas características los vuelven económicos y ambientalmente atractivos [12].

En el desarrollo del trabajo de fin de máster, emplearemos las membranas que emplean como fuerza impulsora el gradiente de presión, específicamente la membrana de ultrafiltración ALFA LAVAL GR51PP.

3.3.2. Modos de filtración

Los procesos de separación por membrana presentan dos configuraciones, las cuales se agrupan según la dirección del flujo de alimentación sobre la superficie de la membrana, estas son la configuración perpendicular o transversal (“dead-end”) y la tangencial (“cross-flow”).

- ❖ Transversal o “Dead-End”: Esta configuración se basa en el paso perpendicular del flujo de alimentación respecto al filtro, quedando partículas y/o compuestos retenidos en la superficie del filtro, formándose una especie de torta, la cual obstruye los poros del filtro. Con este tipo de filtración es necesario una limpieza de la membrana, así como mayor consumo de la misma por los cambios frecuentes que se han de realizar.
- ❖ Tangencial o “Cross-Flow”: En esta configuración, la dirección del flujo de alimentación es paralela a la membrana. Además, debido a que la dirección del flujo de alimentación es tangencial a la superficie de la membrana, la formación de una torta de filtro se minimiza y la caída de presión es menor en comparación con el proceso de filtración convencional (transversal) [13].

En la figura 3.2, se puede apreciar los esquemas de los tipos de filtración.

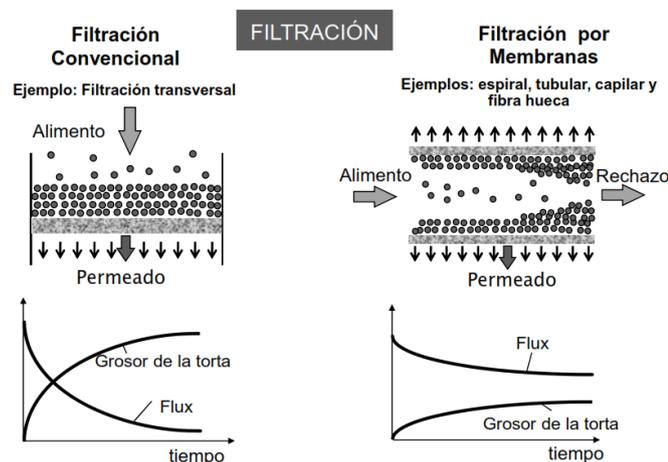


Figura 3.2 Tipos de filtración [11]

3.3.3. Procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión

Dentro de estos procesos se encuentran la separación con membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa, procesos que se diferencian por el tamaño de las partículas que son capaces de retener (Ver figura 3.3).

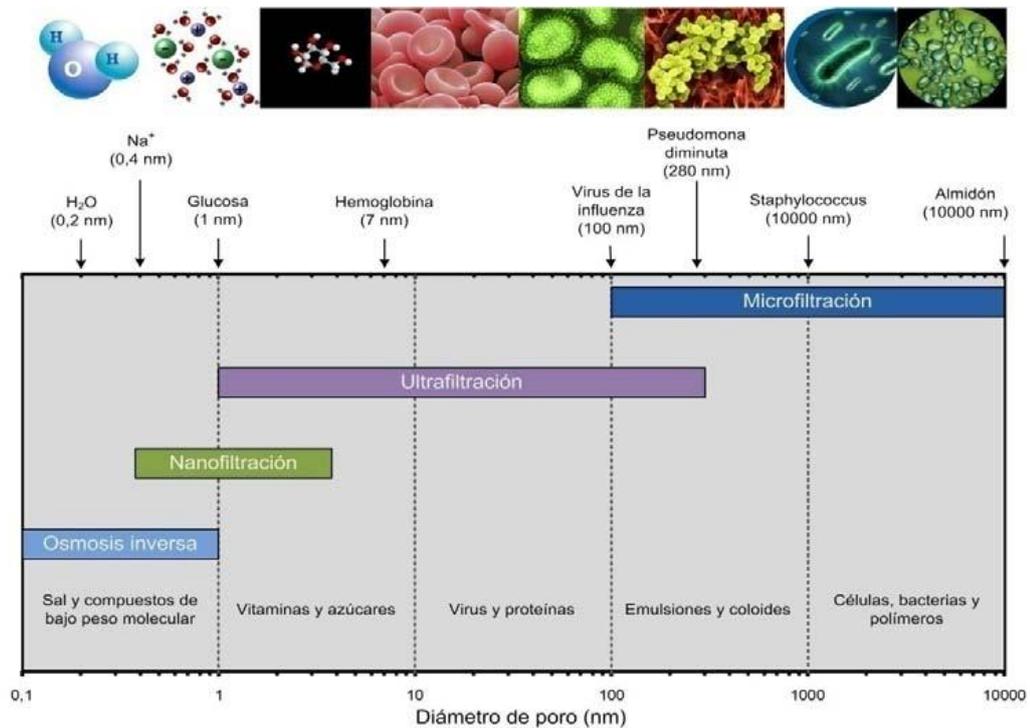


Figura 3.3 Representación esquemática del tamaño de poro nominal de los procesos de separación de membrana [14]

A continuación, se hace hincapié en cada uno de los procesos de membranas que han sido mencionados anteriormente:

- ❖ **Microfiltración:** Este proceso separa las partículas en suspensión con un tamaño relativamente grande, el cual oscila entre 0.05 a 10 micras. La presión de operación con las que trabajan estas membranas, oscilan entre los 0.5 a 3 bar [15], por lo que es empleado como una etapa previa a los procesos de nanofiltración u osmosis inversa. En la tabla 3.2, se puede ver cómo han evolucionado las membranas de microfiltración a lo largo del tiempo, empezando desde los años 1920, fecha en que se patentaron las primeras membranas.

Tabla 3.2 Desarrollo Histórico de las membranas de microfiltración [16] [17]

Año	Desarrollo
1918	Zsigmondy y Bachmann patentaron las membranas de colodión.
1926	Nacimiento de la compañía Membran Filter GmbH.
1944	Aplicación del Test de Pantalla de agua (ScreenWater) reducir la contaminación bacterial del agua en Alemania.
1947	Goetz desarrolló membranas de microfiltración nitrato de celulosa en la compañía CalTech.
1950	Fundación de la Corporación Millipore.
1963	Se usó la MF para esterilizar por primera vez la cerveza en frío.
1971	Descripción de la filtración de flujo cruzado.
1972	Introducción de los filtros de membranas de cartucho plisado para MF.
1985	Membralox produce módulos cerámicos y tubulares de MF.
1990	Instalación de las primeras plantas de tratamiento de agua municipal usando MF.
2015	Remoción e inactivación de virus por proceso híbrido de MF y UV.

- ❖ **Ultrafiltración:** Este proceso nos permite separar macromoléculas (como las proteínas) y partículas pequeñas, cuyo tamaño oscila entre 0.005 y 0.05 micras. La presión de operación con las que trabajan estas membranas, oscilan entre 0.5 y 5 bar. Las aplicaciones de la UF se centran en la concentración y purificación de corrientes asociadas a diversas industrias (lácteas, alimentos, textiles, metalúrgica, automóviles, etc.) y en el tratamiento de aguas residuales urbanas y efluentes industriales [15]
En la tabla 3.3, se puede ver cómo han evolucionado las membranas de ultrafiltración a lo largo del tiempo.

Tabla 3.3 Desarrollo Histórico de las membranas de ultrafiltración [16] [18] [19]

Año	Desarrollo
1845	Investigación sobre la anisotropía de las membranas naturales
1907	Bechhold prepara membranas de colodión para medir puntos de burbuja y usa el término “ultrafiltro”.
1926	Membrane Filter GmbH comercializa membranas de UF
1966	Amicon desarrolla membranas de UF en material de Polisulfona, PVDF a escala de laboratorio.
1967	Amicon desarrolla la primera membrana de fibra hueca de UF.
1969	Abcor instala una planta comercial de membranas tubulares de UF.
1970	Primeras aplicaciones industriales de ultrafiltración en la pintura electroforética.
1973	Romicon desarrolla membranas capilares de fibras huecas en su planta.
1980	Abcor comercializa módulos de UF en espiral.
1988	Primera membrana cerámica de UF a nivel comercial.
2005	Uso de membranas de ultrafiltración de multiples orificios como pretratamiento para la obtención de agua potable a partir del agua de mar.
2015	Preparación y caracterización de nuevas membranas de fibra hueca con nanocompuestos de nanofibras de PSf/PVP/PANI.

- ❖ **Nanofiltración:** Es una técnica que combina características de la ultrafiltración y la osmosis inversa, encontrándose en un lugar intermedio entre estas. Las membranas de nanofiltración emplean un diámetro de poro inferior a 1nm. Su presión de operación oscila entre 3 a 25 bar. [15].
El origen de la NF se remonta a 1970, como tecnología alterna a la OI, caracterizada por ser más permeables y utilizar presiones bajas.
- ❖ **Osmosis Inversa:** Este proceso prácticamente solo permite el paso del agua a través de la membrana y el proceso de separación se debe a un mecanismo de disolución – difusión a través de la membrana. De esta manera solo las sustancias que se pueden disolver y difundir a través de la membrana son las que pasan, reteniendo los iones monovalentes (a diferencia de la nanofiltración). La presión de operación con las que trabajan estas membranas oscila entre los 10 a 70 bar.

3.3.4. Parámetros característicos de los procesos de membranas

Los parámetros característicos que definen los procesos de membrana son:

- ❖ Presión Transmembranal: es la gradiente de presión de la membrana, o la presión media de entrada menos la presión del permeado en la Ec. 1.

$$PTM = \Delta P = \frac{P_a + P_r}{2} - P_p \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

PTM es la presión transmembranal.

P_a es la presión en el lado del alimento.

P_r es la presión en el lado del rechazo, es decir, la de alimentación menos la pérdida de carga.

P_p es la presión en el lado del permeado.

- ❖ Densidad de Flujo de permeado (J): Corresponde a la densidad de flujo volumétrico que atraviesa la membrana y puede describirse por la Ley de Darcy.

Esta ley relaciona la densidad de flujo de permeado (J) con la presión transmembranal (PTM), la viscosidad del permeado (μ) y la resistencia hidráulica total de la membrana (R_t) mediante la Ec. 2:

$$J = \frac{PTM}{\mu \times R_t} = L_p \times \Delta P \quad \text{Ec. 2}$$

La densidad de flujo del permeado, es expresado como volumen de permeado por unidad de superficie de membrana y unidad de tiempo, como se puede apreciar en la Ec. 3.

$$J = \frac{V_p}{A_m \times t} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

J es la densidad de flujo de permeado (L/h/m² o m³/m²/s).

V_p es el volumen de permeado (L o m³).

A_m es el área efectiva de la membrana (m²).

t es el tiempo (segundos u horas).

- ❖ Coeficiente de Rechazo (R): Representa la capacidad de la membrana para retener un determinado compuesto i . Esta expresión viene dada por la Ec. 4.

$$R = \frac{c_{a_i} - c_{p_i}}{c_{a_i}} = 1 - \frac{c_{p_i}}{c_{a_i}} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

R es el coeficiente de rechazo para un determinado compuesto.

c_{a_i} es la concentración del componente i en el alimento.

c_{p_i} es la concentración del componente i en el permeado.

- ❖ Factor de Reducción de Volumen (FRV): Este factor designa la reducción de volumen o masa que se consigue en el concentrado. Este se define con la Ec. 5 y Ec. 6.

$$FRV = \frac{Q_A}{Q_R} \text{ para un proceso continuo} \quad \text{Ec. 5}$$

$$FRV = \frac{V_A}{V_R} \text{ para un proceso por lotes} \quad \text{Ec. 6}$$

Dónde:

FRV es el factor de reducción de volumen.

Q_A es el caudal del alimento.

Q_R es el caudal del rechazo.

V_A es el volumen del alimento.

V_R es el volumen del rechazo.

- ❖ Factor de Concentración (FC): El cual determina el nivel de concentración que se ha alcanzado en la corriente de rechazo. Esta expresado en la Ec. 7.

$$FC = \frac{Cr_i}{Ca_i} \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:

FC es el factor de concentración.

Cr_i es la concentración del componente i en el rechazo.

Ca_i es la concentración del componente i en el alimento.

- ❖ Factor de Conversión (η): O también llamado rendimiento, definido con la Ec. 8.

$$\eta = \frac{Q_P}{Q_A} \quad \text{Ec. 8}$$

Dónde:

η es la conversión.

Q_P es el caudal del permeado.

Q_A es el caudal de la alimentación.

3.3.5. Pérdida de eficacia en el proceso de filtración

La pérdida de eficacia en los procesos de membrana, va de la mano con el descenso de la densidad de flujo del permeado con el tiempo, suscitado por diversos factores, como el ensuciamiento de las membranas, la polarización por concentración y el aumento de la gradiente de la presión osmótica en ambas caras de la membrana. [15]

- ❖ **Polarización por concentración:** Este fenómeno se suscita cuando el disolvente pasa a través de la membrana, pero el soluto del alimento se acumula en la superficie de la membrana, haciendo que aumente la concentración local en el lado del alimento (gradiente de concentración) [20]. Esto conlleva a la disminución de la densidad de flujo con el tiempo, mientras se mantengan constante los parámetros de operación como son la temperatura, la presión de trabajo y la concentración de la alimentación [21]. Si se cambiase uno de los parámetros de operación o se detuviera el proceso de filtración, este fenómeno debería de desaparecer.

En la Figura 3.4, se puede apreciar el proceso de polarización por concentración.

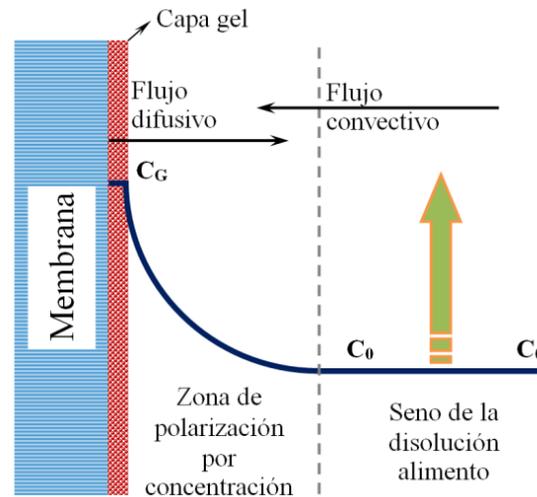


Figura 3.4 Proceso de polarización por concentración y capa gel [15]

- ❖ **Ensuciamiento de la membrana:** El ensuciamiento de la membrana es uno de los mayores obstáculos para la amplia aplicación de las tecnologías de membrana. Este produce una disminución (no deseada) de la densidad del flujo del permeado con el tiempo.

El grado de ensuciamiento está determinado por las características del efluente a tratar, la configuración y el tipo de membrana, la presión transmembranal y la velocidad tangencial. [22].

Dependiendo de cómo se ensucien las membranas, el ensuciamiento puede dividirse en [23]:

- Bloqueo completo de poros: Los solutos presentes en la alimentación bloquean los poros de la membrana, ya que su tamaño es mayor que el diámetro del poro de la membrana, depositándose las partículas sobre la superficie de la membrana, bloqueando los poros completamente.
- Bloqueo intermedio de poros: El tamaño de las partículas es similar al de los poros, pudiendo las partículas depositarse en el poro o migrar al interior del mismo. [24]
- Bloqueo Estándar de poros: El tamaño de las partículas es menor que el de los poros; unas pocas partículas se depositan sobre la superficie de la membrana mientras que otras son arrastradas por el filtrado atravesando los poros de la membrana y dan lugar a la colmatación en los poros. [24]

- **Formación de torta:** Las partículas se sedimentan sobre la superficie de la membrana, formándose una capa la cual obstruye los poros de la membrana.

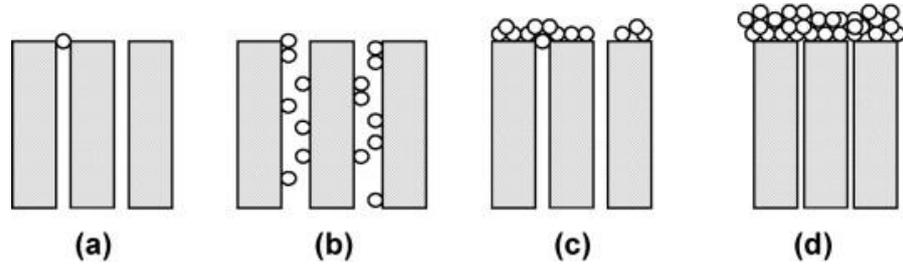


Figura 3.5 Esquema de los distintos mecanismos de ensuciamiento: (a) completo (b) estándar (c) intermedio (d) torta [25]

El tipo de ensuciamiento varía de los procesos de membrana de microfiltración (MF) donde la fuerza hidrodinámica puede predominar a los procesos de membrana de osmosis inversa, donde las fuerzas hidrodinámicas tienen efectos menores en comparación con las fuerzas asociadas con las partículas y su interacción con la superficie de la membrana [26]. De igual forma, el ensuciamiento de las membranas puede ser reversible e irreversible.

- **Ensuciamiento Reversible:** se debe generalmente a la deposición superficial de moléculas de suciedad sobre la superficie de la membrana. Este tipo de ensuciamiento puede ser controlado mediante el uso de altas velocidades tangenciales o promotores de turbulencia y utilizando membranas con carga similar a la carga superficial de las moléculas de suciedad, de manera que se minimicen las fuerzas de adhesión molécula-membrana. Los métodos de limpieza físicos, como la aireación o el contralavado (“backwashing”) son suficientes para eliminar el ensuciamiento reversible [27].
- **Ensuciamiento Irreversible:** Este proceso está relacionado al ensuciamiento con partículas de menor tamaño que los poros de la membrana, los cuales penetran en el interior de la misma. Para eliminar este tipo de ensuciamiento, es necesario aplicar los métodos de limpieza química (cabe señalar que una limpieza química repetida tiende a acortar la vida útil de la membrana) [28].

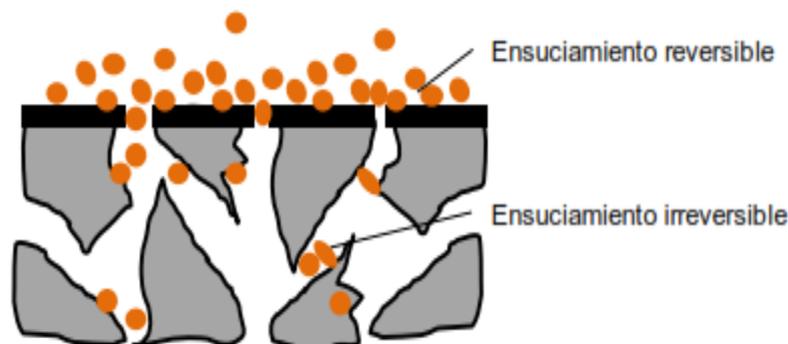


Figura 3.6 Representación del ensuciamiento reversible e irreversible [27]

- ❖ **Efecto de la presión osmótica:** En cuanto al efecto de la presión osmótica, este se produce por la acumulación de moléculas o partículas, que pueden ser orgánicas o inorgánicas, sobre la superficie de la membrana. La diferencia de concentración que existe entre el

permeado y el rechazo hace que se genere un gradiente de presión osmótica entre ambos lados de la membrana que se opone al flujo a su través. La presión osmótica es inversamente proporcional al peso molecular del soluto. Por lo tanto, generalmente, este término es muy pequeño en los procesos de MF y UF, por lo que se suele despreciar, siendo más importante en los procesos de NF y OI. [15]

3.3.6. Limpieza de las membranas

En cualquier proceso de membrana, es necesario una limpieza periódica y adecuada independientemente del tipo de alimentación (agua salobre, agua de mar, aguas residuales o industriales). Se define como limpieza a “un proceso donde el material se libera de una sustancia que no forma parte del material”. [26].

Estas han de realizarse cuando se vea una variación en la densidad de flujo del permeado de aproximadamente un 10%, se haya elevado la presión de alimentación alrededor del 10% y la presión diferencial aumenta un 15%. [29]

Actualmente, existen diferentes tipos de métodos de limpieza de membranas muy efectivas, las cuales se dividen en métodos físicos y métodos químicos, los cuales son descritos a continuación:

- ❖ **Métodos físicos de limpieza de membranas:** Estos métodos de limpieza dependen de un tratamiento mecánico para remover los contaminantes de la superficie de la membrana, por lo cual la aplicación de estos métodos generalmente requiere de un control y diseño de equipos más complejos [26]. En estos métodos de limpieza no se emplean reactivos químicos, como su nombre lo dice, por lo cual la degradación de las membranas es menor a comparación de los métodos de limpieza química, pero su eficacia es menor en comparación con los mismos.

Los principales métodos físicos de limpieza son:

- Contralavado o backflushing, método por el cual se aplica presión por el lado del permeado, haciendo que los contaminantes adheridos a la membrana sean removidos.

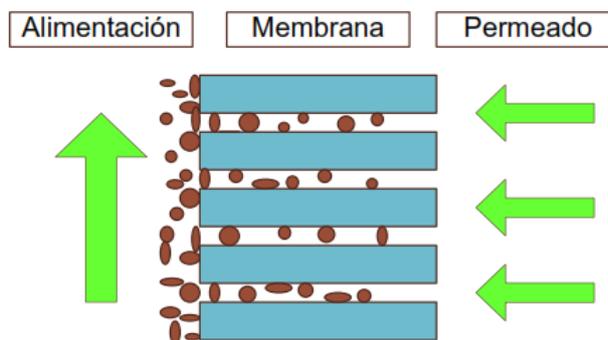


Figura 3.7 Esquema de limpieza de membranas con Contralavado [30]

- Aireación, método por el cual se aplica un flujo de aire en el mismo sentido del flujo del alimento, logrando debilitar la capa de suciedad situada sobre la membrana.

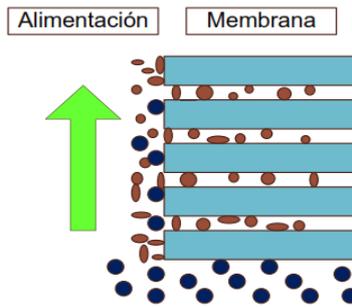


Figura 3.8 Esquema de limpieza de membranas mediante aireación [30]

- Promotores de turbulencia: este método consiste en la mejora de las condiciones hidrodinámicas en las proximidades de la superficie de la membrana. De esta manera, se incrementa el fenómeno de transferencia de materia a la vez que se reduce el fenómeno de polarización por concentración [27].
 - Ultrasonidos, el principio básico de funcionamiento es que el ultrasonido elimina las partículas de la superficie al provocar el movimiento de las partículas dentro o cerca de la membrana [26].
- ❖ **Métodos químicos de limpieza de membranas:** Como su nombre lo menciona, este método de limpieza se basa en el uso de reactivos químicos, los cuales eliminan los contaminantes presentes en la superficie de la membrana, cambian la morfología de los contaminantes (hinchazón o compactación) o alteran la química de la superficie de la capa de ensuciamiento [26] [31].
- Se detallan los agentes químicos empleados en los procesos de limpieza de membrana:
- Alcalis y ácidos
 - Surfactantes o tensoactivos
 - Agentes acomplejantes
 - Enzimas
 - Desinfectantes

3.3.7. Aplicaciones de las membranas de ultrafiltración

Algunas de las aplicaciones de las membranas de ultrafiltración en la industria son las que se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Principales aplicaciones del proceso de ultrafiltración

Industria	Aplicación
Alimentaria	Producción de quesos
	Fraccionamiento y concentración de lactosuero
	Bebidas y Alimentos
	Industria enológica
	Procesamiento de frutas
Papel	Eliminación de lignina, lignosulfatos y derivados clorados
Tratamiento de aguas	Biorreactor de membranas Tratamiento terciario

3.4. ULTRAFILTRACIÓN APLICADA A LA REGENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

En la actualidad, las membranas de ultrafiltración son aplicadas en la regeneración de las aguas residuales ya sea porque están presentes en los biorreactores de membrana (MBR), tecnología que combina el proceso biológico del fango activado con separación física por membrana, evitando la necesidad de un paso intermedio o de segunda purificación (combinando de esta manera la segunda y tercera fases del tratamiento de aguas residuales) y permitiendo la construcción de plantas más compactas capaces de producir efluentes directamente reutilizables [32]; o porque están implementados en etapas terciarias en las estaciones depuradoras de aguas residuales.

Las membranas pueden clasificarse en función de su material en dos tipos:

- ❖ **Orgánicas:** formadas por polímeros, donde destacan la polisulfona, poliétersulfona, acetato de celulosa, etc. La elección del polímero a emplear dependerá de las características deseadas finales en la membrana (hidrofobicidad, hidrofiliidad, resistencia química. [27]
- ❖ **Inorgánicas:** compuestas generalmente por óxidos de aluminio, titanio o silicio. Presentan una gran resistencia térmica, mecánica y química a diferencia de las membranas orgánicas, pero actualmente son más costosas que las membranas orgánicas.

Las membranas de la ultrafiltración de material orgánico, en función a su geometría pueden clasificarse en: : planas, arrollamiento en espiral, tubulares y fibras huecas [33].

- ❖ **Planas:** en este tipo de módulos, las membranas presentan una configuración tipo emparedado, colocándose entre estas un espaciador, el cual permite el paso de la corriente de alimento.
- ❖ **Arrollamiento en espiral:** esta configuración consiste en enrollar alrededor de un tubo colector de permeado, una serie de membranas planas con sus respectivos espaciadores, haciendo que estos últimos adicionalmente cumplan la función de promotores de turbulencia. Estas membranas son las más empleadas a nivel industrial, gracias a su alta compactación.
- ❖ **Tubulares:** las cuales generalmente presentan diámetros mínimos 10mm. Pueden colocarse dentro de un módulo de membranas en número variable, desde 1 hasta 18, aproximadamente. [27]. Dentro de las membranas tubulares, las membranas de fibra hueca compuestas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poliétersulfona (PES) son las más empleadas en las estaciones depuradoras de aguas residuales debido a su alta resistencia al cloro y al ácido. [34]

3.5. MODELOS MATEMÁTICOS DE PREDICCIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO EN PROCESOS DE ULTRAFILTRACIÓN

El ensuciamiento de las membranas es uno de los principales aspectos a tener en cuenta durante los procesos de ultrafiltración, por lo cual es de suma importancia el poder predecir este fenómeno y de esta forma poder seleccionar los parámetros de operación óptimos que permitan la mayor densidad de flujo de permeado (todo esto basado en las condiciones experimentales del proceso y en parámetros teóricos). Existen tres tipos de modelos:

- ❖ **Modelos teóricos**, los cuales permiten explicar parcialmente los fenómenos de incrustación, pero no permiten predecir con precisión el descenso del flujo de permeado con el tiempo sin usar datos experimentales. [35].
- ❖ **Modelos empíricos**, son capaces de predecir los datos experimentales con una alta precisión. Sin embargo, la ecuación general de estos modelos no considera parámetros teóricos. Esto implica que la descripción teórica de los fenómenos de ensuciamiento y sus mecanismos no está reflejada en la ecuación general de estos modelos, por lo que la relación entre la disminución de la densidad de flujo de permeado y los mecanismos de ensuciamiento propios del proceso de UF no puede ser completamente explicada [27].
- ❖ **Modelos semi-empíricos**, estos modelos son los más ampliamente utilizados, ya que tienen una visión física adecuada con el respectivo parámetro operativo correspondiente, pudiendo predecir la disminución del flujo de permeado en la ultrafiltración y explica los mecanismos de ensuciamiento de la membrana al mismo tiempo [35] [36].

Dentro de los modelos semi-empíricos, se encuentra el modelo de Hermia [37], siendo este modelo la base de muchos estudios realizados que han presentado una buena predicción del flujo de permeado en diferentes condiciones experimentales. Hay varios estudios que han informado que al combinar dos o más de estos mecanismos de ensuciamiento derivados del modelo de Hermia, el ajuste de datos mejora, proporcionando así una comprensión más detallada de la progresión del ensuciamiento que al haber realizado experimentos individuales [36].

3.5.1. Modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial

Hermia desarrollo 4 modelos empíricos para los modelos “dead end filtration” basados en las leyes de filtración a presión constante, los cuales correspondían a 4 tipos de ensuciamiento: bloqueo completo, bloqueo intermedio, bloqueo estándar y formación de capa de torta [35].

En la Ec. 9, se puede ver como Hermia presentó los resultados de los modelos que estudio:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{d_t}{d_V}\right)^n \quad \text{Ec. 9}$$

Dónde:

K es la constante del modelo clásico de Hermia.

V es el volumen acumulado de permeado.

t es el tiempo.

n es el parámetro que indica tipo de mecanismo de ensuciamiento.

A partir de este modelo clásico (EC. 9), se ha obtenido la ecuación para filtración tangencial, la cual es presentada en la Ec. 10 [38]:

$$-\frac{dJ_P}{dt} = K_{CF} \times (J_P - J_{P_{SS}}) \times J_P^{2-n} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

J_{PSS} es la densidad del flujo de permeado en el estado estacionario

n es el parámetro que indica tipo de mecanismo de ensuciamiento.

K_{CF} es la constante del modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial.

A partir del ajuste con datos experimentales al modelo de Hermia, es posible determinar el valor del parámetro K_{CF} el cual varía en función del tipo ensuciamiento que se produce en la ultrafiltración tangencial. La ecuación adopta diferentes formas dependiendo del valor del parámetro n .

❖ **Si $n=2$, se obtiene el bloqueo completo de poros**

La ecuación que define este tipo de ensuciamiento es:

$$J_P = J_{PSS} + (J_0 - J_{PSS}) \times e^{-K_C \times J_0 \times t} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

J_0 es la densidad de flujo inicial (m/s).

J_{PSS} es la densidad de flujo crítica, es decir aquella a partir de la cual no existe disminución en función del tiempo (m/s).

K_C es la constante característica del modelo (m/s).

K_c puede ser calculado mediante la siguiente ecuación [35]:

$$K_c = \frac{3 \rho_m \cdot X_m}{4 \rho_s \cdot a_p \cdot \psi} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

ρ_m es la densidad de la solución de alimento sobre la superficie de la membrana (kg/m^3).

ρ_s es la densidad del soluto (kg/m^3).

X_m es la fracción en masa del soluto (Adimensional).

a_p es el radio de la molécula del soluto (m).

ψ es un factor de forma del soluto (adimensional)

❖ **Si $n=1.5$, se obtiene el bloqueo estándar de poros**

La ecuación que rige este tipo de ensuciamiento es:

$$J_P = \frac{J_0}{(1 + J_0^{1/2} \times K_S \times t)^2} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

J_0 es la densidad de flujo inicial

K_s es la constante característica del modelo ($m^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$).

t es el tiempo.

K_s puede ser calculado mediante la siguiente ecuación [35]:

$$K_s = 2 \frac{K_B}{A_0} \times A \times J_0^{1/2} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

K_B es el descenso en el área transversal de los poros de la membrana por unidad de volumen total del permeado a través de la membrana (m^{-1}).

A_0 es la superficie porosa de la membrana (m^2).

A es el área de la membrana (m^2).

❖ **Si $n=1$, se obtiene el bloqueo intermedio de poros.**

La ecuación que define este tipo de ensuciamiento es:

$$J_P = \frac{J_0 \times J_{P_{SS}} \times e^{K_i \times J_{P_{SS}} \times t}}{J_{P_{SS}} + J_0 (e^{K_i \times J_{P_{SS}} \times t} - 1)} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde:

J_0 es la densidad de flujo inicial.

$J_{P_{SS}}$ es la densidad de flujo crítica, es decir aquella a partir de la cual no existe disminución en función del tiempo.

K_i es equivalente al parámetro K_c , representando la superficie de membrana bloqueada por unidad de volumen total de permeado que atraviesa la membrana y porosidad inicial de la superficie de la membrana [35].

❖ **Si $n=0$, se obtiene la formación de torta.**

La ecuación que define este tipo de ensuciamiento es:

$$t = \frac{1}{K_{gl} \times J_{P_{SS}}^2} \times \ln \left[\left(\frac{J_P}{J_0} \times \frac{J_0 - J_{P_{SS}}}{J_P - J_{P_{SS}}} \right) - J_{P_{SS}} \times \left(\frac{1}{J_P} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

J_0 es la densidad de flujo inicial.

$J_{P_{SS}}$ es la densidad de flujo crítica, es decir aquella a partir de la cual no existe disminución en función del tiempo.

K_{gl} es la constante de filtración y representa la relación que existe entre la masa de la capa gel por unidad de área de membrana y el volumen de permeado de filtrado [15]. Este es definido por la siguiente ecuación:

$$K_{gl} = \frac{a_t \cdot K_g}{J_0 \cdot R_m} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

a_t es la resistencia específica de la capa gel (m/K_g).

K_g es la masa de capa gel por unidad de volumen total del permeado a través de la membrana (kg/m^3).

R_m es la resistencia intrínseca de la membrana determinada usando agua pura como alimento (m^{-1})

3.6. MATERIA ORGÁNICA NATURAL Y FRACCIONAMIENTO

3.6.1. Materia Orgánica Natural

La materia orgánica natural (NOM) es una mezcla compleja de moléculas orgánicas con composición heterogénea (sustancias húmicas, ácidos hidrofílicos, carbohidratos, proteínas, ácidos carboxílicos, etc.) y orígenes diversos [39]. Las sustancias húmicas son de naturaleza compleja y multicomponente y no pueden describirse en términos moleculares específicos, estas forman la mayor parte de la materia orgánica en las aguas [40], y consisten en complejos ácidos e hidrófilos coloreados que varían en peso molecular de cientos a miles. Otros componentes de la NOM (p. Ej., Aminoácidos, carbohidratos, ácidos carboxílicos) generalmente están presentes en concentraciones tan bajas que los análisis cualitativos y cuantitativos de moléculas específicas son difíciles. [40]

La materia orgánica natural proveniente de la actividad del hombre (descarga de aguas regeneradas en cuerpos receptores, agricultura, etc.) puede variar la concentración natural presente en ríos, lagos u otros. El agua regenerada, como se mencionó en el apartado 3.2, proceden de aguas domésticas que han sido tratadas mediante procesos biológicos, de modo que contienen compuestos orgánicos naturales y antropogénicos que son resistentes a la degradación biológica.

La materia orgánica natural se puede cuantificar a través de varias formas, siendo las más resaltantes:

- ❖ Materia Orgánica expresada como carbono orgánico: el carbono orgánico total incluye **sustancias disueltas** y material particulado presente en el agua, mientras que el carbono orgánico disuelto, indica la concentración de carbono presente en una muestra de agua después de ser filtrado a $0.45 \mu m$ [41].
- ❖ Materia Orgánica por medidas espectrales: expresada por la medición de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm , este parámetro refleja la existencia de enlaces de carbono no saturados, incluyendo compuestos aromáticos que son generalmente no biodegradables [42].

- ❖ Carbono Orgánico disuelto biodegradable (BDOC): es el carbono orgánico disuelto que puede estar disponible para bacterias. El BDOC constituye la cantidad de Carbono orgánico disuelto que se elimina del agua por los organismos heterotróficos debido a la síntesis celular y mineralización [41].
- ❖ Carbono orgánico disuelto no biodegradable: Esta fracción actúa como precursor en la formación de subproductos de la desinfección. Sin embargo, en los sistemas de distribución no se considera de importancia debido a la falta de biodegradabilidad. Esta fracción puede eliminarse en pretratamiento de ozonización o por adsorción de carbón activo [41].

3.6.2. Fraccionamiento por resinas de intercambio iónico

La técnica de fraccionamiento empleando resinas de intercambio iónico, pueden ser aplicadas en las estaciones depuradoras de aguas residuales, teniendo el potencial de ser la manera más efectiva de eliminación de materia orgánica natural (NOM) [43].

Esta eliminación se puede llevar a cabo en la muestra original, omitiendo el paso de preconcentración, manteniendo así la consistencia del fraccionamiento y la comparabilidad entre muestras. [44]

El fraccionamiento está basado en el uso de las resinas XAD y en la diferencia en la eficiencia de retención en estas resinas de la materia orgánica disuelta (DOM) bajo condiciones ácidas o básicas. Existen diferentes esquemas basados en estos protocolos para mejorar la eficiencia de recuperación y pureza de las DOM, y en todos estos esquemas, la materia orgánica disuelta es dividida en tres fracciones: hidrofóbica fuerte, hidrofóbica débil e hidrofílica [44].

Aunque el fraccionamiento por resinas XAD ha sido utilizado ampliamente en la última década, Gadmar et al. [45] confirmo que el efecto de la concentración y la relación de la fracción hidrofóbica acida a la fracción hidrofílica es independiente de la demanda química de oxígeno inicial. Las clases de compuestos orgánicos retenidos por las resinas XAD (hidrofóbicos e hidrofílicos), son descritos en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Compuestos constituyentes de los fraccionamientos [46]

Fracción	Clase de compuesto orgánico
Fracciones Hidrofóbicas	
Hidrofóbicos ácidos	Ácidos fúlvicos del suelo, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos de 1 o 2 anillos, fenoles aromáticos de 1 o 2 anillos
Hidrofóbicos básicos	Mixtura de hidrocarburos, alcoholes alifáticos (>C5), amidas, esterés, cetonas, aldehídos, cadenas largas de ácidos carboxílicos y aminas (> C9), ácidos carboxílicos aromáticos y aminas > 3 anillos.
Hidrofóbicos neutro	Sustancias húmicas retenidas por la resina DAX -8 a pH 7, que pueden ser eluídas con HCl.
Fracciones Hidrofílicas	
Hidrofílicos ácidos	Ácidos carboxílicos alifáticos (>C5), ácidos carboxílicos polifuncionales y mezcla de varios hidroxiaácidos.
Hidrofílicos básicos	materiales proteicos anfóteros que contienen aminoácidos alifáticos, amino azúcares, péptidos y proteínas; Aminas alifáticas (<C9); piridina
Hidrofílicos neutros	Aminas alifáticas de cadena corta, alcoholes, aldehídos, ésterés, cetonas, aminas alifáticas (<C5), alcoholes, productos polifuncionales, azúcares, amidas cíclicas, polisacáridos

3.7. REDES NEURONALES ARTIFICIALES

Las redes neuronales artificiales (ANN, por sus siglas en inglés) son una familia de arquitecturas masivamente paralelas que resuelven problemas complejos a través de la cooperación de elementos de computación simples (o neuronas artificiales) pero altamente interconectados. En resumen, es un modelo matemático inspirado en el comportamiento biológico del cerebro y que es utilizada para resolver un amplio rango de problemas.

La distribución de neuronas dentro de la red se realiza formando niveles o capas, con un número determinado de dichas neuronas en cada una de ellas. A partir de su situación dentro de la red, se pueden distinguir tres tipos de capas:

- ❖ Entrada, es la capa que recibe directamente la información proveniente de las fuentes externas de la red.
- ❖ Ocultas: son internas a la red y no tienen contacto directo con el entorno exterior. El número de niveles ocultos puede estar entre cero y un número elevado. Las neuronas de las capas ocultas pueden estar interconectadas de distintas maneras, lo que determina, junto con su número, las distintas topologías de redes neuronales.
- ❖ Salidas: transfieren información de la red hacia el exterior.

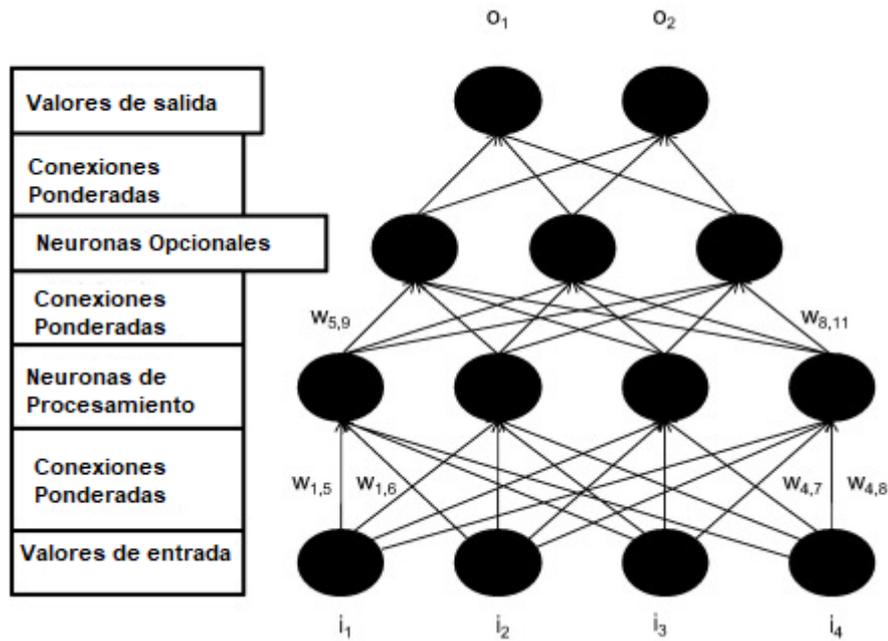


Figura 3.9 Muestra de una arquitectura de red neuronal artificial (no se muestran todos los pesos) [47]

Tradicionalmente, el aprendizaje es el proceso por el cual una red neuronal modifica sus pesos en respuesta a una información de entrada. Los cambios que se producen durante el mismo se reducen a la destrucción, modificación y creación de conexiones entre las neuronas. Una red neuronal entrenada no sólo es capaz de reproducir los resultados experimentales con los que fue entrenada, sino que debería ser capaz de aproximarse a los resultados de otros experimentos similares.

4. MATERIALES Y MÉTODOS:

4.1. MONTAJE EMPLEADO EN FRACCIONAMIENTO

La columna de cromatografía líquida con frita y borde moldeado (de ahora en adelante columna de fraccionamiento) es de la marca Lenz y tiene un diámetro interno de 40 mm y una longitud de 800 mm. El volumen de trabajo de la columna es de 1000 mL y durante el desarrollo del fraccionamiento se emplearon 3 columnas, las cuales fueron montadas sobre soportes universales una cerca a la otra (Figura 4.1). Estas columnas se alimentaron manualmente por a través de un embudo, colocado en la parte superior de las columnas, El flujo de salida de las columnas de fraccionamiento fue graduado a 5 mL/min durante todo el proceso de fraccionamiento.



Figura 4.1 Columnas de Fraccionamiento

4.2. CELDA DE ULTRAFILTRACIÓN

Para realizar los ensayos de ultrafiltración ha sido empleada una celda con agitación resistente a disolventes del fabricante Millipore, el cual trabaja en conjunto con agitador magnético (Fabricante JP Selecta, Modelo Agimatic – N), una balanza digital (Fabricante Kern KB) y una computadora portátil (Marca ASUS). De igual forma, se ha empleado el software “Kern Balance Connection 4”, propio de la balanza digital Kern, el cual permite almacenar los datos (peso del permeado) obtenidos durante la realización del ensayo, el cual en conjunto con el área de la membrana nos permite realizar el cálculo de la densidad de flujo de permeado.

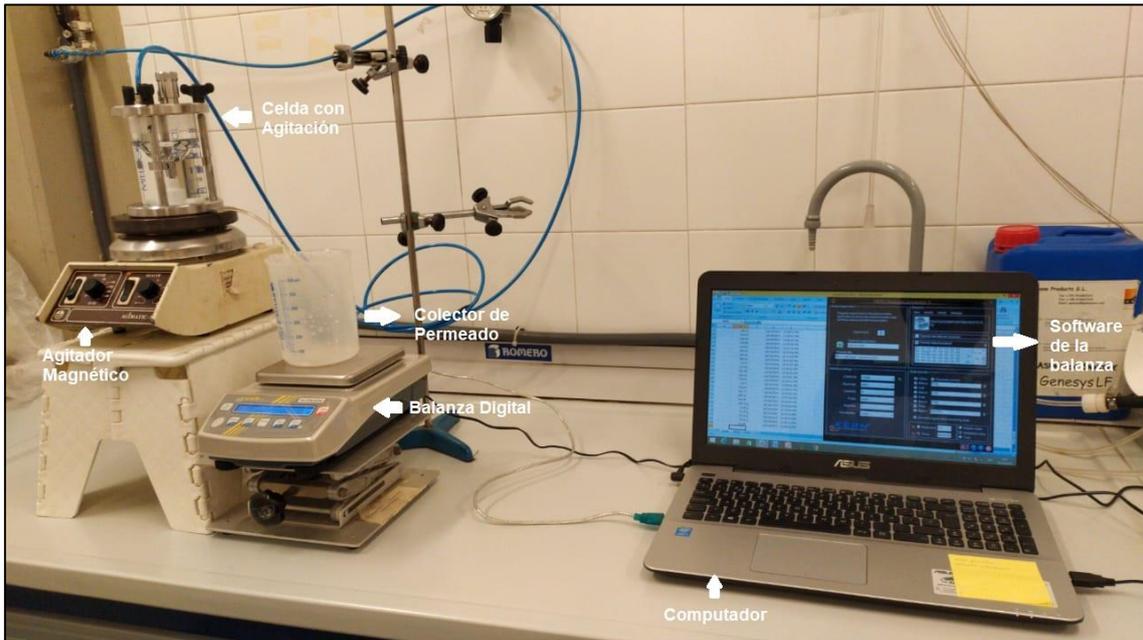


Figura 4.2 Celda de Ultrafiltración con equipos auxiliares

4.3. MEMBRANAS

Se ha empleado la membrana comercial del fabricante Alfa Laval, modelo GR51PP, membrana plana, teniendo como material soporte esta membrana al polipropileno y el material de la capa activa a la polisulfona y su corte molecular (MWCO) refleja un valor de 50 KDa.



Figura 4.3 Membrana posterior a ultrafiltración

4.4. MÉTODOS ANÁLITICOS

En este apartado, se describen los ensayos realizados para la caracterización de las diversas muestras de agua obtenidas a lo largo de la fase experimental.

4.4.1. Determinación de pH

La medición de este parámetro fue realizada con el equipo pH-metro GLP21+ del fabricante CRISON (Figura 4.4). Las especificaciones más destacadas del equipo son mostradas en la tabla 4.1. Especificaciones del pH-metro.

Tabla 4.1 Especificaciones del pH-metro

Equipo	Escala	Error de Medida (± dígito)	Reproducibilidad (± dígito)
pH- metro GLP21+	-2 a 16 Unidades de pH	≤ 0.005	±0.001

Es importante la medición de este parámetro en el fraccionamiento con las resinas, ya que ha de acidificar a un pH de 1.9 - 2 el agua que se ha de fraccionar con las resinas DAX- 8 y XAD - 4 [48] y en el caso de las resina IRA - 958, el pH del agua que ingrese a esta resina en el fraccionamiento debe tener un valor de 8 [49]. De igual forma, para llevar a cabo la ultrafiltración se debe garantizar que la alimentación tenga un pH neutro.

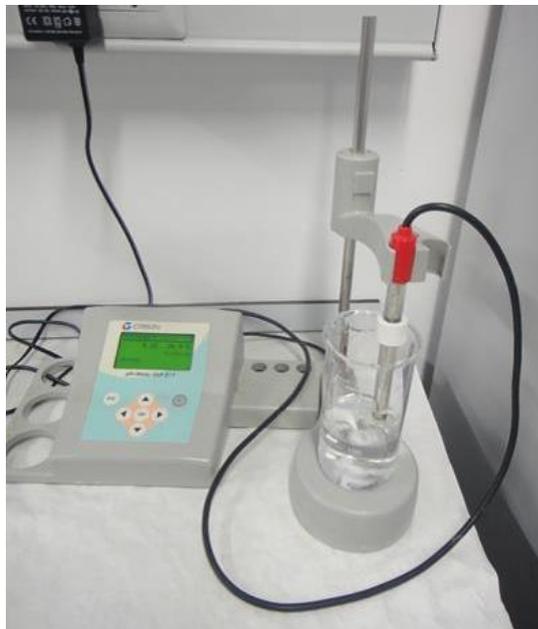


Figura 4.4 pH-metro GLP21+, marca CRISON

4.4.2. Determinación de Conductividad

Este parámetro fue medido con el conductímetro CDH-SD1 del fabricante Omega Engineering (Figura 4.5).



Figura 4.5 Conductímetro CDH-SD1, marca Omega

4.4.3. Determinación de turbidez

El equipo empleado para la medición de la turbidez es el Turbidímetro modelo “Turbidimeter D-112”, del fabricante Dinko Instruments, este parámetro permite medir en unidades nefelométricas de turbidez (NTU) la transparencia del agua por la presencia de partículas en suspensión (Figura 4.6).



Figura 4.6 Turbidímetro Modelo D-112, marca Dinko Instruments

El fabricante nos brinda las principales características del equipo empleado, los cuales se reflejan en la tabla 4.2 De igual forma, el equipo ha sido diseñado, según el fabricante, bajo los parámetros establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América en la norma EPA 180.1 [50].

Tabla 4.2 Especificaciones del Turbidímetro [51]

Parámetros	Características
Auto-Rangos	0-9.999 / 10-99.99 / 100.0-999.9 / 1000-2000 NTU
Precisión	± 2%
Resolución	0.001 NTU
Repetitividad	± 1% de la lectura
Fuente de luz	Tungsteno
Lecturas	Ratio. instantáneas o promedio. en NTU

Para el uso del equipo, se debe realizar la calibración del mismo con los patrones de turbidez primarios, los que en nuestro caso corresponden a 4 NTU, 40 NTU y 400 NTU. Posterior a esto, se debe realizar un lavado previo al vial con agua osmotizada y posterior con la muestra a medir, previa homogenización de la misma y se procede a medir la turbidez.

4.4.4. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO de ahora en adelante) fue determinada empleando para ello “kits” de medición de DQO en el rango de concentración de 4 - 40 mg/L. Los kits que han sido empleados fueron suministrados por el fabricante Supelco (Merck), el cual se puede ver en la figura 4.7.

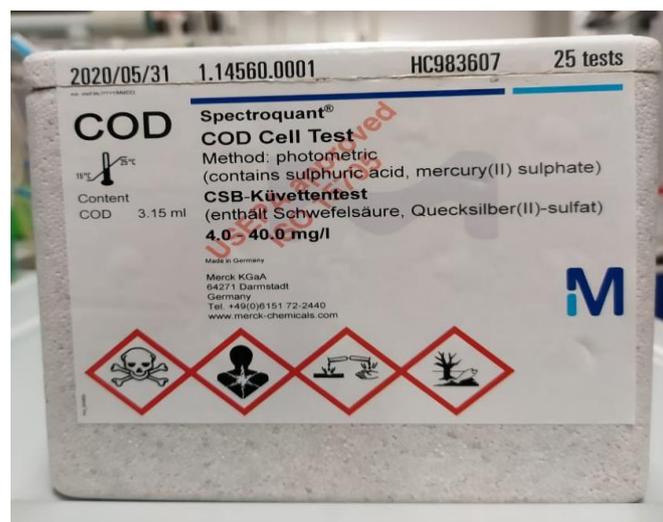


Figura 4.7 “Kit” de DQO de rango 4 – 40 mg/L, marca Merck

El método se basa en las indicaciones brindadas por el fabricante, el cual consiste en agitar previamente el kit de DQO hasta poner en suspensión todo el sedimento, se agrega 3 mL de muestra a analizar, se cierra firmemente la cubeta y se mezcla vigorosamente. Posterior a ello, se ha calentado la cubeta a 148 °C en un termorreactor modelo “Thermoreaktor TR300” del fabricante MERCK por un tiempo de 2 horas, transcurridos los cuales se deja enfriar en una gradilla para tubos de ensayo por 10 minutos y acto seguido se agita por balanceo y se deja enfriar nuevamente por un tiempo mínimo de 30 minutos para su posterior lectura en el espectrofotómetro “Spectroquant NOVA 30” de marca MERCK.

Todo el procedimiento descrito sigue la norma ISO 15705, el cual está basado en la oxidación de la materia orgánica en presencia de ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata y sulfato de mercurio (II) [52].

4.4.5. Determinación de Carbohidratos

La determinación de carbohidratos en las muestras fue realizada mediante el método de la antrona (9,10- dihidro- 9-ketoantraceno), este método se basa en la reacción del derivado hidroximetilfurfural (formado por la deshidratación del azúcar en medio ácido caliente) con la antrona, formando un compuesto de coloración verde permanente [53] y [54]. Este ensayo nos permite cuantificar la presencia de carbohidratos en el intervalo de concentración de 10-100mg/L de glucosa.

La metodología empleada es descrita a continuación:

- Se ha preparado una solución de antrona al 0.2% en ácido sulfúrico, por lo cual se ha disuelto 0.1 gramos de antrona en 50 ml de H₂SO₄ al 96% de pureza. Esta solución debe dejarse en reposo por un tiempo mínimo de 2 horas y debe ser protegida del contacto con la luz solar.
- Se debe colocar en un tubo “eppendorf” 1ml de muestra y 2 ml de la solución de antrona y cerrar el tubo para posteriormente agitarlo por 10 segundos en el equipo “vortex”.
- Incubar las muestras a 100°C por un tiempo de 14 minutos, empleando para ello un baño termostataado.
- Culminado el tiempo de incubación, enfriar con hielo las muestras por un tiempo de 5 minutos.
- Dejar enfriar las muestras a temperatura ambiente, experimentalmente han sido enfriados por un tiempo mínimo de 20 minutos.
- Medir la Absorbancia en el espectrofotómetro a 625nm.

4.4.6. Determinación de Proteínas

La determinación de proteínas se ha realizado bajo el método micro BCA, el cual nos permite medir concentraciones en el rango de 0.5 a 20 mg/l de proteínas. Este método está basado en la reacción colorimétrica generada por el ácido bicinonínico, la cual es detectable y cuantificable a 562nm. [55] y [56]

La metodología empleada es descrita a continuación y representada en la figura 4.8:

- Preparar el reactivo de trabajo (WR) manteniendo la proporción de 25 partes de reactivo A, 24 partes de reactivo B y 1 parte del reactivo C. En los análisis se ha preparado para cada ensayo 50 mL de WR, por lo cual se empleó 25 ml de reactivo A, 24 ml de reactivo B y 1 ml de reactivo C, los cuales son homogenizados.
- Se coloca en un tubo "Eppendorf" 1 mL de la muestra y 1 ml del WR, cerrar el tubo y agitarlo en el vortex por 10 segundos.
- Colocar los tubos en corcho flotante.
- Incubar los tubos a 60 °C por el lapso de 1 hora en un baño termostataado.
- Enfriar a temperatura ambiente en un lapso de 6 a 10 minutos.
- Leer todas las muestras en los siguientes 10 minutos, empleando para ello el espectrofotómetro a 562 nm.

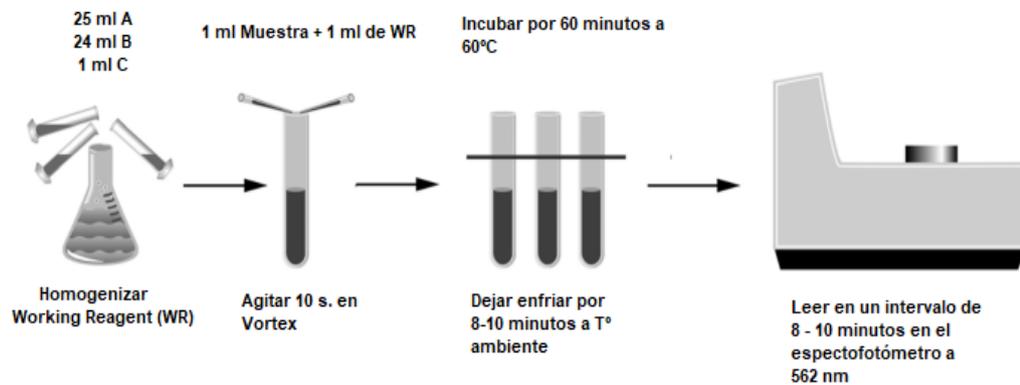


Figura 4.8 Resumen del Procedimiento [56]

4.4.7. Determinación de UV 254

El ensayo UV254 es un parámetro de la calidad de agua relacionada a la absorbancia de la luz de una muestra de agua a una longitud de onda de 254nm, siendo proporcional a la concentración de componentes orgánicos presentes en el agua.

El ensayo fue realizado empleando un espectrofotómetro DR6000 de la marca HACH LANGE (Figura 4.9), empleando para ello cubetas de cuarzo rectangulares, de un volumen cercano a 1.5mL y con un paso de luz de 1cm.



Figura 4.9 Espectrofotómetro DR6000 Marca HACH LANGE

4.4.8. Determinación de COT (Carbono Orgánico Total)

El carbono orgánico total es un parámetro empleado para medir la calidad de las aguas de un determinado lugar a través de la medición de dióxido de carbono liberado después del tratamiento con oxidantes químicos [57]. Es importante mencionar que esta medida guarda una relación de 1:3 con la medida de la demanda química de oxígeno (DQO).

Esta medición fue realizada con el equipo “Total Organic Carbon Analyzer” del fabricante Shimadzu, el cual es presentado en la figura 4.10.



Figura 4.10 Total Organic Carbon Analyzer” Marca Shimadzu

4.4.9. Medición del Potencial Z

El potencial zeta describe el potencial eléctrico que existe entre en el plano de corte de la partícula con una distancia corta de la superficie, dando información sobre la repulsión o atracción electrostática entre las partículas.

Esta medición fue realizada con el equipo “Zetasizer Nano ZS90” del fabricante Malvern (Figura 4.11), y se ha empleado las celdas de potencial Z del tipo “Folled capillary cells DTS 1061” del mismo fabricante.

La metodología de uso del equipo se describe a continuación:

- Se debe encender el equipo con 1 hora de anticipación como mínimo.
- Encender el ordenador que está conectado con el equipo de medición de potencial Z.
- Ejecutar el software “Zetasizer”.
- Limpiar las celdas de potencial Z con agua osmotizada y etanol, empleando para ello jeringas de 10 ml de volumen.
- Introducir la muestra con ayuda de una jeringa limpia en la celda de potencial Z DTS1061 e introducirla en el analizador de partículas.
- En el software, seleccionar las opciones en el siguiente orden: File – New File – Measurement File y finalmente Start.



Figura 4.11 Zetasizer Nano ZS90, fabricante Malvern

4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.5.1. Esquema general

Se presenta los diagramas de flujo del procedimiento experimental seguido durante la realización de los ensayos, los cuales han sido divididos en 3 fases.

❖ Fraccionamiento de las Aguas Modelo:

Para la realización de este fraccionamiento se emplearon aguas modelo con diferentes concentraciones, elaboradas en laboratorio. En estos fraccionamientos no realizó la filtración a 5 y 0.45 μm y la configuración de las resinas empleadas fue en paralelo. Posterior al fraccionamiento se realizó desorción de las resinas, seguido por la ultrafiltración y finalmente la caracterización de todos los efluentes generados en cada uno de los procesos (a excepción de las desorciones).

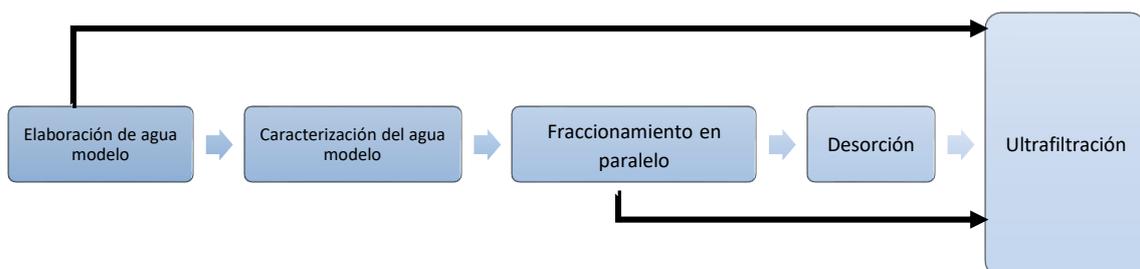


Figura 4.12 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de Aguas Modelo

❖ Fraccionamiento en serie del efluente secundario 1 (M1)

Una vez recibidas las muestras de agua de salida del decantador secundario de EDARU, estas deben caracterizarse para poder determinar cuantitativamente los parámetros fisicoquímicos a estudiar. Posterior a ello, se filtró a 5 y 0.45 μm (filtración consecutiva) y se ha realizado el fraccionamiento en con una configuración en serie. Culminado este último, se ha de realizar la desorción de las resinas empleadas en el fraccionamiento, concluyendo los ensayos con la ultrafiltración y caracterización de los efluentes generados durante cada uno de los procesos.

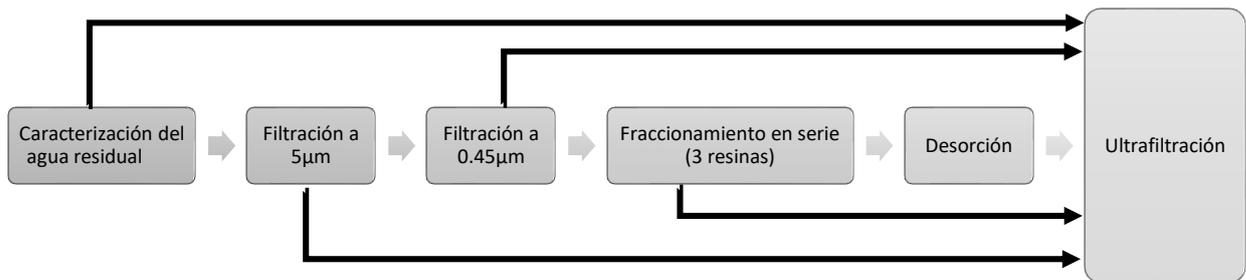


Figura 4.13 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de M1

❖ Fraccionamiento en serie del efluente secundario 2 (M2)

El fraccionamiento final es realizado, al igual que el fraccionamiento inicial, con muestras de agua de salida del decantador secundario de una EDARU, la cual fue caracterizada para determinar cuantitativamente los parámetros fisicoquímicos a estudiar, seguido de una filtración a 5 y 0.45 μm (filtración consecutiva). A diferencia del fraccionamiento del efluente M1, se ha realizado el fraccionamiento en serie con 3 resinas y posteriormente con 2 resinas (para así comparar los resultados entre ambos). Se finaliza los ensayos realizando la desorción de las resinas empleadas, seguido por la ultrafiltración y caracterización de cada uno de los efluentes generados a lo largo del proceso.

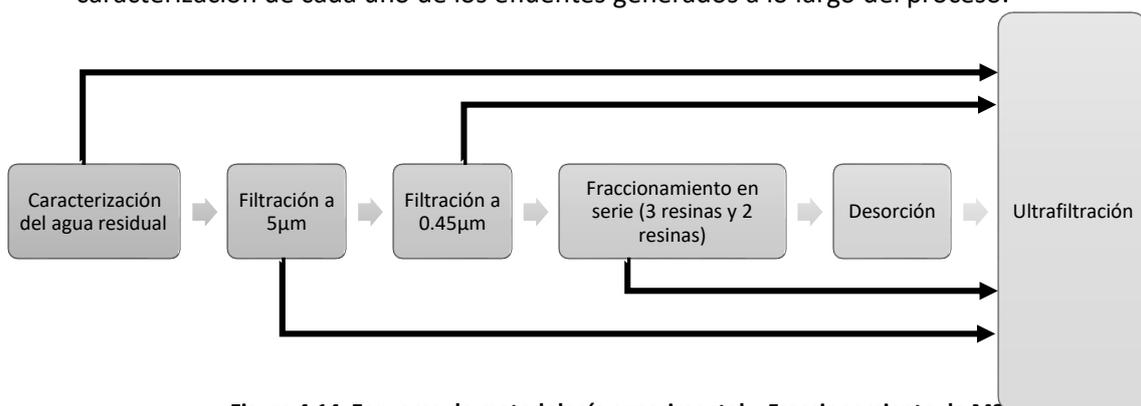


Figura 4.14 Esquema de metodología experimental – Fraccionamiento de M2

Durante cada fase se debe realizar la caracterización del agua antes y posterior a cada uno de las etapas (filtración, fraccionamiento, desorción, ultrafiltración); de igual forma se realiza el ensayo de ultrafiltración a todos los tipos de agua en las diversas etapas (agua del efluente secundario, aguas filtradas, aguas modelo y aguas fraccionadas).

4.5.2. Caracterización del agua

Previo y posterior a cada etapa dentro de las diferentes fases del procedimiento experimental, se realizaron los análisis de las muestras de agua empleadas en estos ensayos. El agua empleada en el fraccionamiento del efluente secundario M1 y M2 provienen del decantador secundario de una estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR), mientras que el agua empleada en el fraccionamiento con aguas modelo, corresponde a un agua sintética preparada en laboratorio.

Los análisis que se han realizado fueron: Conductividad, pH, turbidez, UV254, Demanda Química de oxígeno (DQO), concentración de proteínas, concentración de carbohidratos, potencial Z y Carbono Orgánico Total (COT). Los protocolos analíticos han sido detallados en el apartado 4.4.

4.5.3. Filtración del agua

El proceso de filtración del agua fue realizado únicamente en el fraccionamiento del efluente secundario M1 y M2 en el siguiente orden:

- Filtración a 5 μm , realizado con filtros de acetato de celulosa (marca Filter Lab). Como preparación preliminar a la filtración del agua de EDAR, se ha lavado cada filtro de 5 μm con 1 litro de agua osmotizada, esto con la finalidad de eliminar los contaminantes que aportan los filtros (los cuales fueron cuantificados con análisis previos).
- Filtración a 0.45 μm , o también llamada segunda filtración, esta ha sido realizada con filtros de acetatos de celulosa de 0.45 μm (marca Hahnemühle), sin ninguna preparación preliminar a diferencia de los filtros de 5 μm .

4.5.4. Fraccionamiento de las Aguas Modelo

Se realizó el fraccionamiento de las aguas modelo con las resinas Supelite DAX- 8 (Supelco. ref. 21567-U), Amberlite XAD-4 (SIGMA. ref. 102034688) e Amberlite IRA -958 (Alfa Aesar. ref. 42702) en una configuración en paralelo, considerando una alimentación similar para las resinas. (Figura 4.15).

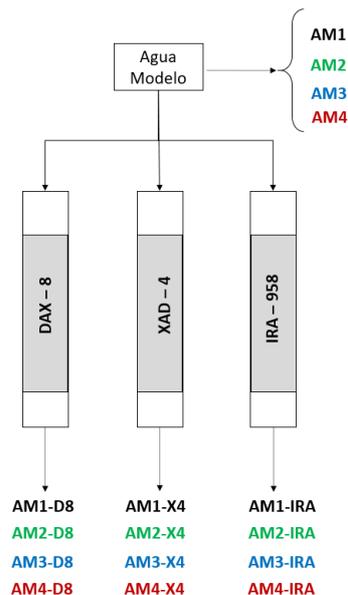


Figura 4.15 Esquema de fraccionamiento intermedio en paralelo

Las resinas han sido preparadas para su uso según lo especificado por Ferrer Polonio et al. [49] y Vieira et al. [43], donde se ha empleado 0.23g de resina por cada gramo de DQO presente en la muestra a fraccionar inicialmente. Una vez conocido el peso de las resinas a emplear, se han colocado en inmersión en 500 ml de NaOH (0.1M) por un tiempo de 24 horas para su posterior empacado en las columnas de fraccionamiento de marca Lenz. Posterior a ello se enjuaga con 500 ml de agua osmotizada y se continua el empacado de las resinas agregando 500 ml de NaOH (0.1M), seguido de 500 ml de HCl (0.1N) y agua osmotizada, siendo el volumen a emplear de agua osmotizada aquel que, al realizar una medición de conductividad del efluente de lavado, refleje un valor cercano a la conductividad del agua osmotizada empleada en ese momento.

El pH del agua de alimentación en el fraccionamiento con la resina Supelite DAX- 8 (Supelco. ref. 21567-U) y Amberlite XAD-4 (SIGMA. ref. 102034688) fue ajustada a pH 2, empleando para ello Ácido clorhídrico (HCl 37% para análisis, AppliChem Panreac. ref. 471020.1611) y en el caso del agua de alimentación de la resina Amberlite IRA -958 (Alfa Aesar. ref. 42702) se ajustó el pH a un valor de 8, empleando para ello Hidróxido de Sodio (NaOH en Pellets para análisis. ACS. ISO. AppliChem Panreac. ref. 131687.1211).

Durante el empacado de las resinas y el fraccionamiento de las mismas se debe garantizar que el flujo de salida del agua fraccionada de las columnas de fraccionamiento sea aproximadamente 5 mL/min (10 gotas cada 12 o 15 segundos). De igual forma se deja en claro que la alimentación de las columnas de fraccionamiento, ha sido realizada manualmente durante la realización de los ensayos.

Este fraccionamiento tiene como finalidad poder determinar el porcentaje de eliminación de materia orgánica de cada resina y de esta forma poder vislumbrar si puede omitirse el uso de alguna de ellas en el fraccionamiento del efluente. Para esto, como se menciona en el esquema de la figura 4.16 se emplea un agua modelo con diferentes concentraciones para la realización del fraccionamiento. Las diferentes aguas modelos que se emplearon en esta etapa del fraccionamiento, así como su respectivo cálculo, se refleja en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Aguas Modelo y preparación

Agua Modelo	Concentración	Método de Preparación
AM1	Proteínas: 20 mg/l	Se diluyó 2 gramos de BSA Cristalizado $\geq 98\%$ (Sigma Aldrich) en 1 litro de agua osmotizada y se realizó una dilución 1: 100 en un matraz aforado de 1 litro.
AM2	Carbohidratos: 10 mg/l	Se diluyo 1 gramo de Xanthan Gum (Sigma Aldrich) en 1 litro de agua osmotizada, posteriormente se llevó a agitación a 30°C y una vez disuelto el xantano, se realizó una dilución 1: 100 en un matraz aforado de 1 litro.
AM3	Ácidos Húmicos: 7 mg/l	Se diluyo 0.2 gramos de Ácido Húmico $\geq 98\%$ (Sigma Aldrich) en 1 litro de agua osmotizada, al no haber una dilución completa, se filtró empleando la solución, empleando para ello filtros de fibra de vidrio de 1 μ m (Filter Lab), obteniéndose una concentración de 56 mg/L de ácidos húmicos, los cuales fueron dilución 1: 800 en un matraz aforado.
AM4	Proteínas: 30 mg/l Carbohidratos: 5 mg/l Ácidos Húmicos: 7 mg/l	Se prepara los compuestos por separado según las indicaciones anteriores (teniendo en cuenta los cálculos necesarios para mantener la concentración mencionada) y se realiza la mezcla correspondiente de cada componente del agua simulada.

Culminado el fraccionamiento en de las aguas modelo en paralelo, se realizó el fraccionamiento con dos resinas en serie, siguiendo los parámetros de acondicionamiento aplicados a lo largo del todo proceso. En la figura 4.16 se presenta el esquema de fraccionamiento de agua modelo en serie (donde se observa que, dependiendo de los resultados obtenidos, en la primera columna de fraccionamiento puede emplearse la resina DAX-8 o XAD-4 y en la segunda columna pueden emplearse las resina XAD-4 o IRA-958).

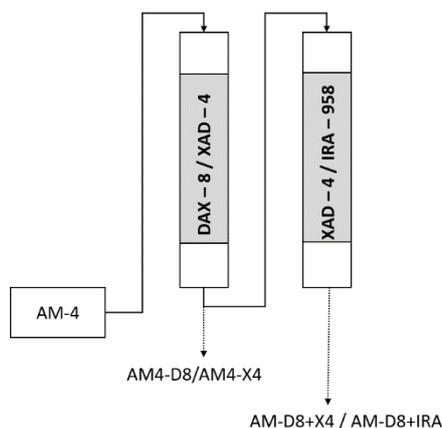


Figura 4.16 Esquema de fraccionamiento del AM4 en serie con dos resinas

La codificación asignada a las diferentes aguas modelo, así como los efluentes generados en cada una de las etapas del fraccionamiento inicial son presentadas en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Codificación de efluentes- Fraccionamiento de aguas modelo

Codificación Muestra	Descripción
AM1	Agua modelo con una composición de 20 mg/L de BSA.
AM1-D8	Agua modelo que ha pasado por la resina DAX -8.
AM1-X4	Agua modelo que ha pasado por la resina XAD-4.
AM1-IRA	Agua modelo que ha pasado por la resina IRA-958
AM2	Agua modelo con una composición de 10 mg/L de Xantano.
AM2-D8	Agua modelo que ha pasado por la resina DAX -8.
AM2-X4	Agua modelo que ha pasado por la resina XAD-4.
AM2-IRA	Agua modelo que ha pasado por la resina IRA-958
AM3	agua modelo con una composición de 7 mg/L de ácidos húmicos
AM3-D8	Agua modelo que ha pasado por la resina DAX -8.
AM3-X4	Agua modelo que ha pasado por la resina XAD-4.
AM3-IRA	Agua modelo que ha pasado por la resina IRA-958
AM4	de agua modelo con una composición de 30 mg/L de BSA, 10 mg/L de Xantano y 7 mg/L de ácidos húmicos.
AM4-D8	Agua modelo que ha pasado por la resina DAX -8.
AM4-X4	Agua modelo que ha pasado por la resina XAD-4.
AM4-IRA	Agua modelo que ha pasado por la resina IRA-958
AM4-D8+IRA	Agua modelo que ha pasado por la resina DAX -8/XAD-4 y XAD4/ IRA-958

4.5.5. Desorción de resinas

La desorción de las resinas (DAX-8, XAD-4 e IRA-958) se realiza culminado el fraccionamiento. Se ha seguido el método empleado por Chong [58] y Tapia [59], teniendo en cuenta que el volumen con el que se lava las resinas en la etapa de desorción, debe ser el mismo volumen que paso a través las resinas en la etapa de fraccionamiento. La desorción fue realizada con una solución 0.1 M de NaOH para las resinas no iónicas (DAX-8 y XAD-4) y con una solución de 0.1M NaOH / 0.1 M NaCl en el caso de la resina de intercambio aniónico fuerte (IRA- 958).

Durante la realización de la desorción, se ha mantenido el flujo de salida de las columnas de fraccionamiento (5 ml/min). Este proceso se realiza posterior todos los fraccionamientos realizados. La codificación asignada estos efluentes, se ha realizado anteponiendo la abreviatura “DES” a la codificación ya existente.

4.5.6. Fraccionamiento del efluente M1

Para el desarrollo de los ensayos de fraccionamiento el efluente M1, se ha propuesto la configuración de la metodología experimental sugerida por Ferrer Polonio et al. [49] la cual presenta 5 etapas previas a la ultrafiltración las cuales son mostradas en la figura 4.17.

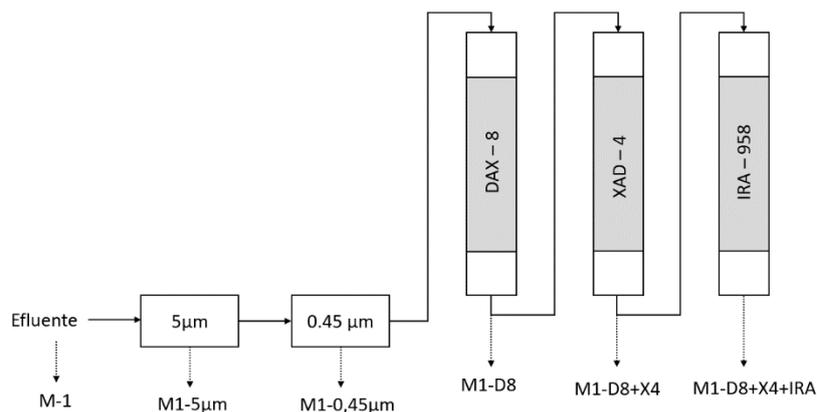


Figura 4.17 Esquema de fraccionamiento del efluente M1

El acondicionamiento y preparación de las resinas, siguen el mismo método empleado en el fraccionamiento de las aguas modelo. En la tabla 4.5 se describe la finalidad de cada una de las etapas del fraccionamiento inicial.

Tabla 4.5 Finalidad de las etapas de fraccionamiento inicial

Etapas	Finalidad
Etapa 1: Filtración a 5µm	Separación de la materia orgánica no disuelta de tamaño superior a 5µm
Etapa 2: Filtración a 0.45µm	Separación de la materia orgánica no disuelta de tamaño superior a 0.45µm
Etapa 3: Fraccionamiento con Resina DAX-8 (resina no iónica)	Separación de materia orgánica hidrófoba fuerte
Etapa 4: Fraccionamiento con Resina XAD-4 (resina no iónica)	Separación de materia orgánica hidrófoba débil
Etapa 5: Fraccionamiento con Resina IRA-958 (resina de intercambio aniónico)	Separación de materia orgánica hidrofilia fuerte

La codificación asignada al agua residual del efluente M1, así como los efluentes generados en cada una de las etapas de su fraccionamiento son presentados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Codificación de efluentes – Fraccionamiento Inicial

Codificación Muestra	Descripción
M1	Agua residual de tratamiento secundario
M1-5 μ m	Efluente que ha sido filtrado a 5 μ m
M1-0.45 μ m	Efluente que ha sido filtrado a 5 μ m y posteriormente a 0.45 μ m.
M1-D8	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8.
M1-D8+X4	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8 y XAD-4.
M1-D8+X4+IRA	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8, XAD-4 e IRA-958.

4.5.7. Fraccionamiento del efluente M2

Finalizado el fraccionamiento del agua modelo y el fraccionamiento del efluente M1, se ha calculado el porcentaje de retención de cada resina y analizando estos datos, se ha de descartar la resina que menor retención tenga respecto a la concentración de proteínas, carbohidratos y/o DQO. Se ha realizado nuevamente el fraccionamiento según los parámetros iniciales, es decir con 3 resinas en configuración en serie (Ver imagen 4.18) y un fraccionamiento con solo 2 resinas, también con una configuración en serie, manteniendo la metodología descrita por Ferrer Polonio et al. [49] y Vieira et al. [43], de esta manera corroboramos si efectivamente hay una variación considerable entre ambos ensayos. En la figura 4.19, se representa la configuración en serie con dos resinas, observándose que dependiendo de los resultados obtenidos, en la primera columna de fraccionamiento puede emplearse la resina DAX-8 o XAD-4 y en la segunda columna pueden emplearse las resina XAD-4 o IRA-958.

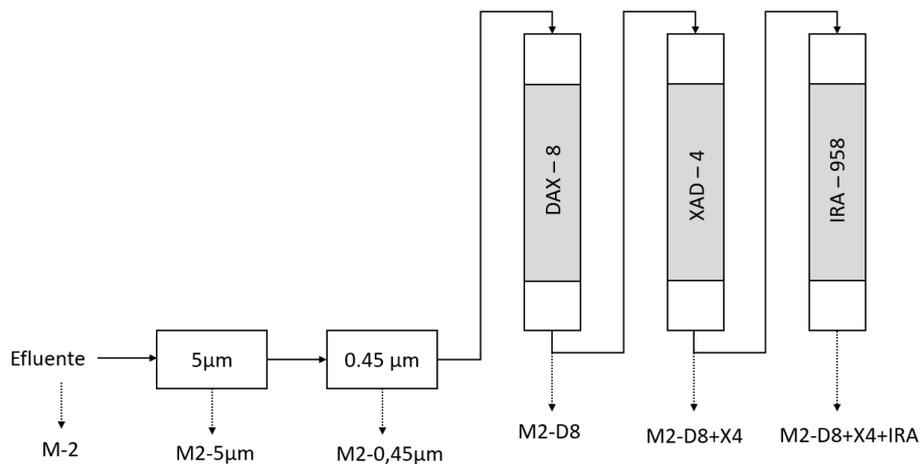


Figura 4.18 Esquema de fraccionamiento del efluente M2 con 3 resinas

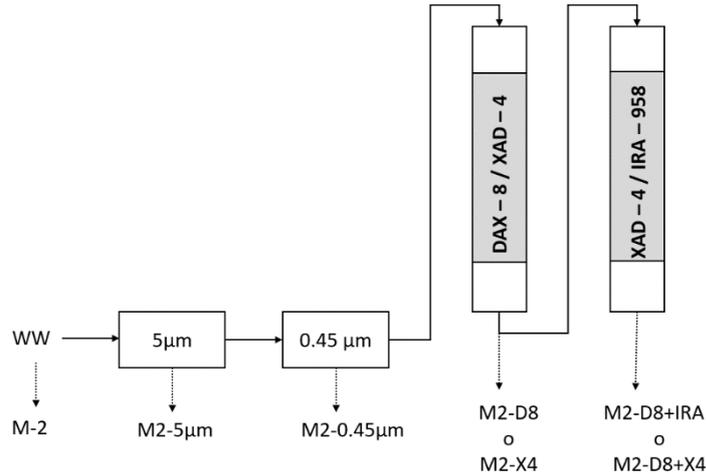


Figura 4.19 Esquema de fraccionamiento final - configuración 2 resinas

La codificación asignada al agua residual proveniente del tratamiento secundario (muestra inicial del fraccionamiento final), así como los efluentes generados en cada una de las etapas del fraccionamiento final (fraccionamiento con 2 y 3 resinas) son presentadas en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Codificación de efluentes- Fraccionamiento Final

Codificación Muestra	Descripción
M2	Agua residual de tratamiento secundario
M2-5µm	Efluente que ha sido filtrado a 5 µm
M2-0.45µm	Efluente que ha sido filtrado a 5 µm y posteriormente a 0.45 µm.
M2-D8	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8.
M2-D8+X4	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8 y XAD-4.
M2-D8+X4+IRA	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8, XAD-4 e IRA-958.
M2-D8+IRA	Efluente que ha pasado por la resina DAX -8,e IRA-958.

4.5.8. Ultrafiltración

La ultrafiltración fue ejecutada al final de cada proceso (filtración, fraccionamiento) posterior a los 3 fraccionamientos realizados, habiéndose realizado en total 30 ensayos de ultrafiltración a una presión de trabajo de 1.5 bar, presión que se encuentra por debajo de la presión de operación de membranas planas de ultrafiltración [60].

Los ensayos de ultrafiltración se llevaron a cabo siguiendo los siguientes pasos:

- Se ha realizado el recorte de las membranas de ultrafiltración (Alfa Laval) al diámetro de trabajo de la celda con agitación (Millipore).
- Se deja en remojo con agua osmotizada, por un tiempo mínimo de 24 horas, la membrana recortada, para garantizar la limpieza de la misma.
- Se ensambla la celda con agitación, colocando la membrana limpia, y se realiza la prueba de estanqueidad con agua, esta prueba garantiza que no existen fugas.

- Se enciende la balanza digital (Kern) y se hace el testeo de transmisión de datos con la computadora (marcas Asus).
- Se coloca la celda con agitación y se conecta el tubo por el cual se alimenta aire a presión, el cual eleva la presión durante los ensayos.
- Se realiza la compactación de la membrana a diversas presiones (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 bares) en un intervalo de tiempo mínimo de 5 minutos por presión.
- Se realiza la compactación con 900 mL de agua osmotizada.
- Se realiza la ultrafiltración de las muestras correspondientes a una presión de trabajo de 1.5 bar y con una velocidad de agitación de 200 rpm por un lapso de 150 minutos, realizando las recargas de la muestra cuando el nivel de agua remanente a ultrafiltrar este cercano los 50 mL.

En la figura 4.20 se muestra un esquema de trabajo de la planta de ultrafiltración.

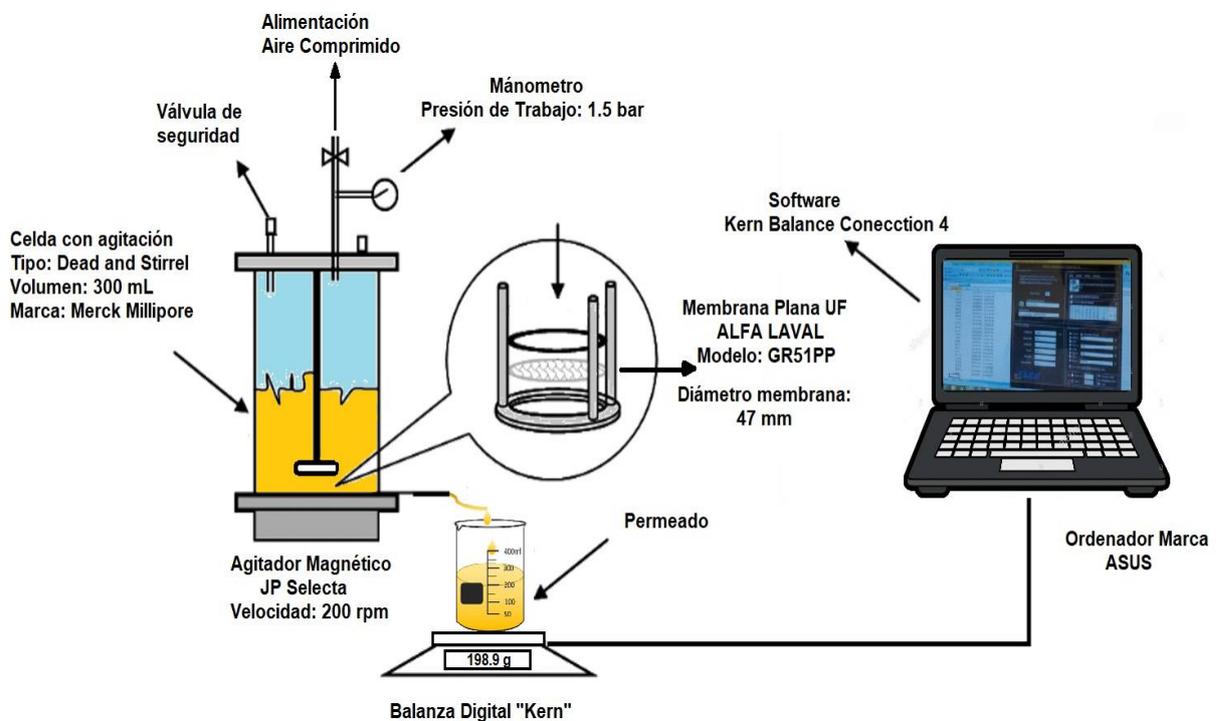


Figura 4.20 Esquema de Ultrafiltración

La codificación asignada estos efluentes, se ha realizado anteponiendo la abreviatura "UF" a la codificación ya existente.

4.5.9. Modelamiento

El modelamiento de los parámetros de permeado nos permite predecir el flujo final del permeado en el proceso de ultrafiltración, así como las concentraciones de DQO, Carbohidratos, proteínas y COT del permeado.

Estos modelamientos se dividieron en 2:

- ❖ **Modelamiento por STATGRAPHICS:** En este modelamiento se empleó el software “STATGRAPHICS CENTURION XVI.I”, en el cual se consideraron los parámetros de entrada a DQO, carbohidratos, proteínas, COT y el flujo inicial del proceso de ultrafiltración, todo ello sin normalizar, y se sometieron a un análisis por mínimos cuadrados parciales.
- ❖ **Modelamiento por MATLAB:** En este modelamiento se empleó el software “MATLAB”, versión 2018, fabricante “MATHWORKS”, en el cual se construyó y probó la red neuronal.

El procedimiento seguido fue:

- A) Normalización de los datos generados en la etapa experimental
- B) División de la data en 3 grupos, siendo estos: entrenamiento (70%), validación (15%) y test (15%). Esta división fue realizada aleatoriamente y por el programa MATLAB.
- C) El entrenamiento de la red neuronal fue llevado a cabo empleando el algoritmo de Levenberg-Marquardt con parada temprana.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

Se ha procedido a caracterizar los efluentes secundarios, procedente del decantador secundario de una estación depuradora de aguas residuales de la Comunidad Valenciana, y se han analizados varios parámetros característicos, los cuales han sido descritos en el apartado 4.4 Métodos Analíticos. Los resultados de los análisis se detallan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Caracterización del agua residual empleado en los ensayos

Parámetro	Efluente Secundario 1 (M1)	Efluente Secundario 2 (M2)
pH	7.85	7.73
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	1.85	4.05
Turbidez (NTU)	1.30	1.40
UV 254 (Abs)	0.21	0.16
DQO (mg/L)	32.90	21.50
Proteínas (mg/L)	20.50	10.58
Carbohidratos (mg/L)	7.04	4.32
COT (mg/L)	9.22	7.99
Potencial Z (mV)	-6.65	-12.00

Las muestras M1 y M2 fueron tomadas de la misma estación depuradora de aguas residuales, pero en diferentes épocas del año, es por ello que los resultados de los análisis son diferentes.

5.2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA FILTRADA A 5 µm Y 0.45 µm

Se acondicionaron los filtros de 5 µm y 0.45 µm previo a su uso, ya que estos podrían aportar contaminantes como se puede observar en la tabla 5.2. Se filtró agua osmotizada por estos filtros y se comprobó que existía aporte de contaminantes por parte de algunos filtros.

Tabla 5.2 Caracterización del agua osmotizada filtrada a 5µm y 0.45 µm empleada en los ensayos

Parámetro	5 µm ^A	0.45 µm ^B	0.45µm ^C	Blanco ^D
DQO (mg/L)	14.50	29.50	4.60	4.70

Donde:

5µm^A filtro del fabricante Filter Lab.

0.45µm^B filtro del fabricante Filter Lab.

0.45µm^C filtro del fabricante Hahnemühle.

Blanco^D agua osmotizada sin pasar por ningún filtro.

A raíz de estos valores, se acondiciono el filtro de 5 µm de la marca Filter Lab, lavándolo con 1 litro de agua previo a su uso, logrando de esta manera reducir considerablemente la DQO que aportaba. En el caso de los filtros de 0.45 µm de la marca Hahnemühle no fue necesario el acondicionamiento ya que no aportaban DQO al realizar la filtración. Todos los datos que se aportan en el presente TFM han seguido la misma metodología.

Los valores obtenidos por el proceso de filtración de M1 y M2, se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Caracterización del agua filtrada a 5 μm y 0.45 μm empleada en los ensayos

Parámetro	M1-5 μm	M1-0.45 μm	M2-5 μm	M2-0.45 μm
pH	7.83	7.54	7.92	8.07
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1.89	1.90	4.00	3.96
Turbidez (NTU)	0.03	0.02	0.32	0.05
UV 254 (Abs)	0.20	0.20	0.13	0.12
DQO (mg/L)	25.75	30.80	19.80	17.90
Proteínas (mg/L)	16.73	17.15	7.55	7.15
Carbohidratos (mg/L)	7.03	6.71	3.98	4.25
COT (mg/L)	9.18	9.26	7.68	7.55
Potencial Z (mV)	-6.80	-6.50	-12.00	-9.38

Donde:

M1-5 μm es el efluente secundario 1 filtrado a 5 μm

M1-0.45 μm es el efluente secundario 1 filtrado a 5 μm y posteriormente a 0.45 μm

M2-5 μm es el efluente secundario 2 filtrado a 5 μm

M2-0.45 μm es el efluente secundario 2 filtrado a 5 μm y posteriormente a 0.45 μm

5.3. COMPOSICIÓN DEL AGUA MODELO

Para la síntesis del agua modelo empleado en el fraccionamiento, se eligieron los reactivos BSA Cristalizado $\geq 98\%$ (Sigma Aldrich), Xanthan Gum (Sigma Aldrich) y Ácido Húmico $\geq 98\%$ (Sigma Aldrich), los cuales fueron preparados según lo descrito en el apartado 4.5.4.

Las aguas modelo formuladas permitirán observar el porcentaje de retención de las resinas con aguas a diferentes características. En la tabla 5.4, se muestra los resultados de la caracterización de las diversas aguas modelo.

Tabla 5.4 Caracterización inicial de las diferentes aguas modelo

Parámetro	AM1	AM2	AM3	AM4
pH	6.71	6.44	7.03	7.31
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.03	0.03	0.02	0.03
Turbidez (NTU)	0.48	0.92	1.49	0.58
UV 254 (Abs)	0.01	0.01	0.18	0.10
DQO (mg/L)	18.00	18.80	6.40	36.50
Proteínas (mg/L)	21.79	0.00	0.00	30.51
Carbohidratos (mg/L)	0.00	12.12	0.00	4.59
COT (mg/L)	6.56	6.25	2.14	13.72
Potencial Z (mV)	-18.40	-44.50	-43.20	-19.00

Donde:

AM1 agua modelo con 20 mg/L de BSA.

AM2 agua modelo con 10 mg/L de Xantano.

AM3 agua modelo con 7 mg/L de ácidos húmicos.

AM4 agua modelo con la mezcla de los tres componentes; 30 mg/L de BSA, 5 mg/L de Xantano y 7 mg/L de ácidos húmicos.

5.4. FRACCIONAMIENTO

Los resultados del fraccionamiento se dividen en 3 fases: Fraccionamiento del agua modelo, fraccionamiento del efluente secundario 1 y fraccionamiento del efluente secundario 2.

Tal y como se ha explicado en la metodología, el fraccionamiento de las muestras reales M1 y M2 se realizó a partir de las muestras filtradas a 0.45 µm. Las muestras de aguas modelos se fraccionaron sin filtración previa (no tenían sólidos a eliminar).

5.4.1. Fraccionamiento de las aguas modelo

El fraccionamiento fue realizado con las 4 aguas modelo y con distribuciones de las resinas en paralelo y en serie. En el primer caso se estudió la influencia de cada resina sobre las muestras modelo de forma individual. En el segundo caso se operó en serie, de forma que el efluente de salida de una resina entró en la siguiente. En este caso, y una vez vista la influencia de cada resina en el fraccionamiento, se pudo descartar la resina con menor interacción con las aguas modelo (menor porcentaje de retención a lo largo de los ensayos realizados).

❖ Fraccionamiento en paralelo con agua modelo AM1

El agua modelo AM1 presenta solo proteínas BSA, debido a que fue concebida para poder observar la retención de proteínas por las diferentes resinas empleadas en el fraccionamiento.

En la tabla 5.5 se muestra los resultados del fraccionamiento.

Tabla 5.5 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM1

Parámetro	AM1	AM1-D8	AM1-X4	AM1-IRA
pH	6.71	2.06	2.13	3.14
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.03	4.70	3.86	0.55
Turbidez (NTU)	0.48	0.04	0.49	0.46
UV 254 (Abs)	0.006	0.001	0.001	0.002
DQO (mg/L)	18.00	5.05	17.50	9.40
Proteínas (mg/L)	21.79	0.59	19.32	10.24
Carbohidratos (mg/L)	0.00	N/D	N/D	N/D
COT (mg/L)	6.56	2.43	2.56	3.08
Potencial Z (mV)	-18.40	20.20	15.20	10.10

N/D: No disponible

Donde:

AM1-D8 es el agua modelo AM1 que ha pasado por la resina DAX -8.

AM1-X4 es el agua modelo AM1 que ha pasado por la resina XAD-4.

AM1-IRA es el agua modelo AM1 que ha pasado por la resina IRA-958.

En la figura 5.1 se puede apreciar cómo ha disminuido la concentración de DQO, Proteínas y COT de todos los efluentes con respecto al AM₁ durante el fraccionamiento en paralelo.

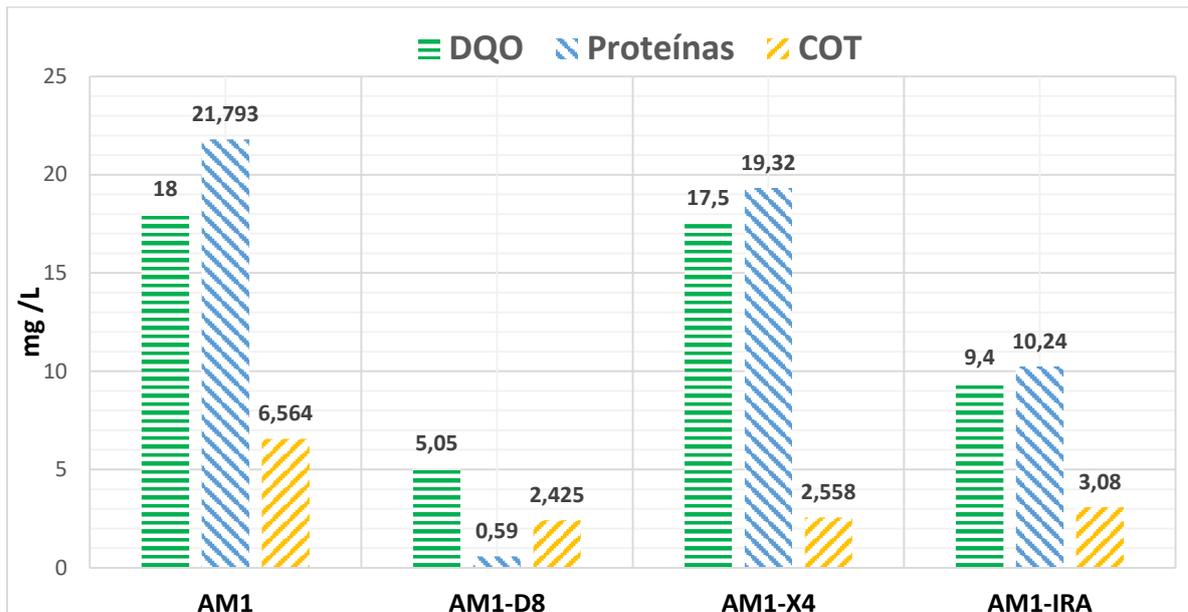


Figura 5.1 Concentraciones de DQO, proteínas y COT del agua modelo AM1 en el fraccionado en paralelo

En la tabla 5.6, se presentan los porcentajes de retención de cada una de las resinas empleadas.

Tabla 5.6 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM1

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	91.67	8.33	75.00
DQO %	71.94	2.78	47.78
Proteínas %	97.29	11.35	53.01
COT %	63.06	61.03	53.08

De la tabla 5.6 se concluye que el porcentaje de eliminación conseguido para todos los parámetros estudiados aumenta según la siguiente relación:

$$\text{DAX} - 8 > \text{IRA} - 958 > \text{XAD} - 4$$

Es decir, la resina DAX-8 e IRA-958 presentan mayor porcentaje de retención (en ese orden) en comparación a la resina XAD- 4. Con ello se concluye que la resina DAX-4 no contribuye en el fraccionamiento de las muestras con proteínas.

❖ Fraccionamiento en paralelo con agua modelo AM2

El agua modelo AM2 presenta solo concentración de carbohidratos en forma de Xantano, debido a que fue concebida para poder observar la retención de carbohidratos por las diferentes resinas empleadas en el fraccionamiento. En la tabla 5.7 se muestra los resultados del fraccionamiento.

Tabla 5.7 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM2

Parámetro	AM2	AM2-D8	AM2-X4	AM2-IRA
pH	6.44	2.24	2.20	3.07
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.03	3.08	3.27	0.35
Turbidez (NTU)	0.92	0.24	0.38	0.34
UV 254 (Abs)	0.010	0.004	0.007	0.006
DQO (mg/L)	18.80	9.70	14.00	13.20
Proteínas (mg/L)	N/D	N/D	N/D	N/D
Carbohidratos (mg/L)	12.12	4.65	8.55	7.66
COT (mg/L)	6.25	2.89	4.11	3.74
Potencial Z (mV)	-44.50	-12.80	-11.30	-32.00

N/D: No disponible

Donde:

AM2-D8 es el agua modelo AM2 que ha pasado por la resina DAX -8.

AM2-X4 es el agua modelo AM2 que ha pasado por la resina XAD-4.

AM2-IRA es el agua modelo AM2 que ha pasado por la resina IRA-958.

En la figura 5.2 se puede apreciar cómo ha disminuido la concentración de DQO, carbohidratos y COT de todos los efluentes con respecto al agua modelo AM2 durante el fraccionamiento en paralelo.

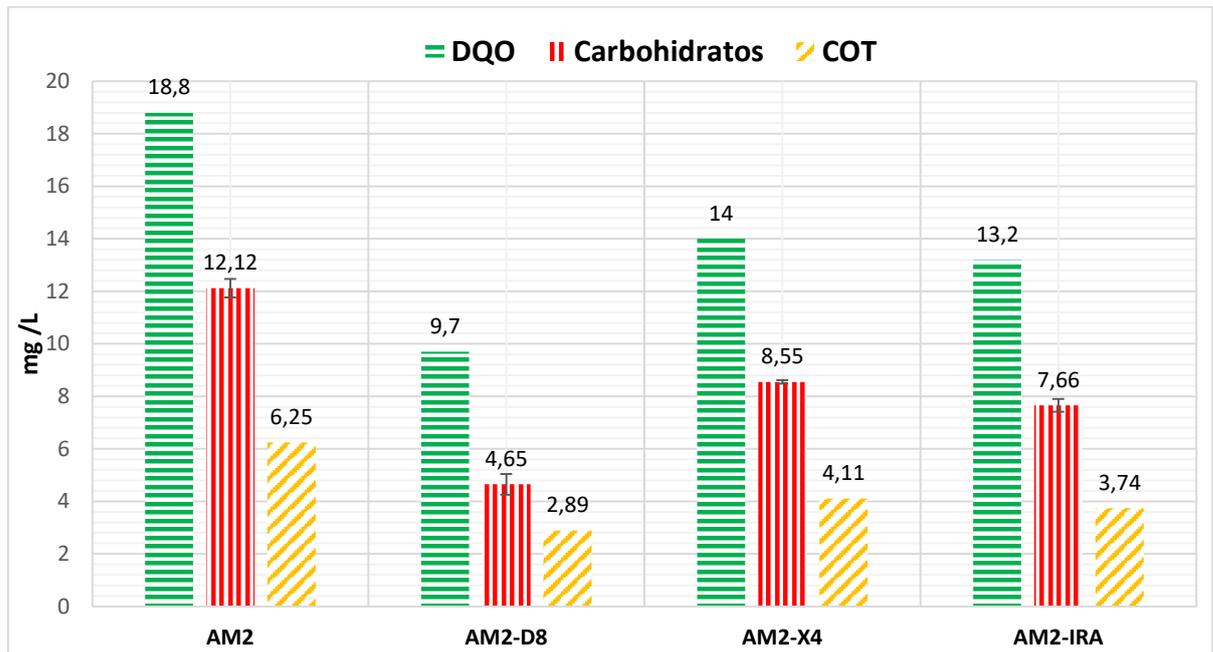


Figura 5.2 Concentraciones de DQO, carbohidratos y COT del agua modelo AM2 durante el fraccionamiento en paralelo

En la tabla 5.8, se presentan los porcentajes de retención de cada una de las resinas empleadas, respecto a los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.8 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM2

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	60.00	30.00	40.00
DQO %	48.40	25.53	29.79
Carbohidratos %	61.63	29.46	36.80
COT %	53.76	34.24	40.16

En este caso, la tendencia observada con respecto a los porcentajes de eliminación de diferentes parámetros es la misma que la vista en la AM1:

$$\text{DAX- 8} > \text{IRA- 958} > \text{XAD- 4}$$

Es decir, la resina DAX-8 e IRA-958 presentan mayor porcentaje de retención (en ese orden) en comparación a la resina XAD-4, al igual que en el fraccionamiento con el agua modelo AM1. Con ello se concluye que la resina DAX-4 no contribuye en el fraccionamiento de las muestras con carbohidratos.

❖ Fraccionamiento en paralelo con agua modelo AM3

El agua modelo AM₃ es un agua que ha sido preparada solo con ácidos húmicos, debido a que fue concebida para poder observar la retención de ácidos húmicos por las diferentes resinas empleadas en el fraccionamiento. En la tabla 5.8 se muestra los resultados del fraccionamiento.

Tabla 5.9 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM3

Parámetro	AM3	AM3-D8	AM3-X4	AM3-IRA
pH	7.03	2.39	2.28	3.51
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.02	2.54	2.05	0.17
Turbidez (NTU)	1.49	0.04	1.40	0.76
UV 254 (Abs)	0.182	0.005	0.003	0.005
DQO (mg/L)	6.40	4.30	3.60	3.00
Proteínas (mg/L)	0.00	N/D	N/D	N/D
Carbohidratos (mg/L)	0.00	N/D	N/D	N/D
COT (mg/L)	2.14	1.52	1.46	0.97
Potencial Z (mV)	-43.20	24.10	-4.65	-1.45

Donde:

AM3-D8 es el agua modelo AM3 que ha pasado por la resina DAX -8.

AM3-X4 es el agua modelo AM3 que ha pasado por la resina XAD-4.

AM3-IRA es el agua modelo AM3 que ha pasado por la resina IRA-958.

En la figura 5.3 se puede apreciar cómo ha disminuido la concentración de DQO y COT de todos los efluentes con respecto al agua modelo AM₃ durante el fraccionamiento en paralelo.

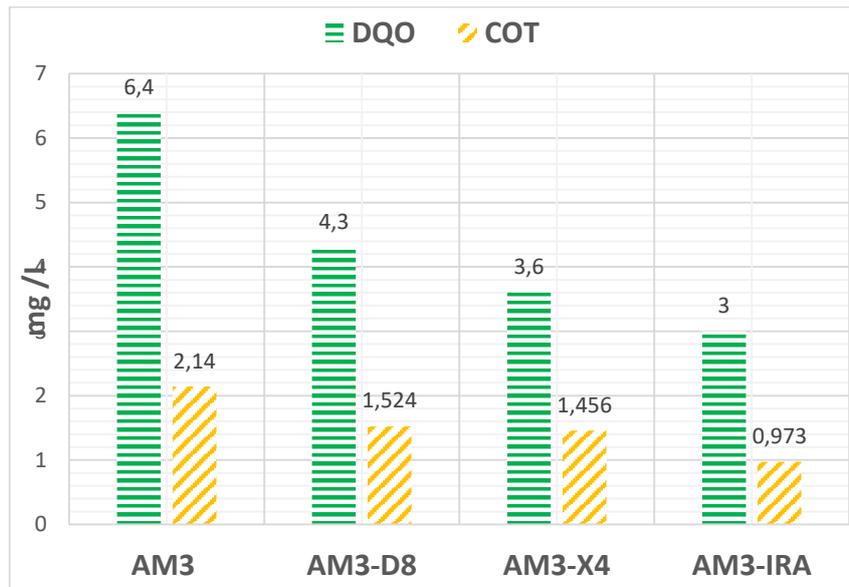


Figura 5.3 Concentraciones de DQO y COT del agua modelo AM3 durante el fraccionamiento en paralelo

En la tabla 5.10, se presentan los porcentajes de retención de cada una de las resinas empleadas, respecto a los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.10 Porcentajes de retención por resinas – fraccionamiento AM3

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	97.25	98.35	97.25
DQO %	32.81	43.75	53.13
COT %	28.79	31.96	54.53

En el caso de los ácidos húmicos la tendencia observada en el porcentaje de eliminación es diferente a lo visto los fraccionamientos con las aguas modelo AM1 y AM2. Los resultados para el UV 254 fueron similares para las tres resinas. Sin embargo, la eliminación de DQO y COT fue mayor para la IRA-958, seguida de la XAD-4 y la DAX-8. Con ello se concluye que la resina IRA-958 elimina más sustancias húmicas en comparación a las otras resinas y por ello la resina XAD-4 sería prescindible.

❖ Fraccionamiento en paralelo con agua modelo AM4

El agua modelo AM4 es un agua en cuya composición están presentes carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos, en la tabla 5.11 se muestra los resultados del fraccionamiento obtenidos.

Tabla 5.11 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en paralelo de AM4

Parámetro	AM4	AM4-D8	AM4-X4	AM4-IRA
pH	7.31	2.34	2.34	3.08
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.03	1.99	1.94	0.27
Turbidez (NTU)	0.58	0.03	0.32	0.46
UV 254 (Abs)	0.101	0.001	0.035	0.022
DQO (mg/L)	36.50	20.50	21.50	15.30
Proteínas (mg/L)	30.51	12.35	14.62	9.50
Carbohidratos (mg/L)	4.59	0.67	2.20	1.91
COT (mg/L)	13.72	7.37	5.00	3.358
Potencial Z (mV)	-19.00	19.3	16.1	16.1

Donde:

AM4-D8 es el agua modelo AM4 que ha pasado por la resina DAX -8.

AM4-X4 es el agua modelo AM4 que ha pasado por la resina XAD-4.

AM4-IRA es el agua modelo AM4 que ha pasado por la resina IRA-958.

En la figura 5.4 se puede apreciar la evolución de los principales parámetros en el fraccionamiento intermedio con el agua modelo AM₄ en paralelo.

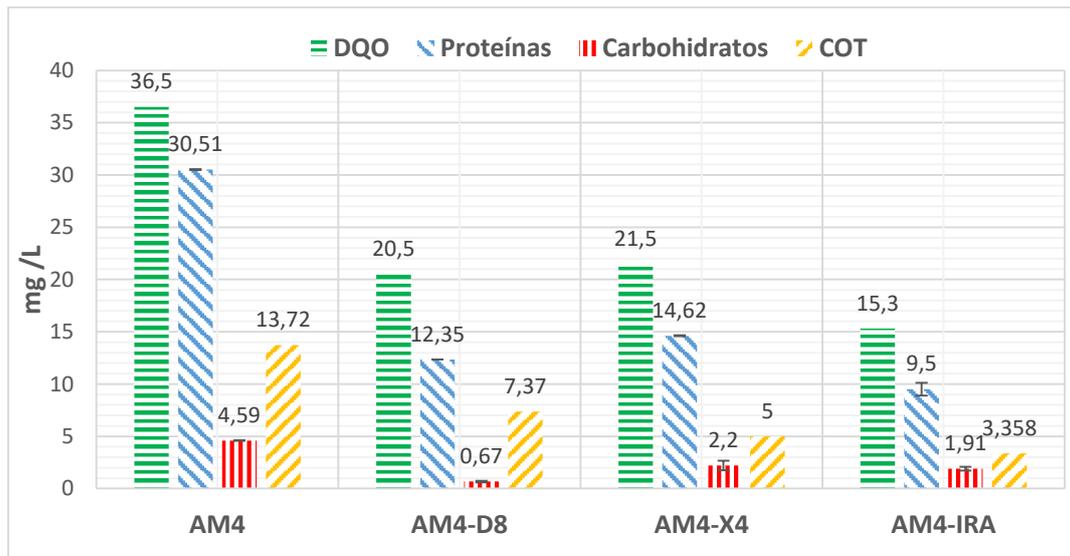


Figura 5.4 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos con agua modelo AM₄ en el fraccionamiento en paralelo.

En la tabla 5.12, se presentan los porcentajes de retención por resina de los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.12 Porcentajes de retención por resinas

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	99.01	65.35	78.22
DQO %	43.84	41.10	58.08
Proteínas %	59.52	52.08	68.86
Carbohidratos %	85.40	52.07	58.39
COT %	46.29	63.56	75.53

De la tabla 5.12 se concluye lo siguiente:

$$\text{IRA- 958} > \text{DAX - 8} > \text{XAD - 4}$$

En este caso se tienen los tres compuestos disueltos, por lo que pueden entrar en competencia durante la adsorción en las resinas. Comparando la eliminación de los principales parámetros entre este ensayo y el realizado sin competencia de otras sustancias, se observa lo siguiente:

- Para las proteínas, la resina IRA-958 y la resina DAX8 son las que más porcentaje de retención presentan, como era de esperarse.
- Para los carbohidratos y DQO, la resina DAX-8 y la resina IRA-958 son los que presentan mayor porcentaje de retención, como era de esperarse.
- Para los ácidos húmicos se mantiene la tendencia de eliminación, siendo la resina IRA-958 quien presenta mayor porcentaje de retención.

En resumen, de los 4 fraccionamientos realizados se ha obtenido las siguientes conclusiones:

Fraccionamiento AM1: DAX – 8 > IRA – 958 > XAD – 4

Fraccionamiento AM2: DAX – 8 > IRA – 958 > XAD – 4

Fraccionamiento AM3: IRA– 958 > XAD – 4 ≥ DAX – 8

Fraccionamiento AM4: IRA– 958 > DAX – 8 > XAD – 4

Estos resultados hacen pensar que sería posible eliminar la resina XAD – 4 en el fraccionamiento en serie del agua modelo AM₄ sin tener consecuencias significativas. Para corroborar esta hipótesis, se realizó el fraccionamiento en serie de la AM₄ empleando solo dos resinas, la DAX-8 y la IRA-958.

❖ Fraccionamiento en serie con agua modelo AM4

Los resultados del ensayo se presentan en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 Caracterización de los efluentes en el fraccionamiento en serie de AM4

Parámetro	AM4	AM4-D8	AM4-D8+IRA
pH	7.31	2.34	4.31
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.03	2.00	0.88
Turbidez (NTU)	0.58	0.027	0.027
UV 254 (Abs)	0.10	0.001	0.005
DQO (mg/L)	36.50	20.50	16.10
Proteínas (mg/L)	30.51	12.35	4.09
Carbohidratos (mg/L)	4.59	0.67	0.56
COT (mg/L)	13.72	7.37	4.00
Potencial Z (mV)	-19.00	19.30	9.46

Donde:

AM4-D8 es el agua modelo AM4 que ha pasado por la resina DAX -8.

AM4-D8+IRA es el agua modelo AM4 que ha pasado por la resina DAX -8 e IRA-958.

En la figura 5.5 se puede apreciar la concentración de los principales parámetros tras el fraccionamiento del agua modelo AM₄ con la DAX-8, con la IRA-958 y operando en serie con la DAX-8 y la IRA-958.

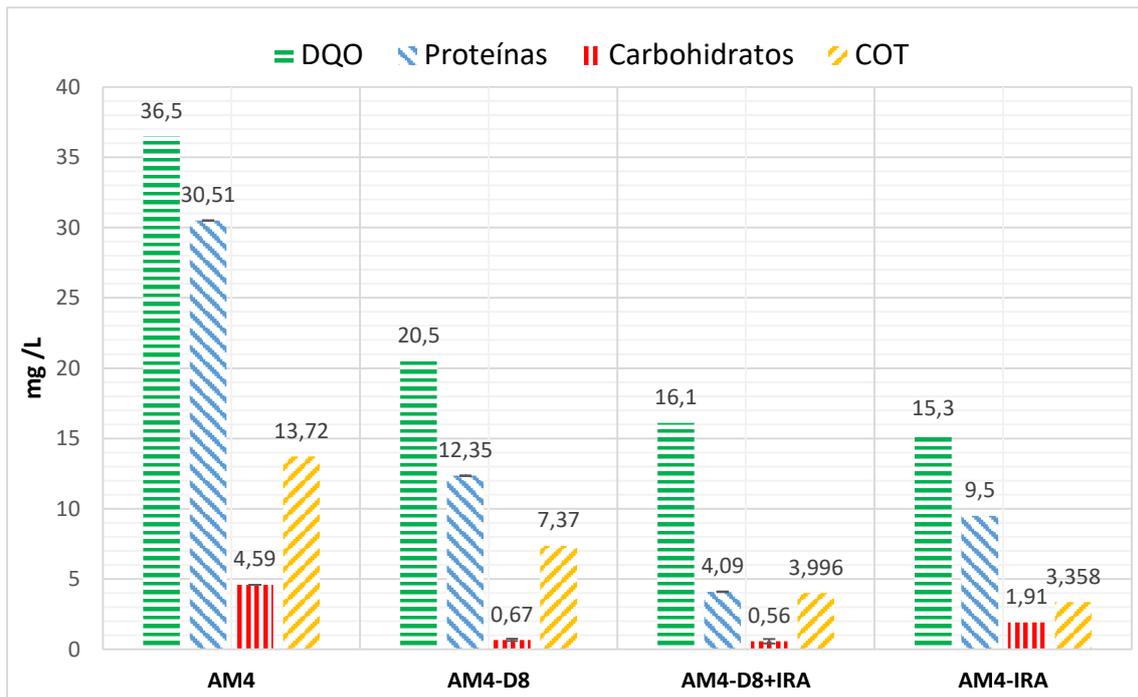


Figura 5.5 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento del agua modelo AM4.

Si bien es cierto la DQO mantiene valores similares al realizar el fraccionamiento en serie (AM4-D8+IRA) y el fraccionamiento solo con la resina IRA-958 (AM4-IRA), los parámetros (proteínas y carbohidratos) han disminuido notoriamente al realizar el fraccionamiento en serie (AM4-D8+IRA) en comparación con los fraccionamientos individuales AM-D8 y AM-IRA, con lo cual se corrobora la hipótesis de emplear solamente las resinas DAX-8 y IRA-958.

En la tabla 5.14, se presentan los porcentajes de retención por resina de los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.14 Porcentajes de retención por resinas en fraccionamiento en serie

Parámetro	DAX- 8	IRA-958
UV 254 %	99.01	0
DQO %	43.84	21.46
Proteínas %	59.52	66.88
Carbohidratos %	85.40	16.42
COT %	46.29	45.78

Los rendimientos negativos no son posibles y en la Tabla 5.14 éstos se han indicado como un cero en negrita. Estos valores negativos pueden deberse a errores experimentales o analíticos.

5.4.2. Fraccionamiento en serie del Efluente Secundario 1 (M1)

La tabla 5.15 muestra los resultados del fraccionamiento de la muestra M1-045µm, donde se empleó una configuración en serie de las resinas, según lo descrito en el apartado 4.5.6.

Tabla 5.15 Caracterización de los efluentes obtenidos en el fraccionamiento en serie de M1-0.45µm.

Parámetro	M1-0.45µm	M1-D8	M1-D8+X4	M1-D8+X4+IRA
pH	7.54	2.13	2.08	4.36
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	1.90	5.75	5.86	3.21
Turbidez (NTU)	0.02	1.14	1.01	0.03
UV 254 (Abs)	0.20	0.07	0.04	0.02
DQO (mg/L)	30.80	19.85	18.15	13.65
Proteínas (mg/L)	17.15	7.44	3.73	1.47
Carbohidratos (mg/L)	6.71	6.33	4.45	1.23
COT (mg/L)	9.26	7.63	7.50	4.98
Potencial Z (mV)	-6.50	-6.86	-4.14	-1.56

Donde:

M1-D8 es la M1-0.45µm que ha pasado por la resina DAX -8.

M1-D8+X4 es la M1-0.45µm que ha pasado primero por la resina DAX-8 y posteriormente por la XAD-4.

M1-D8+X4+IRA es la M1-0.45µm que ha pasado primero por la resina DAX-8, luego por la XAD-4 y finalmente por la IRA-958.

En la figura 5.6 se puede apreciar la evolución de los principales parámetros en el fraccionamiento inicial.

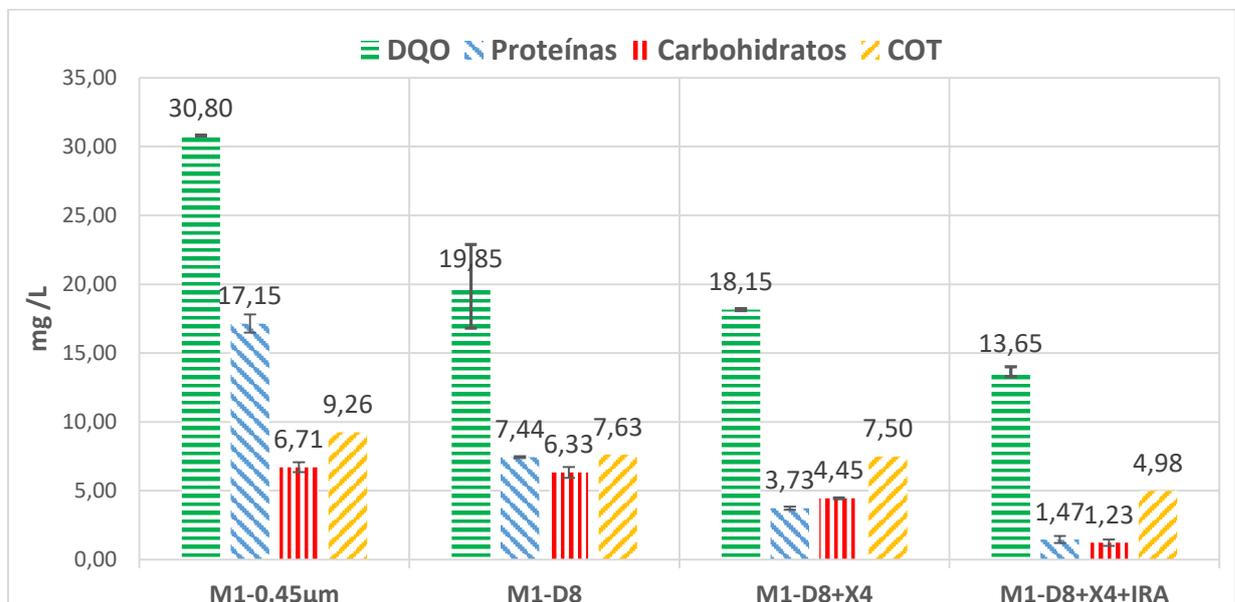


Figura 5.6 Evolución de los principales parámetros en el fraccionamiento inicial

Comparando las características del efluente M1-0.45µm con las características del M1-D8, M1-D8+X4 y M1-D8+X4+IRA se puede apreciar que hay una disminución de la DQO, carbohidratos, proteínas y UV-254. De igual forma, se observa que las concentraciones de los parámetros DQO, proteínas y COT han disminuido considerablemente en los efluentes M1-D8 y M1-D8+X4+IRA,

lo cual se corrobora nuevamente la hipótesis planteada de poder omitir el uso de la resina XAD-4 en la etapa de fraccionamiento.

De igual forma, podemos apreciar en la figura 5.2, la contribución de la materia orgánica disuelta “DOM”, la cual parte de la concentración de DQO del agua que ingresa a la primera resina (DQO del UF_M1-0.45µm). Esta materia orgánica disuelta ha sido dividida en 4 fracciones [49]:

- ❖ Hidrofóbico fuerte (FHo), calculado por $M1-0.45\mu m - M1-D8$
- ❖ Hidrofóbico débil (DHo), calculado por $M1-D8 - M1-D8+X4$
- ❖ Hidrofílico cargado (CHi), calculado por $M1-D8+X4 - M1-D8+X4+IRA$
- ❖ Hidrofílico neutro y otros (NHi), representado por $M1-D8+X4+IRA$.

Las contribuciones han sido calculadas en porcentaje de “DQO” eliminado por las resinas con respecto de la DQO correspondiente a la materia orgánica disuelta “DOM” del M1-0.45 µm. [49]

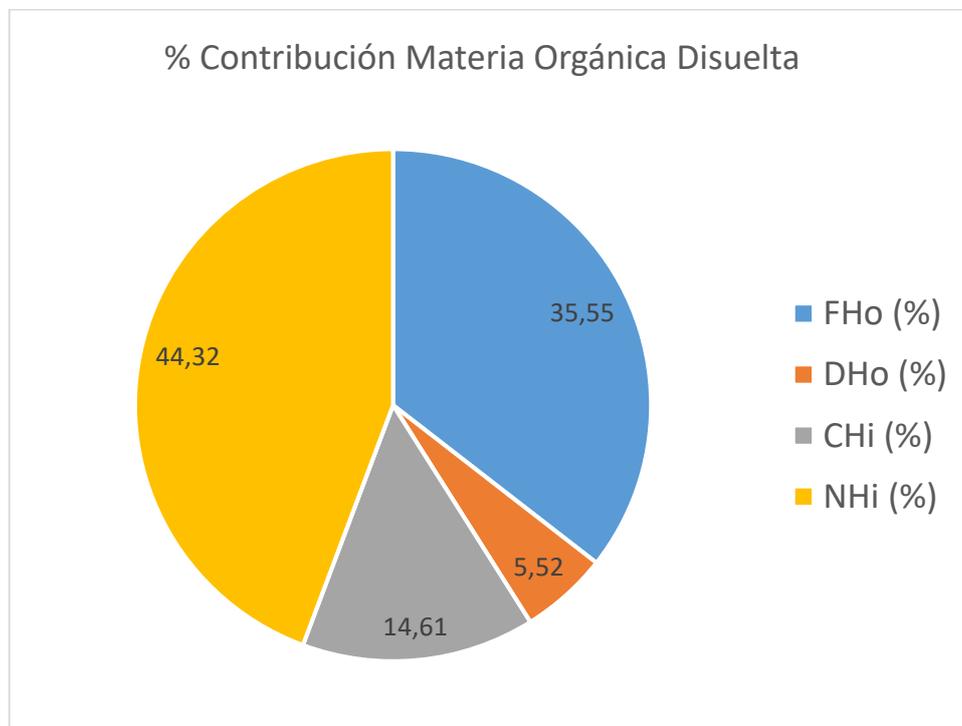


Figura 5.7 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionamiento de la M1-0.45µm.

En la figura 5.2 se observa que la mayor contribución de materia orgánica disuelta es la aportada por las sustancias hidrofílicas neutras con un 44%, lo cual concuerda con el porcentaje de contribución obtenido por Tang et al. [61], quien obtuvo un porcentaje de contribución por los mismos componentes del 42.0 – 48.9 % del total de la materia orgánica disuelta.

Para poder obtener el porcentaje de retención individual de cada resina empleada en el fraccionamiento, ha sido calculado por la diferencia de la concentración al ingreso y salida de cada una de estas; en la tabla 5.16 se presentan los porcentajes de retención por resina de los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.16 Porcentajes de retención por resinas

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	63.55	51.35	41.67
DQO %	35.55	8.56	24.79
Proteínas %	56.61	49.87	60.59
Carbohidratos %	5.71	29.70	72.36
COT %	17.58	1.73	33.57

Se puede apreciar que la resina DAX-8 es la resina que más porcentaje de retención tiene respecto a los parámetros UV254, DQO y proteínas. Por su parte, la resina IRA 958 presenta mayor porcentaje de retención respecto a los carbohidratos y COT. La resina XAD-4 es la que menos porcentaje de retención tiene en relación con las otras resinas, tal y como cabía esperar por los resultados obtenidos con las aguas modelo.

5.4.3. Fraccionamiento en serie del Efluente Secundario 2 (M2)

Para evaluar la influencia de utilizar dos o tres resinas en el fraccionamiento de un agua real, se han realizado dos fraccionamientos en serie, uno empleando tres resinas en configuración en serie y el otro empleando dos resinas en configuración en serie, según lo descrito en el apartado 4.5.7.

❖ Fraccionamiento en serie de M2 con 3 resinas

La tabla 5.17 muestra los resultados del fraccionamiento.

Tabla 5.17 Caracterización del fraccionamiento en serie de M2-0.45µm con 3 resinas

Parámetro	M2-0.45µm	M2-D8	M2-D8+X4	M2-D8+X4+IRA
pH	8.07	2.33	2.16	4.07
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	3.96	5.84	6.92	5.12
Turbidez (NTU)	0.05	0.04	0.04	0.04
UV 254 (Abs)	0.12	0.06	0.04	0.02
DQO (mg/L)	17.90	14.70	11.50	9.00
Proteínas (mg/L)	7.15	4.81	3.43	2.64
Carbohidratos (mg/L)	4.25	3.87	3.51	2.11
COT (mg/L)	7.55	5.23	4.06	3.22
Potencial Z (mV)	-9.38	-8.41	7.35	4.69

Donde:

M2-0.45µm es el efluente M2 que ha pasado a través de un filtro de 5 y 0.45 µm.

M2-D8 es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX-8.

M2-X4 es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX-8 y XAD-4.

M2-IRA es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX-8, XAD-4 e IRA-958.

En la figura 5.8 se puede apreciar la concentración de los principales parámetros medidos en el fraccionamiento en serie con 3 resinas

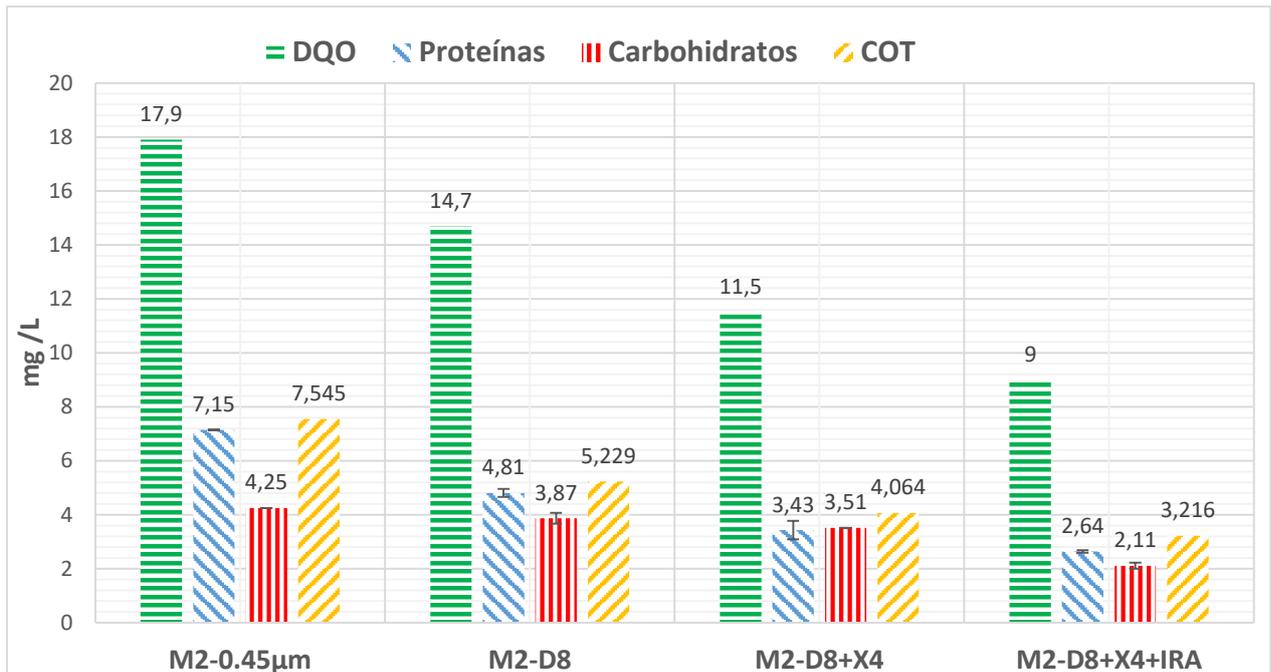


Figura 5.8 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento en serie de la M2-0.45µm con 3 resinas.

En la figura 5.9, podemos observar la contribución de la DOM. Estas contribuciones han sido calculadas de acuerdo a lo descrito en el apartado 5.4.2.

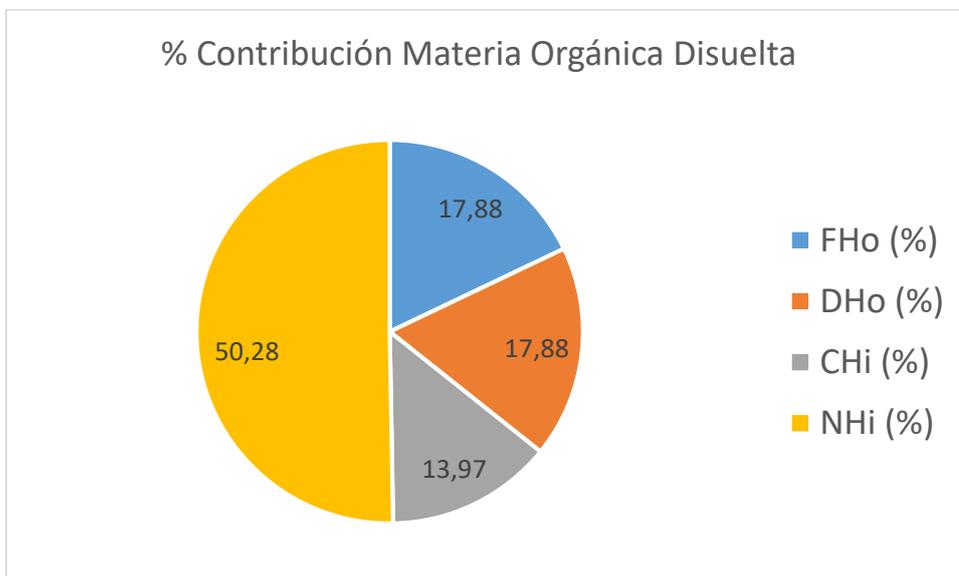


Figura 5.9 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionado

Donde:

- Hidrofóbico fuerte (FHo), calculado por M2-0.45µm – M2-D8
- Hidrofóbico débil (DHo), calculado por M2-D8 – M2-D8+X4
- Hidrofílico cargado (CHi), calculado por M2-D8+X4– M2-D8+X4+IRA
- Hidrofílico neutro y otros (NHi), representado por M2-D8+X4+IRA.

Al igual que en el fraccionamiento de la M1, se observa que la mayor contribución de materia orgánica disuelta es la aportada por las sustancias hidrofílicas neutras, obteniendo porcentajes similares; 44.32% en M1 y 50.28% en M2. El porcentaje de hidrofílicos cargados también fue similar; 14.61% en M1 y 13.97% en M2. Sin embargo, la contribución de la materia orgánica hidrofóbica fuerte e hidrofóbica débil fue muy diferente. Para la M1 el porcentaje de hidrófobos fuertes fue mucho mayor que el de los débiles (35.55% de FHo y 5.52% de DHo) y en la M2 presentaron un valor igual al 17.88%.

Al igual que en el fraccionamiento del Efluente Secundario 1, el cálculo de los porcentajes de retención de las resinas, ha sido calculado por la diferencia de concentraciones al ingreso y salida de cada resina. En la tabla 5.18, se aprecia los porcentajes de retención por resina de los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.18 Porcentajes de retención por resinas

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	50.00	29.51	65.12
DQO %	17.88	21.77	21.74
Proteínas %	32.73	28.69	23.03
Carbohidratos %	8.94	9.30	39.89
COT %	30.70	22.28	20.87

Al igual que en el fraccionamiento con el efluente secundario M1, se observa que las resinas DAX-8 presenta un alto porcentaje de retención respecto a los parámetros UV254, proteínas y COT. La resina IRA-958 a su vez, presenta mayor porcentaje de retención para los carbohidratos, siendo esto similar a los resultados obtenidos en el fraccionamiento del agua M1.

❖ Fraccionamiento en serie de M2 con 2 resinas

La tabla 5.19 muestra los resultados del fraccionamiento final con 2 resinas en serie.

Tabla 5.19 Caracterización del fraccionamiento en serie de M2-0.45µm con 2 resinas

Parámetro	M2-0.45µm	M2-D8	M2-D8+IRA
pH	8.07	2.33	4.59
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	3.96	5.84	4.90
Turbidez (NTU)	0.05	0.04	0.04
UV 254 (Abs)	0.12	0.06	0.03
DQO (mg/L)	17.90	14.70	11.70
Proteínas (mg/L)	7.15	4.81	3.15
Carbohidratos (mg/L)	4.25	3.87	2.13
COT (mg/L)	7.55	5.23	3.85
Potencial Z (mV)	-9.38	-8.41	0.80

Donde:

M2-0.45µm es M2 que ha pasado a través de un filtro de 5 y 0.45 µm.

M2-D8 es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX -8.

M2-D8+IRA es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX -8 e IRA-958.

En la figura 5.10 se puede apreciar la concentración de los principales parámetros medidos en el fraccionamiento en serie de la muestra M2-0.45µm con 2 resinas

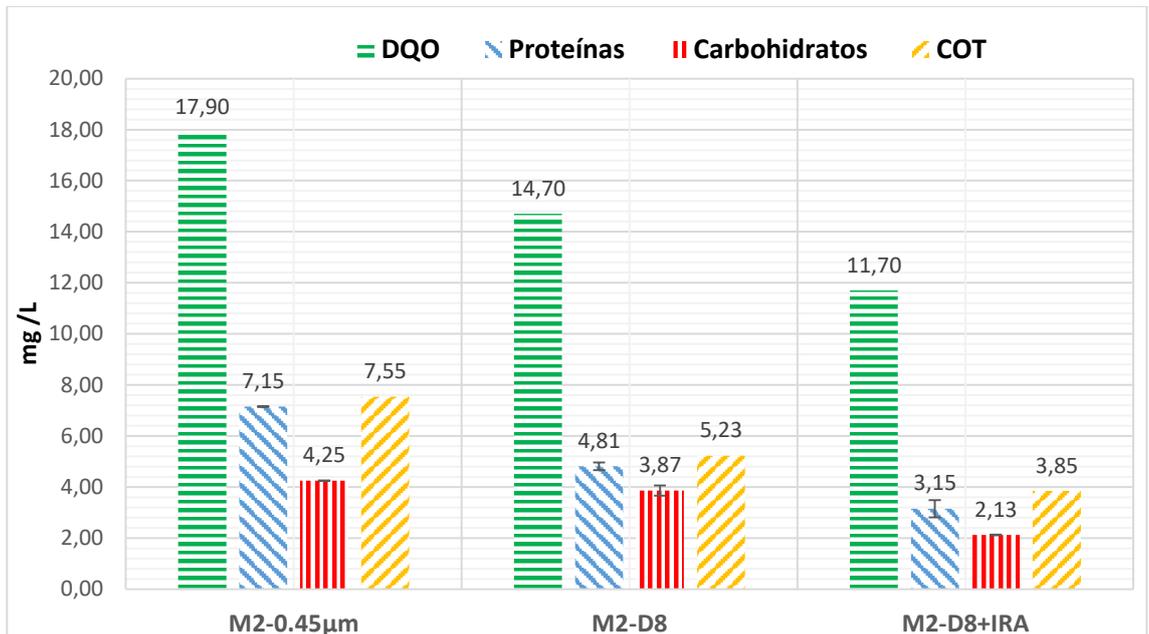


Figura 5.10 Concentración de DQO, COT, proteínas y carbohidratos en el fraccionamiento en serie de la M2-0.45µm con 2 resinas.

En la figura 5.11, podemos apreciar la contribución de la materia orgánica disuelta.

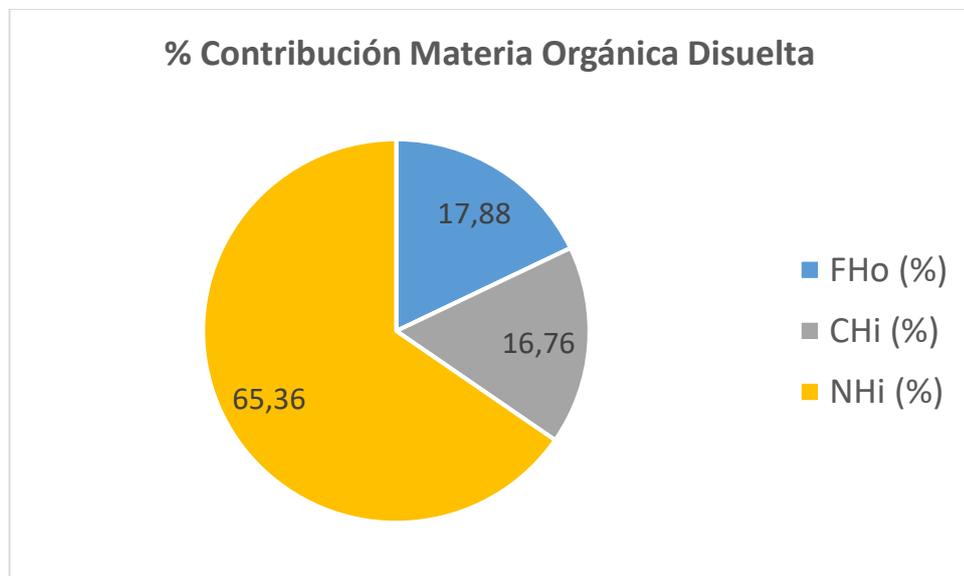


Figura 5.11 Contribución de la materia orgánica disuelta en las muestras de fraccionado

De la figura 5.11, se observa que se mantiene la misma tendencia que en el fraccionamiento de la M1 y el fraccionamiento de la M2 con 3 resinas, siendo los compuestos hidrofílicos neutros, hidrofóbicos débiles y otros quienes presentan una mayor contribución de materia orgánica disuelta.

En la tabla 5.20, se presentan los porcentajes de retención por resina de los principales parámetros estudiados.

Tabla 5.20 Porcentajes de retención por resinas

Parámetro	DAX- 8	IRA-958
UV 254 %	50.00	45.90
DQO %	17.88	20.41
Proteínas %	32.73	34.51
Carbohidratos %	8.94	44.96
COT %	30.70	26.43

En la figura 5.12 podemos observar una comparación de los fraccionados finales obtenidos con 3 y 2 resinas a partir de los principales parámetros de estos efluentes.

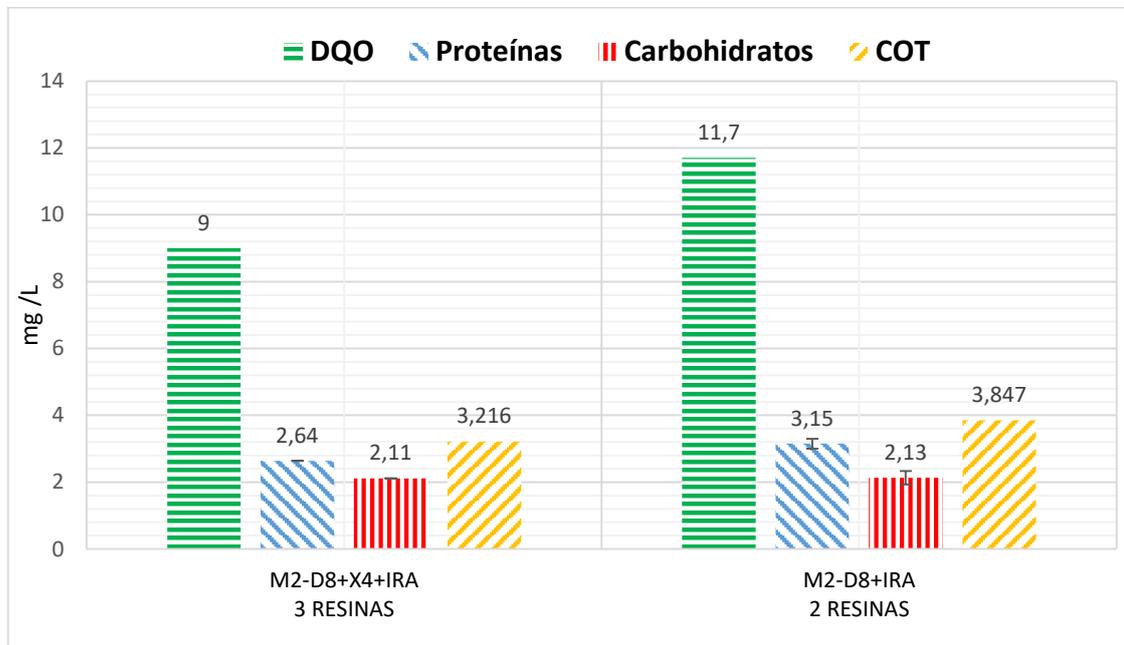


Figura 5.12 Concentración de los principales parámetros en el fraccionamiento de M2-0.45µm con 3 resinas (figura derecha) y con 2 resinas (figura izquierda).

Donde:

M2-D8+X4+IRA es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX-8, XAD-4 e IRA-958.

M2-D8+IRA es M2-0.45µm que ha pasado por la resina DAX-8 e IRA-958.

En la figura 5.12 se aprecia que las diferencias de concentraciones de DQO, proteínas, carbohidratos y COT entre ambos ensayos no son significativas. Por lo tanto, se puede eliminar la resina XAD4 y llevar a cabo el fraccionamiento de un efluente secundario real con las resinas DAX-8 e IRA-958.

5.5. PORCENTAJES DE RETENCIÓN GLOBAL DE LAS RESINAS EN TODOS LOS FRACCIONAMIENTOS

Las resinas empleadas durante el fraccionamiento (agua modelo y efluentes secundarios) han tenido diferentes porcentajes de retención, con los cuales podemos estimar un porcentaje promedio, el cual es presentado en la tabla 5.21.

Tabla 5.21 Porcentajes de retención global por resinas

Parámetro	DAX- 8	XAD-4	IRA-958
UV 254 %	76.91 ± 21.49	47.15 ± 31.88	55.39 ± 30.09
DQO %	41.74 ± 18.16	23.92 ± 16.60	34.65 ± 15.71
Proteínas %	61.54 ± 26.69	35.50 ± 19.24	51.15 ± 18.55
Carbohidratos %	40.42 ± 39.45	30.13 ± 17.47	44.80 ± 19.17
COT %	40.03 ± 17.18	35.80 ± 23.53	43.74 ± 17.56

En la figura 5.13 se representa los porcentajes de retención global de las resinas.

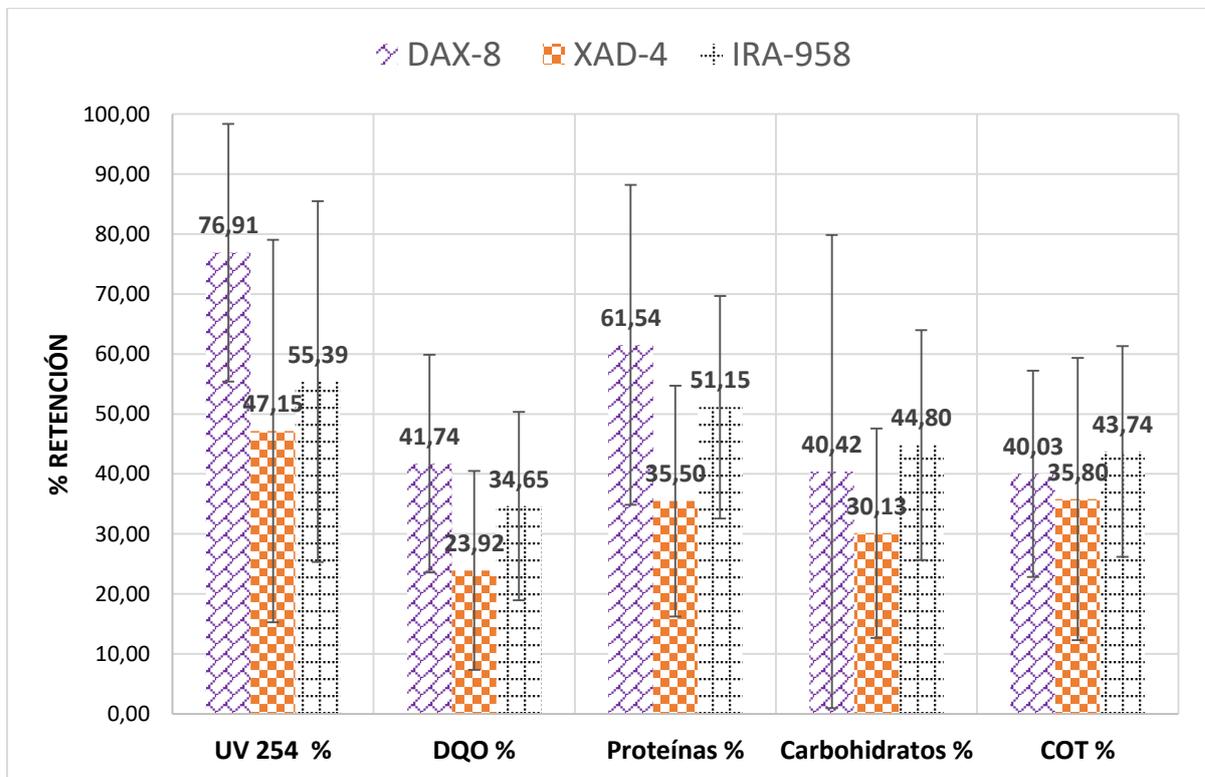


Figura 5.13 Comparación porcentaje de retención entre resinas

Los valores de retención global nos dan una pista del porcentaje de retención que han de tener las resinas en próximos fraccionamientos, mientras se use el mismo método de acondicionamiento.

5.6. DESORCIÓN DE RESINAS DE FRACCIONAMIENTO

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización la desorción de las resinas en las diferentes etapas del fraccionamiento, centrándonos en los mismos parámetros analizados en el fraccionamiento. En todas las etapas de la desorción Se empleó el mismo volumen de solución que paso por las resinas durante el fraccionamiento para conserva la concentración inicial, considerando que la desorción fue realizada con una solución 0.1 M de NaOH para las resinas no iónicas (DAX – 8 y XAD – 4) y con una solución de 0.1M NaOH / 0.1 M NaCl en el caso de la resina de intercambio aniónico fuerte (IRA – 958).

5.6.1. Desorción de las aguas modelo del fraccionamiento en paralelo

Estos resultados son presentados según el tipo de resina empleado, de igual forma se ha realizado el balance de materia correspondiente, siguiendo la relación presentada en la Ec.18

$$AM(X) = AM(X)-(Resina) + Des_AM(X)-(Resina) \quad Ec. 18$$

Ejemplo:

$$AM1 = AM1-X4 + Des_AM1-X4$$

Es importante señalar, que al haber empleado 1 litro de agua modelo en el fraccionamiento y 1 litro de solución de desorción, no hay necesidad de multiplicar el volumen empleado por las concentraciones obtenidas en la caracterización de las desorciones.

❖ Desorción de las resinas DAX-8

La tabla 5.22 muestra los resultados de la desorción de las resinas DAX-8 y su respectivo balance de materia para todos los fraccionamientos de agua modelo en paralelo.

Tabla 5.22 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina DAX-8 con las aguas modelo y balance de materia

Muestra	Volumen (L)	DQO (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
AM1	<u>1</u>	<u>18.00</u>	<u>21.79</u>	<u>N/D</u>
AM1-D8	1	5.05	0.59	N/D
Des_AM1-D8	1	9.00	35.24	N/D
AM1-D8 + Des_AM1-D8	<u>1</u>	<u>14.05</u>	<u>35.83</u>	<u>N/D</u>
AM2	<u>1</u>	<u>18.80</u>	<u>N/D</u>	<u>12.12</u>
AM2-D8	1	9.70	N/D	4.65
Des_AM2-D8	1	10.90	N/D	0.85
AM2-D8 + Des_AM2-D8	<u>1</u>	<u>20.60</u>	<u>N/D</u>	<u>5.50</u>
AM3	<u>1</u>	<u>6.40</u>	<u>N/D</u>	<u>N/D</u>
AM3-D8	1	4.30	N/D	N/D
Des_AM3-D8	1	11.70	N/D	N/D
AM3-D8 + Des_AM3-D8	<u>1</u>	<u>16.00</u>	<u>N/D</u>	<u>N/D</u>
AM4	<u>1</u>	<u>36.50</u>	<u>30.51</u>	<u>4.59</u>
AM4-D8	1	20.50	12.35	0.67
Des_AM4-D8	1	19.90	32.03	3.64

AM4-D8 + Des_AM4-D8	1	40.40	44.38	4.31
----------------------------	----------	--------------	--------------	-------------

De la tabla, se observa que no se consiguió desorber completamente los carbohidratos, lo cual puede estar relacionado con el tiempo de contacto de la resina y con el volumen de la solución 0.1 M NaOH empleada en la desorción, ya que como se explicó anteriormente se ha empleado el mismo volumen empleado en el fraccionamiento. Las proteínas por su parte, no cumplen el balance de materia, ya que al realizar la desorción la concentración de las desorciones ya es mayor que las concentraciones de las aguas modelo, esto puede ser debido a la degradación o interferencia de alguna sustancia de la resina durante la etapa de desorción.

❖ Desorción de las resinas XAD-4

La tabla 5.23 muestra los resultados de la desorción de las resinas DAX-8 y su respectivo balance de materia para todos los fraccionamientos de agua modelo en paralelo.

Tabla 5.23 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina XAD-4 con las aguas modelo y balance de materia

Muestra	Volumen (L)	DQO (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
AM1	1	18.00	21.79	N/D
AM1-X4	1	17.50	19.32	N/D
Des_AM1-X4	1	6.90	41.04	N/D
AM1-X4 + Des_AM1-X4	1	24.40	60.36	N/D
AM2	1	18.80	N/D	12.12
AM2-X4	1	13.20	N/D	7.66
Des_AM2-X4	1	11.20	N/D	2.02
AM2-X4 + Des_AM2-X4	1	24.40	N/D	9.68
AM3	1	6.40	N/D	N/D
AM3-X4	1	3.60	N/D	N/D
Des_AM3-X4	1	9.50	N/D	N/D
AM3-X4 + Des_AM3-X4	1	13.10	N/D	N/D
AM4	1	36.50	30.51	4.59
AM4-X4	1	21.50	14.62	2.20
Des_AM4-X4	1	22.30	43.42	3.53
AM4-X4 + Des_AM4-X4	1	43.80	58.04	5.73

Al igual que en la desorción de las resinas DAX-8, las proteínas no cumplen el balance de materia, ya que, al realizar la desorción, la concentración de las desorciones ya es mayor que las concentraciones de las aguas modelo. En cuanto al DQO, el balance de materia tampoco se cumple, ya que se sobrepasa el valor inicial de las aguas modelo.

❖ Desorción de las resinas IRA-958

La tabla 5.24 muestra los resultados de la desorción de las resinas IRA-958 y su respectivo balance de materia para todos los fraccionamientos de agua modelo en paralelo.

Tabla 5.24 Caracterización de la desorción del fraccionamiento con resina IRA-958 con las aguas modelo y balance de materia

Muestra	Volumen (L)	DQO (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
AM1	<u>1</u>	18.00	21.79	N/D
AM1-IRA	1	9.40	10.24	N/D
Des_AM1-IRA	1	44.00	37.57	N/D
AM1-IRA + Des_AM1-IRA	<u>1</u>	<u>53.40</u>	<u>47.81</u>	N/D
AM2	<u>1</u>	18.80	N/D	12.12
AM2-IRA	1	13.20	N/D	7.66
Des_AM2-IRA	1	59.00	N/D	0.81
AM2-IRA + Des_AM2-IRA	1	<u>72.20</u>	<u>N/D</u>	<u>8.47</u>
AM3	<u>1</u>	6.40	N/D	N/D
AM3-IRA	1	3.00	N/D	N/D
Des_AM3-IRA	1	37.00	N/D	N/D
AM3-IRA + Des_AM3-IRA	<u>1</u>	<u>40.00</u>	<u>N/D</u>	<u>N/D</u>
AM4	<u>1</u>	36.50	30.51	4.59
AM4-IRA	1	15.30	9.50	1.91
Des_AM4-IRA	1	56.00	39.26	2.62
AM4-IRA + Des_AM4-IRA	<u>1</u>	<u>71.30</u>	<u>48.76</u>	4.53

Al igual que con la resina DAX-8, los carbohidratos no han logrado recuperarse del todo en la desorción; por su parte la concentración de las proteínas y DQO presentes en las desorciones, superan la concentración del agua modelo inicial, por lo cual ya no se cumple el balance de materia, siendo esto similar a los resultados obtenidos en la desorción de la resina DAX-8 y XAD4.

5.6.2. Desorción de las aguas modelo del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4

Se presentan los resultados de la desorción del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4 en la tabla 5.25. La ecuación de balance de materia para este caso se presenta en la Ec.19.

$$AM4 = AM4-D8+IRA + Des_AM4-D8+ Des_AM4-D8+IRA \quad Ec. 19$$

Tabla 5.25 Caracterización de la desorción del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4

Muestra	Volumen (L)	DQO (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
AM4	<u>2</u>	36.50	30.51	4.59
Des_AM4-D8	2	19.90	32.03	3.64
Des_AM4-D8+IRA	1	16.00	40.68	0.33
AM4-D8+IRA	1	16.10	4.09	0.56

A diferencia del fraccionamiento en paralelo de las aguas modelo, donde empleamos 1 litro de estas y por ende el balance de materia era la suma de las concentraciones obtenidas, para el balance de materia de las resinas en serie, se ha considerado el volumen que ha pasado por las resinas, empleándose 2 litros de Agua Modelo AM4 en el fraccionamiento y 2 litros de NaOH (0.1M) en la desorción de la resina. El balance de materia es presentado en miligramos en la tabla 5.26.

Tabla 5.26 Balance de materia de la desorción del fraccionamiento en serie del agua modelo AM4

Muestra	Volumen (L)	DQO (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
AM4	2	36.50	30.51	4.59
Des_AM4-D8	2	19.90	32.03	3.64
Des_AM4-D8+IRA	1	16.00	40.68	0.33
AM4-D8+IRA	1	16.10	4.09	0.56
AM4-D8+IRA + Des_AM4-D8 + Des_AM4-D8+IRA		<u>52.00</u>	<u>76.80</u>	<u>4.53</u>

Se mantiene el mismo comportamiento que se observó en las desorciones de las aguas modelo en paralelo, obteniéndose mayor concentración de DQO y proteínas y una desorción incompleta de los carbohidratos presentes en la resina.

Por estos resultados, no se realizó la desorción en los fraccionamientos con el efluente secundario 1 (M1) y con el efluente secundario 2 (M2).

5.7. ULTRAFILTRACIÓN

Los efluentes de las diversas fases de fraccionamiento, así como las muestras M1 y M2 filtradas a 5 y 0.45 μm fueron sometidos a una etapa de ultrafiltración. Todos los efluentes fueron acondicionados a un pH neutro y ultrafiltrados según lo descrito en el apartado 4.5.7.

5.7.1. Caracterización de los permeados

Los diversos permeados obtenidos de los procesos de ultrafiltración, fueron caracterizados siguiendo los métodos analíticos empleados a lo largo del presente documento.

❖ Caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM1

La tabla 5.27 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM1.

Tabla 5.27 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM1

Parámetro	UF_AM1	UF_AM1-D8	UF_AM1-X4	UF_AM1-IRA
pH	6.95	6.74	7.015	6.71
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.02	1.60	1.16	0.39
Turbidez (NTU)	0.73	0.73	0.40	0.67
UV 254 (Abs)	0.005	0.004	0.004	0.005
DQO (mg/L)	2.40	4.20	1.60	4.60
Proteínas (mg/L)	N/D	N/D	N/D	N/D
COT (mg/L)	1.20	1.45	1.05	1.61
Potencial Z (mV)	-19.10	-4.74	-9.03	-8.53

La ultrafiltración del agua modelo AM1 y los fraccionados del mismo, han eliminado por completo las proteínas presentes en las mismas. De igual forma la concentración de DQO ha disminuido considerablemente respecto a los valores iniciales (ver tabla 5.1).

❖ **Caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM2**

La tabla 5.28 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM2.

Tabla 5.28 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM2

Parámetro	UF_AM2	UF_AM2-D8	UF_AM2-X4	UF_AM2-IRA
pH	6.66	6.57	7.12	7.12
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.02	1.00	1.02	0.14
Turbidez (NTU)	0.04	0.03	0.03	0.04
UV 254 (Abs)	0.005	0.022	0.005	0.000
DQO (mg/L)	3.90	4.20	5.70	3.90
Carbohidratos (mg/L)	0.05	0.26	1.21	1.86
COT (mg/L)	1.37	2.10	1.97	1.57
Potencial Z (mV)	-18.10	-9.83	-6.56	-6.14

Los carbohidratos han sido eliminados en gran medida en por la ultrafiltración, siendo la muestra UF_AM2-IRA la que presenta menor porcentaje de eliminación (11%).

❖ **Caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM3**

La tabla 5.29 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM3.

Tabla 5.29 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM3

Parámetro	UF_AM3	UF_AM3-D8	UF_AM3-X4	UF_AM3-IRA
pH	6.91	6.97	6.99	6.70
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.04	0.37	0.80	0.24
Turbidez (NTU)	0.03	0.04	0.04	0.03
UV 254 (Abs)	0.024	0.002	0.006	0.001
DQO (mg/L)	2.50	1.00	2.20	3.80
COT (mg/L)	0.94	0.39	0.81	1.47
Potencial Z (mV)	-13.30	-6.82	-11.10	-9.80

El parámetro UV254 ha disminuido considerablemente en relación del valor obtenido en las mediciones iniciales, lo cual significa que ha habido una disminución en la concentración de ácidos húmicos.

❖ **Caracterización de los permeados del fraccionamiento del agua modelo AM4**

La tabla 5.30 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento intermedio con agua modelo AM4, en la configuración en paralelo y en serie.

Tabla 5.30 Caracterización del permeado del fraccionamiento del agua modelo AM4

Parámetro	UF_AM4	UF_AM4-D8	UF_AM4-X4	UF_AM4-IRA	UF_AM4-D8+IRA
pH	7.19	6.98	7.07	6.57	7.75
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.04	0.66	0.74	0.13	1.02
Turbidez (NTU)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
UV 254 (Abs)	0.018	0.005	0.005	0.002	0.002
DQO (mg/L)	6.80	13.30	7.90	7.60	12.80
Proteínas (mg/L)	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Carbohidratos (mg/L)	0.53	1.24	0.94	0.61	1.02
COT (mg/L)	2.09	3.93	2.00	2.97	4.30
Potencial Z (mV)	-21.20	-11.30	-6.39	-12.20	-12.60

Comparando los resultados de las ultrafiltraciones, se observa que se ha eliminado por completo las proteínas al igual que en la ultrafiltración del agua modelo AM1. Los carbohidratos, por lo contrario, han reflejado un comportamiento inverso que el visto en la ultrafiltración del agua modelo AM2, siendo la muestra UF_AM4-D8 la quien presenta mayor concentración de carbohidratos y por el contrario la muestra UF_AM4-IRA es la que presenta menos concentración de carbohidratos, esto posiblemente se deba a la interacción existente entre los diversos componentes del agua modelo AM4.

❖ **Caracterización de los permeados del fraccionamiento del efluente secundario 1 (M1)**

La tabla 5.31 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento del efluente secundario 1. En conjunto también se representa los resultados de los permeados de la ultrafiltración del efluente secundario 1 (M1), la filtración a 5 µm (M1-5µM) y 0.45 µm (M1-0.45µm).

Tabla 5.31 Caracterización del permeado del fraccionamiento del efluente secundario 1 (M1)

Parámetro	UF_M1	UF_M1-5µm	UF_M1-0.45µm	UF_M1-D8	UF_M1-D8+X4	UF_M1-D8+X4+IRA
pH	8.14	8.35	8.40	7.01	6.98	6.78
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	1.91	1.84	1.90	3.11	2.98	3.34
Turbidez (NTU)	0.42	0.95	0.5	0.04	0.02	0.03
UV 254 (Abs)	0.176	0.155	0.166	0.058	0.014	0.005
DQO (mg/L)	19.95	19.00	19.00	22.20	15.00	14.70
Proteínas (mg/L)	12.15	10.68	11.76	4.99	2.27	1.70
Carbohidratos (mg/L)	6.70	6.77	8.73	4.86	3.27	0.50
COT (mg/L)	7.65	7.00	7.11	7.54	5.18	4.80
Potencial Z (mV)	-4.52	-7.64	-6.43	-10.5	-6.10	-6.73

Se observa que la diferencia de concentración de UF_M1-D8+XAD4 y UF_M1-D8+XAD4+IRA (es pequeña, siendo sus parámetros muy similares (DQO, Proteínas, UV254, COT) como cabía esperar.

❖ **Caracterización de los permeados del fraccionamiento del efluente secundario 2 (M2)**

La tabla 5.22 muestra los resultados de la caracterización de los permeados del fraccionamiento final con el agua de tratamiento secundario, considerando los dos ensayos realizados, es decir el fraccionamiento con 3 resinas y el fraccionamiento con 2 resinas.

Tabla 5.32 Caracterización del permeado del fraccionamiento final

Parámetro	UF_M2	UF_M2-5µm	UF_M2-0.45µm	UF_M2-D8	UF_M2-D8+X4	UF_M2-D8+X4+IRA	UF_M2-D8+IRA
pH	8.12	8.18	8.25	7.00	7.07	6.64	6.55
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	3.90	3.90	3.95	4.65	4.85	5.85	4.62
Turbidez (NTU)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
UV 254 (Abs)	0.113	0.113	0.111	0.072	0.069	0.017	0.025
DQO (mg/L)	16.20	17.70	16.20	10.30	7.40	7.40	8.50
Proteínas (mg/L)	7.17	5.94	6.14	4.36	3.71	1.98	4.07
Carbohidratos (mg/L)	3.99	4.35	3.95	3.90	3.18	3.14	3.07
COT (mg/L)	6.50	7.20	6.72	4.18	2.49	2.40	2.52
Potencial Z (mV)	-11.5	-10.6	-5.92	-6.74	-6.94	-1.95	-6.92

Se observa que la diferencia de concentración de UF_M2-D8+X4+IRA (efluente final del fraccionado con 3 resinas en serie) y UF_M2-D8+IRA (efluente final del fraccionado con 2 resinas en serie) es pequeña, siendo sus parámetros muy similares (DQO, Carbohidratos, COT). Esto

significa que al emplear una resina menos, se puede acortar el proceso de tratamiento y de igual forma emplear menos recursos para obtener un agua de calidad cercana.

5.7.2. Modelización de la densidad de flujo de permeado

La variación de la densidad de flujo respecto al tiempo para la membrana empleada en el proceso de ultrafiltración ha sido ajustada a los modelos matemáticos de Hermia, los cuales han sido descritos en el apartado 3.5.

En la tabla 5.33, presentamos los valores obtenidos de respecto a la precisión del ajuste, en función del coeficiente de regresión (R^2) y la desviación estándar poblacional (SD_P) para cada uno de los permeados obtenidos.

Tabla 5.33 Precisión del ajuste de los distintos modelos de Hermia para la membrana ALFA LAVAL GR51PP a 1.5 bar.

Muestra	Bloqueo completo de poros		Bloqueo Intermedio de Poros		Bloqueo estándar de Poros		Formación de torta	
	R^2	SD_P	R^2	SD_P	R^2	SD_P	R^2	SD_P
UF_M1	0.9231	2.6852	0.9473	2.06	0.6227	9.5743	0.9672	1.4828
UF_M2	0.9753	0.5061	0.9735	0.4983	0.6807	2.8383	0.9656	0.5419
UF_M1-5 μ m	0.9644	1.2506	0.9798	0.892	0.7113	5.6631	0.9900	0.5877
UF_UF_M1-0.45 μ m	0.9454	1.252	0.958	1.0465	0.7564	9.5023	0.9543	0.9047
UF_M1-D8	0.9025	5.5737	0.9108	5.8338	0.3535	31.85	0.8996	4.9767
UF_M1-D8+X4	0.4448	1.1894	0.4173	1.1893	0.0363	4.4439	0.6164	1.2888
UF_M1-D8+X4+IRA	0.9663	1.4792	0.9745	1.2423	0.5787	12.55	0.9789	1.0754
UF_AM1	***	***	***	***	***	***	***	***
UF_AM1-D8	0.9807	0.6634	0.9836	0.5766	0.7014	4.0312	0.9791	0.6104
UF_AM1-X4	0.9168	0.7667	0.8994	0.8147	0.3521	4.7288	0.8767	0.8654
UF_AM1-IRA	0.9346	1.4719	0.911	1.612	0.6821	3.9929	0.9328	1.0311
UF_AM2	0.9494	0.683	0.9444	0.687	0.2501	4.3776	0.9382	0.6989
UF_AM2-D8	0.9312	1.0949	0.9342	1.0398	0.8576	2.2968	0.9397	0.9585
UF_AM2-X4	0.9852	1.0783	0.9861	0.9743	0.8548	16.53	0.9664	1.3916
UF_AM2-IRA	0.9823	0.8773	0.8988	1.96	0.4014	22.3059	0.9597	0.9254
UF_AM3	0.9877	0.3628	0.984	0.4049	0.274	5.7839	0.9777	0.4593
UF_AM3-D8	0.9855	0.6004	0.9794	0.6695	0.451	18.7911	0.9673	0.8027
UF_AM3-X4	0.9393	1.0639	0.9477	0.9716	0.3798	27.4696	0.9568	0.8687
UF_AM3-IRA	0.1109	1.1132	0.0081	1.119	0.01567	54.0579	0.2682	1.3176
UF_AM4	0.9853	0.7605	0.9854	0.7074	0.692	5.3923	0.9773	0.8263
UF_AM4-D8	0.8099	1.1572	0.7846	1.2103	0.5265	3.3825	0.7505	1.2755
UF_AM4-X4	0.9754	0.6432	0.9755	0.6043	0.6018	4.2176	0.9693	0.6356
UF_AM4-IRA	0.9678	0.9413	0.9658	0.913	0.6444	4.885	0.9552	0.9838
UF_AM4-D8+IRA	0.9799	0.9735	0.9749	1.099	0.6445	6.5011	0.9608	1.1881
UF_M2-5 μ m	0.9782	0.6058	0.9756	0.6	0.5923	4.2904	0.9671	0.9996
UF_M2-0.45 μ m	0.9783	0.537	0.9793	0.4945	0.6500	3.2868	0.9742	0.517
UF_M2-D8	0.9597	0.9544	0.9568	0.9347	0.6837	4.0081	0.9449	0.9993
UF_M2-D8+X4	0.9852	0.4705	0.9801	0.5054	0.7099	3.2532	0.9688	0.6138
UF_M2-D8+X4+IRA	0.9499	0.5695	0.9326	0.6428	0.6515	2.67	0.9056	0.7358
UF_M2-D8+IRA	0.9465	0.5434	0.9345	0.5854	0.5849	2.7639	0.9164	0.6442

Los resultados en (*) indican que ninguno de los modelos de Hermia se ajustó al flujo experimental obtenido en la ultrafiltración. En el caso de la muestra UF_AM1, esto se debe a que el flux ha ido oscilando en el tiempo, aumentando en tramos en vez de disminuir.

De igual forma, a manera de ejemplo, en la figura 5.14, se muestra el ajuste del modelo de Hermia de bloqueo completo de poros, en función de los resultados obtenidos en la ultrafiltración del M2-D8+IRA

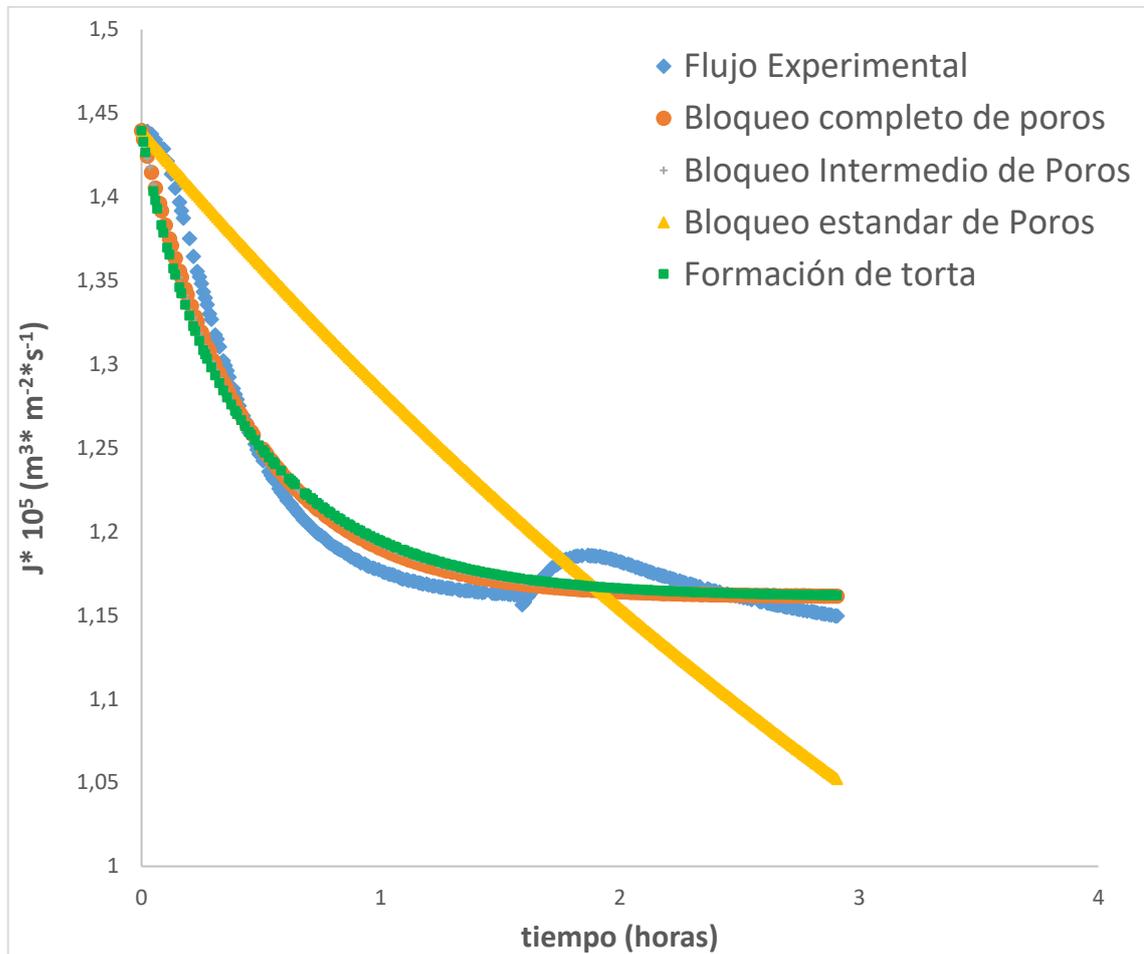


Figura 5.14 Ajuste de los distintos modelos de Hermia considerados para UF_EfOM11

Los resultados remarcados en negrita en la tabla 5.33, reflejan los coeficientes de regresión que mejor se ajustaron a los ensayos experimentales, siendo el ensuciamiento por bloqueo completo de poro el que obtuvo mayor número de ajuste (16 de 29 ensayos), seguido por la formación de torta (7 de 29 ensayos) y por ultimo bloqueo intermedio de poros (6 de 29 ensayos). Los coeficientes de regresión obtenidos por el bloqueo estándar de poros no se ajustaron correctamente a los datos experimentales, esto puede ser debido a que el tamaño de la materia orgánica puede ser igual o mayor que el tamaño de poro de la membrana (50KDa) [27].

Sin embargo, el modelo de ensuciamiento por bloqueo completo de poros presenta valores de regresión y desviación muy cercanos al modelo de ensuciamiento por formación de torta y ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros en los casos donde estos han presentado mejores coeficientes de regresión. Por lo cual, el modelo de ensuciamiento por bloqueo completo de poros es el ensuciamiento predominante en los ensayos de ultrafiltración realizados. Es importante mencionar que por lo general ningún modelo es susceptible de explicar la evolución de flujo con el tiempo, por lo cual es necesario apelar a una combinación de estos modelos [62].

5.7.3. Modelización de los parámetros de permeado por mínimos cuadrados parciales

Los datos obtenidos de la caracterización de los efluentes del fraccionamiento y de los permeados de todas los fraccionamientos realizados, en conjunto con los datos experimentales del proceso de ultrafiltración (flujo inicial y flujo final) y la constante de Hermia que mejor se ha ajustado a los ensayos realizados (modelo de bloqueo completo de poros), son presentados en la tabla 5.44 y 5.45, valores con los cuales se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados parciales, empleando el software “Statgraphics Centurion”.

Tabla 5.34 Valores de entrada para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.

Muestra	DQO mg/L	PROTEINAS mg/L	CARBOHIDRATOS mg/L	COT mg/L	J ₀ L/m ² .h
UF_M1	32.900	20.503	7.037	9.221	87.900
UF_M2	21.500	10.580	4.320	7.993	57.300
UF_M1-5µm	25.750	16.730	7.033	9.177	76.500
UF_UF_M1-0.45µm	30.800	17.146	6.713	9.257	69.600
UF_M1-D8	19.850	7.440	6.330	7.630	163.500
UF_M1-D8+X4	18.150	3.730	4.450	7.498	53.400
UF_M1-D8+X4+IRA	13.650	1.470	1.230	4.981	103.500
UF_AM1-D8	5.050	0.590	0.000	2.425	65.700
UF_AM1-X4	17.500	19.320	0.000	2.558	68.100
UF_AM1-IRA	9.400	10.240	0.000	3.080	82.500
UF_AM2	18.800	0.000	12.120	6.250	64.500
UF_AM2-D8	9.700	0.000	4.650	2.890	84.300
UF_AM2-X4	14.000	0.000	8.550	4.110	85.500
UF_AM2-IRA	13.200	0.000	7.660	3.740	93.000
UF_AM3	6.400	0.000	0.000	2.140	81.840
UF_AM3-D8	4.300	0.000	0.000	1.524	92.250
UF_AM3-X4	3.600	0.000	0.000	1.456	105.300
UF_AM3-IRA	3.000	0.000	0.000	0.973	98.925
UF_AM4	36.500	30.510	4.590	13.720	85.500
UF_AM4-D8	20.500	12.350	0.670	7.370	71.100
UF_AM4-X4	21.500	14.620	2.200	5.000	63.900
UF_AM4-IRA	15.300	9.500	1.910	3.360	78.000
UF_AM4-D8+IRA	16.100	4.090	0.560	3.996	96.600
UF_M2-5µm	19.800	7.550	3.980	7.680	66.240
UF_M2-0.45µm	17.900	7.150	4.250	7.545	55.761
UF_M2-D8	14.700	4.810	3.870	5.229	71.250
UF_M2-D8+X4	11.500	3.430	3.510	4.064	61.800
UF_M2-D8+X4+IRA	9.000	2.640	2.110	3.216	46.650
UF_M2-D8+IRA	11.700	3.150	2.130	3.847	51.825

Donde J₀ es el flujo inicial del permeado a una presión transmembranal constante de 1.5 bar, bajo la cual se realizaron todos los ensayos de ultrafiltración. Este parámetro se considera como parte de los valores de entrada para la modelización ya que, al trabajar a una presión

constante, el flujo de permeado final estará condicionado por el ensuciamiento de la membrana.

Tabla 5.35 Valores de salida para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.

Muestra	J _{PSS} L/m ² .h	Cte. Hermia m ² /L	UF DQO mg/L	UF PROTEINAS mg/L	UF CARBOHIDRATOS mg/L	UF COT mg/L
UF_M1	47.204	0.022	19.950	12.150	6.700	7.652
UF_M2	44.962	0.031	16.200	7.170	3.990	6.502
UF_M1-5µm	49.884	0.021	19.000	10.680	6.770	6.995
UF_UF_M1- 0.45µm	48.711	0.019	19.000	11.760	8.730	7.110
UF_M1-D8	56.439	0.094	22.200	4.990	4.860	7.541
UF_M1-D8+X4	44.503	0.209	15.000	2.270	3.270	5.180
UF_M1- D8+X4+IRA	69.940	0.036	14.700	1.700	0.500	4.793
UF_AM1-D8	47.399	0.041	4.200	0.000	0.000	1.451
UF_AM1-X4	55.552	0.061	1.600	0.000	0.000	1.046
UF_AM1-IRA	65.490	0.036	4.600	0.000	0.000	1.609
UF_AM2	52.771	0.093	3.900	0.000	0.050	1.374
UF_AM2-D8	68.431	0.017	4.200	0.000	0.260	2.095
UF_AM2-X4	51.445	0.018	5.700	0.000	1.210	1.973
UF_AM2-IRA	68.385	0.075	3.900	0.000	1.860	1.574
UF_AM3	67.087	0.089	2.500	0.000	0.000	0.940
UF_AM3-D8	69.161	0.047	1.000	0.000	0.000	0.390
UF_AM3-X4	78.381	0.074	2.200	0.000	0.000	0.810
UF_AM3-IRA	89.588	0.186	3.800	0.000	0.000	1.470
UF_AM4	61.494	0.026	6.800	0.000	0.530	2.090
UF_AM4-D8	59.727	0.036	13.300	0.000	1.240	3.930
UF_AM4-X4	47.907	0.043	7.900	0.000	0.940	2.000
UF_AM4-IRA	57.856	0.030	7.600	0.000	0.610	2.970
UF_AM4- D8+IRA	69.911	0.025	12.800	0.000	1.023	4.294
UF_M2-5µm	50.217	0.039	17.700	5.940	4.350	7.200
UF_M2-0.45µm	42.133	0.032	16.200	6.140	3.950	6.720
UF_M2-D8	53.215	0.028	10.300	4.360	3.900	4.180
UF_M2-D8+X4	46.894	0.033	7.400	3.710	3.180	2.490
UF_M2- D8+X4+IRA	35.930	0.040	7.400	1.980	3.140	2.400
UF_M2-D8+IRA	41.794	0.044	8.500	4.070	3.070	2.520

En la tabla 5.36 se muestran los resultados del **p-valor** correspondientes al análisis por mínimos cuadrados parciales.

Tabla 5.36 Análisis de la varianza (ANOVA)

Parámetro del modelo	p-valor
J _{PSS}	0.0001514
CTE. HERMIA	0.069619
UF DQO	0.000749
UF PROTEINAS	0.0416542
UF CARBOHIDRATOS	0.024143
UF COT	0.002309

El análisis de la varianza (ANOVA) revela que todos los parámetros son representativos para la correlación realizada, a excepción del p-valor de la constante de Hermia, el cual es cercano al 7%.

La correlación realizada, nos permitió obtener los siguientes coeficientes de regresión:

Tabla 5.37 Coeficientes No Estandarizados

	HERMIA	JPSS	UF_DQO	UF_PROT	UF_CARBO	UF_COT
Constante	0.02781	37.18600	-2.70687	-0.60280	0.03531	-0.70158
DQO	0.00447	0.75334	0.13772	0.07091	0.03410	0.05280
Proteínas	-0.00491	-0.39201	-0.37350	-0.00827	-0.02720	-0.12757
Carbohidratos	-0.00386	-1.23333	-0.45885	0.17147	0.14027	-0.12062
COT	-0.00119	-1.79179	2.18144	0.50748	0.38377	0.74438
J₀	0.00006	0.29461	0.03620	-0.01437	-0.00887	0.00931

5.7.4. Modelización de los parámetros de permeado por redes neuronales

Los valores de entrada y salida empleados en la modelización por mínimos cuadrados parciales, fueron normalizados y posteriormente ingresados al software “MATLAB”, donde se ha realizado una modelización por redes neuronales. En las tablas 5.38 y 5.39 presentamos los valores de entrada y salida normalizados respectivamente.

FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DE EFLUENTES SECUNDARIOS DE AGUA RESIDUAL URBANA Y SU INFLUENCIA EN EL ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Tabla 5.38 Valores normalizados de entrada para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.

Muestra	DQO	PROTEINAS	CARBOHIDRATOS	COT	J₀
UF_M1	0.901	0.672	0.581	0.672	0.538
UF_M2	0.589	0.347	0.356	0.583	0.350
UF_M1-5µm	0.705	0.548	0.580	0.669	0.468
UF_UF_M1-0.45µm	0.844	0.562	0.554	0.675	0.426
UF_M1-D8	0.544	0.244	0.522	0.556	1.000
UF_M1-D8+X4	0.497	0.122	0.367	0.547	0.327
UF_M1-D8+X4+IRA	0.374	0.048	0.101	0.363	0.633
UF_AM1-D8	0.138	0.019	0.000	0.177	0.402
UF_AM1-X4	0.479	0.633	0.000	0.186	0.417
UF_AM1-IRA	0.258	0.336	0.000	0.224	0.505
UF_AM2	0.515	0.000	1.000	0.456	0.394
UF_AM2-D8	0.266	0.000	0.384	0.211	0.516
UF_AM2-X4	0.384	0.000	0.705	0.300	0.523
UF_AM2-IRA	0.362	0.000	0.632	0.273	0.569
UF_AM3	0.175	0.000	0.000	0.156	0.501
UF_AM3-D8	0.118	0.000	0.000	0.111	0.564
UF_AM3-X4	0.099	0.000	0.000	0.106	0.644
UF_AM3-IRA	0.082	0.000	0.000	0.071	0.605
UF_AM4	1.000	1.000	0.379	1.000	0.523
UF_AM4-D8	0.562	0.405	0.055	0.537	0.435
UF_AM4-X4	0.589	0.479	0.182	0.364	0.391
UF_AM4-IRA	0.419	0.311	0.158	0.245	0.477
UF_AM4-D8+IRA	0.441	0.134	0.046	0.291	0.591
UF_M2-5µm	0.542	0.247	0.328	0.560	0.405
UF_M2-0.45µm	0.490	0.234	0.351	0.550	0.341
UF_M2-D8	0.403	0.158	0.319	0.381	0.436
UF_M2-D8+X4	0.315	0.112	0.290	0.296	0.378
UF_M2-D8+X4+IRA	0.247	0.087	0.174	0.234	0.285
UF_M2-D8+IRA	0.321	0.103	0.176	0.280	0.317

FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DE EFLUENTES SECUNDARIOS DE AGUA RESIDUAL URBANA Y SU INFLUENCIA EN EL ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Los valores normalizados son calculados como se sabe, dividiendo los valores de un parámetro determinado entre el máximo valor de esos parámetros.

Tabla 5.39 Valores normalizados de salida para modelización a una presión transmembranal de 1.5 bar.

Muestra	J _{PSS}	Cte. Hermia	UF DQO	UF PROTEINAS	UF CARBOHIDRATOS	UF COT
UF_M1	0.527	0.104	0.899	1.000	0.767	1.000
UF_M2	0.502	0.146	0.730	0.590	0.457	0.850
UF_M1-5µm	0.557	0.098	0.856	0.879	0.775	0.914
UF_UF_M1-0.45µm	0.544	0.091	0.856	0.968	1.000	0.929
UF_M1-D8	0.630	0.449	1.000	0.411	0.557	0.985
UF_M1-D8+X4	0.497	1.000	0.676	0.187	0.375	0.677
UF_M1-D8+X4+IRA	0.781	0.174	0.662	0.140	0.057	0.626
UF_AM1-D8	0.529	0.197	0.189	0.000	0.000	0.190
UF_AM1-X4	0.620	0.294	0.072	0.000	0.000	0.137
UF_AM1-IRA	0.731	0.174	0.207	0.000	0.000	0.210
UF_AM2	0.589	0.445	0.176	0.000	0.006	0.180
UF_AM2-D8	0.764	0.083	0.189	0.000	0.030	0.274
UF_AM2-X4	0.574	0.087	0.257	0.000	0.139	0.258
UF_AM2-IRA	0.763	0.359	0.176	0.000	0.213	0.206
UF_AM3	0.749	0.426	0.113	0.000	0.000	0.123
UF_AM3-D8	0.772	0.227	0.045	0.000	0.000	0.051
UF_AM3-X4	0.875	0.355	0.099	0.000	0.000	0.106
UF_AM3-IRA	1.000	0.890	0.171	0.000	0.000	0.192
UF_AM4	0.686	0.123	0.306	0.000	0.061	0.273
UF_AM4-D8	0.667	0.173	0.599	0.000	0.142	0.514
UF_AM4-X4	0.535	0.205	0.356	0.000	0.108	0.261
UF_AM4-IRA	0.646	0.142	0.342	0.000	0.070	0.388
UF_AM4-D8+IRA	0.780	0.121	0.577	0.000	0.117	0.561
UF_M2-5µm	0.561	0.187	0.797	0.489	0.498	0.941
UF_M2-0.45µm	0.470	0.152	0.730	0.505	0.452	0.878
UF_M2-D8	0.594	0.136	0.464	0.359	0.447	0.546
UF_M2-D8+X4	0.523	0.158	0.333	0.305	0.364	0.325
UF_M2-D8+X4+IRA	0.401	0.193	0.333	0.163	0.360	0.314
UF_M2-D8+IRA	0.467	0.209	0.383	0.335	0.352	0.329

Con estos valores de entrada y salida normalizados se ha realizado una simulación por redes neuronales, considerando solamente 10 neuronas en la capa oculta, obteniendo los coeficientes de regresión en la etapa de entrenamiento, validación salida y global mostrados

en la figura 5.15, mientras que en la figura 5.16 muestra el rendimiento de entrenamiento de la red neuronal.

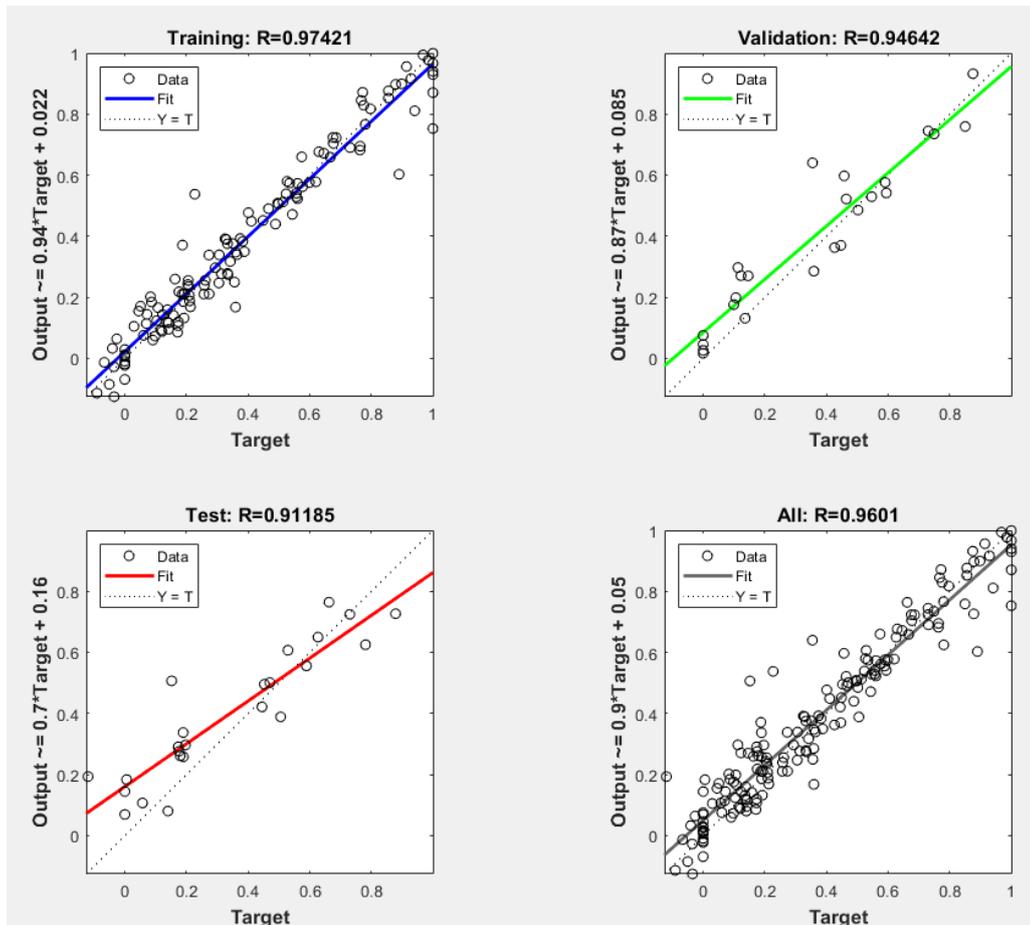


Figura 5.15 Gráficos de regresiones en las etapas de simulación por redes neuronales

Se observa que los coeficientes de regresión (R^2) del entrenamiento, validación y prueba de la red neuronal presentan valores por encima de 0.9, lo cual nos permite afirmar que se ha construido una red neuronal que puede predecir la concentración de salida de los parámetros DQO, carbohidratos, proteínas y COT del ultrafiltrado, cercano a los valores experimentales.

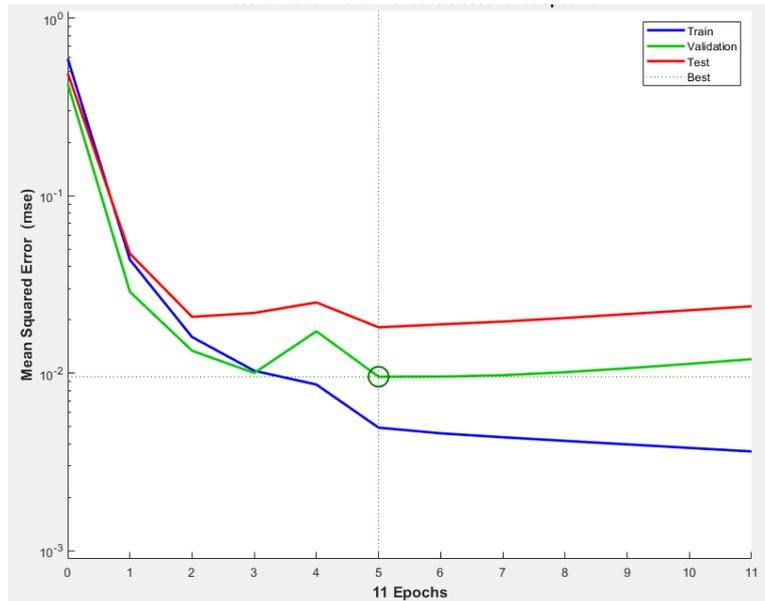


Figura 5.16 Rendimiento del entrenamiento de la red neuronal

El modelo obtenido por la red neuronal, aplica los valores de entrada comprendidos entre el mínimo y máximo valor de la tabla 5.38, una presión transmembranal de 1.5 bar y la membrana de ultrafiltración ALFA LAVAL GR51PP. En la tabla 5.40 mostramos los resultados experimentales de entrada de una muestra conocida, y en la tabla 5.41 mostramos los valores de salida experimental versus los valores obtenidos por la red neuronal.

Tabla 5.40 Valores de entrada de una muestra conocida una presión transmembranal de 1.5 bar.

DQO mg/L	Proteínas mg/L	Carbohidratos mg/L	COT mg/L	J ₀ L/m ² .h
16.100	4.090	0.560	3.996	96.600

Tabla 5.41 Valores de salida experimentales y predichos por redes neuronales para una muestra conocida a una presión transmembranal de 1.5 bar

Parámetro	Valor experimental	Valor predicho	% Variación
J _{PSS} L/m ² .h	69.911	68.687	1.751
Cte. Hermia m ² /L	0.025	0.018	28.000
UF DQO mg/L	12.800	12.474	2.547
UF Proteínas mg/L	0.00	-0.338	21.395
UF Carbohidratos mg/L	1.023	0.706	30.987
UF COT mg/L	4.294	5.003	16.511

6. CONCLUSIONES

A partir de la investigación realizada en el presente Trabajo de Fin de Máster, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- ❖ La caracterización del efluente secundario de EDARU se ha de completar con parámetros que habitualmente no son medios, tales como proteínas y carbohidratos (productos solubles microbianos) con el fin de obtener mayor información sobre la materia orgánica del efluente.
- ❖ Las dos muestras de efluente secundario empleadas en el fraccionamiento presentaron diferentes concentraciones de DQO, carbohidratos y proteínas. A pesar de estas diferencias, se observó que ambas tenían en común una alta concentración de sustancias hidrofílicas neutras y otros, seguida por las sustancias hidrofóbicas fuertes.
- ❖ De los ensayos realizados con agua simulada y agua residual real, se desprende que en el agua real existen compuestos no caracterizados, diferentes a los que se ha logrado fraccionar, que también influyen en el ensuciamiento de la membrana.
- ❖ Las resinas empleadas presentan los siguientes porcentajes de retención global (porcentaje promedio de todos los fraccionados), respecto a los principales parámetros medidos:

DAX-8: Proteínas (61.54%), Carbohidratos (40.42%), DQO (41.74%), UV254 (76.91%), COT (40.03%)

XAD-4: Proteínas (35.50%), Carbohidratos (30.13%), DQO (23.92%), UV254 (47.15%), COT (35.80%)

IRA-958: Proteínas (51.15%), Carbohidratos (44.80%), DQO (34.65%), UV254 (55.39%), COT (43.74%)
- ❖ Los resultados obtenidos muestran una menor capacidad de adsorción de la resina XAD-4 en los tres tipos de sustancias estudiadas (proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos).
- ❖ El fraccionamiento con 2 resinas (eliminando la resina XAD-4) no presenta variaciones significativas con el fraccionamiento convencional propuesto en la bibliografía (3 resinas). Por lo tanto, se concluye que se puede eliminar el uso de la resina XAD-4, lo cual nos permite ahorrar tiempo y dinero.
- ❖ La desorción de las sustancias absorbidas por la resina no ha sido posible siguiendo la metodología empleada. Esto puede deberse al tiempo de contacto de la resina con la disolución extractiva, al volumen empleado o bien a la preparación previa de las resinas.

- ❖ El modelo de ensuciamiento por bloqueo completo de poros es el que mejor se ajustó a los resultados experimentales, obteniéndose en la mayoría de casos valores del coeficiente de determinación R^2 mayores a 0.95; seguido por el modelo de formación de torta.
- ❖ Se logró obtener un modelo matemático a partir de los parámetros de entrada (DQO, carbohidratos, proteínas, COT y J_0), que proporciona parámetros de salida correspondientes al permeado, como son su DQO, carbohidratos, proteínas y COT, así como su densidad de flujo final, mediante la técnica estadística de mínimos cuadrados parciales (PLS) y también mediante la técnica de redes neuronales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. L. Soler Cabezas, Aplicación de la Ósmosis directa en procesos de separación y concentración de fangos de depuración, 1 ed., Valencia: Tesis Doctoral Universitat Politècnica de Valencia, 2017.
- [2] C. Gonzales Granados, Generación, Concepción y tratamiento de lodos EDAR, Córdoba: Tesis Doctoral Universidad de Córdoba, 2015.
- [3] CEDEX, XXVII curso sobre tratamiento de aguas residuales y explotación de estaciones depuradoras, Madrid, 2009.
- [4] R. Van den Broeck, J. Van Impe y I. Smets, «Assessment of activated sludge stability in lab-scale experiments,» *Journal of Biotechnology*, vol. 141, nº 3-4, pp. 147-154, 2009.
- [5] M. Gómez, F. Plaza, G. Garralón, J. Pérez y M. Gómez, «A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration–ultrafiltration technologies,» *Desalination*, vol. 202, nº 1-3, pp. 369-376, 2007.
- [6] EPSAR, «Entidad de saneamiento de Aguas,» 2019. [En línea]. Available: <http://www.epsar.gva.es/instalaciones/edar.aspx?id=8>. [Último acceso: 17 Octubre 2019].
- [7] Metcalf & Eddy, Water Reuse, Issues, Technologies, and Applicatios, 2007 ed., McGrawHill, 2007.
- [8] Ministerio para la Transición Ecológica, «Ministerio para la transición ecológica,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/sistema-espaniol-gestion-agua/>. [Último acceso: 16 Octubre 2019].
- [9] J. Aguilar Peris, «Fenómenos de Transporte a traves de membranas,» *Revista portuguesa de química*, vol. 25, pp. 11-26, 1983.
- [10] Lenntech V.B, «Lentech - Tecnología de membrana,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/>. [Último acceso: 17 Octubre 2019].
- [11] I. Alcaina Miranda, *Fundamentos de los procesos de membrana*, 2018.
- [12] G. Calvo, J. Mora, J. Quesada y H. Quesada, «Aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos,» *Tecnología en Marcha*, vol. 23, nº 1, pp. 94-106, 2010.
- [13] D.-J. Chang, F.-. C. Hsu y S.-J. Hwang, «Steady-state permeate flux of cross-flow microfiltration,» *Journal of Membrane Science*, vol. 98, nº 1-2, pp. 97-106, 1995.
- [14] H. P. Muñoz Guerrero, Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnología de membranas, Valencia: Tesis Doctoral Universidad Politècnica de Valencia, 2010.

- [15] C. Carbonell Alcaina, Recuperación de compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa mediante procesos de membrana: Combinación de la ultrafiltración y la nanofiltración, Valencia: Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia, 2017.
- [16] C. Soliz, C. Vélez y J. Ramírez, «Tecnología de membranas: desarrollo historico,» *Entre Ciencia e Ingeniería*, vol. 19, pp. 89-98, 1990.
- [17] B. Guo, E. Pasco, I. Xagorarakí y V. Tarabara, «Virus removal and inactivation in a hybrid microfiltration–UV process with a photocatalytic membrane,» *Separation and Purification Technology*, vol. 149, pp. 245-254, 2015.
- [18] A. Kajekar, B. Dodamani, M. Isloor, S. Shilton, Z. Karim, N. Cheer y A. Ismail, «Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection,» *Desalination*, vol. 365, pp. 117-125, 2015.
- [19] D. Gille y W. Czolkoss, «Ultrafiltration with multi-bore membranes as seawater pre-treatment,» *Desalination*, vol. 182, pp. 301-307, 2005.
- [20] R. Bowen y F. Jenner, «Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 56, pp. 141-200, 1995.
- [21] M. Cheryan, *Ultrafiltration Handbook*, Lancaster: Technomic Publishing Co. Inc, 1986.
- [22] C. Wang, Q. Li, H. Tang, D. Yan, W. Zhou, J. Xing y Y. Wan, «Membrane fouling mechanism in ultrafiltration of succinic acid fermentation broth,» *Bioresource Technology*, vol. 116, pp. 366-371, 2012.
- [23] AWWA, *Tratamiento del agua por procesos de membrana: principios, procesos y aplicaciones*, Quinta ed., Madrid: MacGraw-Hill, 1998.
- [24] M. Ortiz Jerez, C. Vélez Pasos y E. Franco Mejía, «Modelos matemáticos de la colmatación de membranas en microfiltración tangencial,» *REVISTA INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, vol. 28, nº 1, pp. 123-132, 2008.
- [25] F. Wang y V. Tarabara, «Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, nº 2, pp. 464-469, 2008.
- [26] A. Al-Amoudi y R. Lovitt, «Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency,» *Journal of Membrane Science*, vol. 303, nº 1-2, pp. 4-28, 2007.
- [27] M. J. Corbatón Báguena, *Limpieza de membranas de ultrafiltración aplicadas en la industria alimentaria por medio de técnicas no convencionales y caracterización del ensuciamiento de las membranas*, Valencia: Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia, 2015.

- [28] L. Bai, F. Qu, H. Liang y J. Ma, «Membrane fouling during ultrafiltration (UF) of surface water Effects of sludge discharge interval (SDI),» *Desalination*, vol. 319, pp. 18-24, 2013.
- [29] A. Al-Amoudi y M. Farooque, «Performance restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment,» *Desalination*, vol. 178, pp. 261-271, 2005.
- [30] E. Zuriaga Agustí, Influencia de las características físicas y químicas del licor de mezcla en Biorreactores de Membrana y su correlación con los parámetros de operación en aguas residuales urbanas e industriales, Valencia: Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia, 2017.
- [31] A. Weis, M. Bird y M. Nystrom, «The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles,» *Journal of Membrane Science*, vol. 216, pp. 67-79, 2003.
- [32] J. Arévalo, G. Garralón, F. Plaza, B. Moreno, M. Pérez y M. Gómez, «Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): a comparative study,» *Desalination*, vol. 243, pp. 32-41, 2009.
- [33] Lenntech, «Ultrafiltración,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/ultrafiltracion-indus-petroqu.htm>. [Último acceso: 19 Octubre 2019].
- [34] S. Muthukumar, D. A. Nguyen y K. Baskaran, «Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent,» *Desalination*, vol. 279, pp. 383-389, 2011.
- [35] M. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García y E. Bergantiños Rodríguez, «Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, pp. 232-241, 2009.
- [36] S.-K. Mah, C.-K. Chuah y C. C. S.-P. Lee, «Ultrafiltration of palm oil–oleic acid–glycerin solutions: Fouling mechanism identification, fouling mechanism analysis and membrane characterizations,» *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 419-431, 2012.
- [37] J. Hermia, «Constant pressure blocking filtration law application to power-law non-Newtonian fluids,» *Trans IChemE*, vol. 60, pp. 183-187, 1982.
- [38] R. Field, D. Wu, J. Howell y B. Gupta, «The appendix started by giving Hermia's unifying equation for dead-end filtration. It is now appropriate to generate a unifying equation for CFMF. Eqs. A7, A14 and A18 were all of the form,» *Journal of Membrane Science*, vol. 100, nº 3, pp. 259-272, 1995.
- [39] Y. Dong, Y. Li, F. Kong, J. Zhang y M. Xi, «Source, structural characteristics and ecological indication of dissolved organic matter extracted from sediments in the primary tributaries of the Dagu River,» *Ecological Indicators*, vol. 109, 2020.
- [40] A. Yavich, K. Lee, K. Chen, L. Pape y S. Masten, «Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation,» *Water Research*, vol. 8, nº 12, pp. 2839-2846, 2004.

- [41] J. Ortiz Mingo, *Tratamientos avanzados de agua potable para eliminación orgánica disuelta: aplicación del BAC*, Madrid: Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Madrid, 2015.
- [42] M. Novak, G. Mills y P. Bertsch, «Estimating the percent Aromatic Carbon in Soil and Aquatic Humic Substances Using Ultraviolet Absorbance Spectrometry,» *Journal Environmental Quality*, vol. 21, pp. 144-147, 1992.
- [43] R. Vieira, A. Berenguel, M. Silva, J. Vilaca y V. Domingues, «NATURAL ORGANIC MATTER FRACTIONATION ALONG THE TREATMENT OF WATER FOR HUMAN CONSUMPTION,» *Global NEST Journal*, vol. 14, pp. 399-406, 2012.
- [44] A. Chow, S. Gaon y R. Dahlgren, «Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review,» *Journal of Water Supply: Research and Technology*, vol. 54, nº 8, pp. 475-506, 2005.
- [45] T. Gadmar, R. Vogt y L. Evje, «Artefacts in XAD-8 NOM fractionation,» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 85, nº 6, pp. 365-376, 2005.
- [46] W. Buchanan, F. Roddick, N. Porter y M. Drikas, «Fractionation of UV and VUV Pretreated Natural Organic Matter from Drinking Water,» *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 4647-4654, 2005.
- [47] M. Corbatón Báguena, M. G. Z. J. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, C. Martínez y David, «Comparison between artificial neural networks and Hermia's models to assess ultrafiltration performance,» *Separation and Purification Technology*, vol. 170, pp. 434-444, 2016.
- [48] E. Smith y A. Alqabany, «Fractionation of natural organic matter in the Nile River: implications for treated water quality,» *Water Science & Technology—WST*, vol. 59, nº 10, pp. 1989-1997, 2009.
- [49] E. Ferrer Polonio, M. McCabe, J. A. Mendoza Roca y M. C. Vincent Vela, «Fractionation of secondary effluents of wastewater treatment plants in view of the evaluation of membrane fouling in a further ultrafiltration step,» *Society of Chemical Industry*, nº 93, pp. 1495-1501, 2017.
- [50] United States Environmental Protection Agency, «Method 180.1: Determination of Turbidity by Nephelometry,» *EPA Manual of Methods for Chemical Analyses of Water and Wastes*, 1993.
- [51] Dinko Instruments, «Dinko Instruments,» 2019. [En línea]. Available: https://www.dinko.es/es/turbid%C3%ADmetros_2212. [Último acceso: 16 Octubre 2019].
- [52] International Organization for Standardization, «Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed tube method,» *Water Quality*, 2002.
- [53] R. Dreywood, «Qualitative Test for Carbohydrate Material,» *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 18, nº 8, p. 499, 1946.

- [54] O. Rodríguez, J. Villaso, I. Aguilera y R. Pérez, «Validación por verificación del método colorimétrico de la antrona para la cuantificación de ramnolípidos,» *Revista Cubana de Química*, vol. XXV, nº 3, pp. 287-294, 2013.
- [55] P. Smith, R. Khron, G. Hermanson y A. Mallia, «Measurement of protein using bicinchoninic acid,» *Analytical Biochemistry*, vol. 150, nº 1, pp. 76-85, 1985.
- [56] Thermo Fischer Inc., «Micro BCA Protein Assay Kit,» Thermo Fischer Inc., Rockford, 2015.
- [57] Ministerio para la transición ecológica, «Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes,» 2019. [En línea]. Available: <http://www.prtr-es.es/Carbono-organico-total-COTComo-C,15663,11,2007.html>. [Último acceso: 16 Octubre 2019].
- [58] Y. Chong, F. Roddick y J. Van Leeuwn, «The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions,» *Water Science & Technology—WST*, vol. 58, nº 6, pp. 1173 - 1179, 2008.
- [59] A. Tapia, A. Reyes y I. García, «Estudio de la fracción de materia orgánica de mayor remoción en el proceso de coagulación-floculación usando agua superficial,» *Nexo*, vol. 24, nº 1, pp. 72-80, 2011.
- [60] Aguas Industriales, «Aguas Industriales,» 2014. [En línea]. Available: <http://aguasindustriales.es/mbr-para-el-tratamiento-de-aguas-industriales-como-seleccionar-la-mejor-membrana/>. [Último acceso: 15 Octubre 2019].
- [61] S. Tang, Z. Wang, Z. Wu y Q. Zhou, «Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, nº 1-3, pp. 377-384, 2010.
- [62] E. De la Casa, A. Guadix, R. Ibañez, F. Camacho y E. Guadix, «A combined fouling model to describe the influence of the electrostatic environment on the cross-flow microfiltration of BSA,» *Journal of Membrane Science*, vol. 318, pp. 247-254, 2008.