



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de la influencia de la concentración de Bisfenol A,
materia orgánica y sólidos en suspensión durante el
tratamiento terciario con un proceso de ultrafiltración.
Análisis del efecto de adsorción sobre la membrana

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Albert Ruiz, Aida

Tutor/a: Ferrer Polonio, Eva

Cotutor/a: Zuriaga Agustí, Elena

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACIÓN DE BISFENOL A, MATERIA
ORGÁNICA Y SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN DURANTE EL
PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN COMO
TRATAMIENTO TERCIARIO.
ANÁLISIS DEL EFECTO DE ADSORCIÓN SOBRE LA
MEMBRANA

AUTORA: AIDA ALBERT RUIZ

TUTORAS: EVA FERRER POLONIO

ELENA ZURIAGA AGUSTÍ

CURSO ACADÉMICO: 2021-2022

RESUMEN

En los últimos años la reutilización de agua se presenta como una necesidad para proteger los recursos hídricos y garantizar la demanda creciente de agua. El agua residual regenerada es una alternativa frente a la escasez de agua y la sobreexplotación de recursos naturales. Es por esto que, en muchas ocasiones se requieren tratamientos terciarios en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas (EDAR) que, garanticen la calidad del agua tratada. El tratamiento con membranas de ultrafiltración (UF) se presenta como uno de los procesos terciarios capaz de reducir patógenos y contaminantes emergentes, que persisten tras el tratamiento biológico en la EDAR.

Uno de los contaminantes habitualmente encontrado en las aguas residuales es el bisfenol A (BPA), que es una sustancia química que se encuentra en plásticos de policarbonato y resinas epoxi, y que está incluida dentro del grupo de los contaminantes emergentes o de preocupación emergente.

Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales con sistemas de fangos activos no son capaces de eliminar por completo el BPA presente en las aguas residuales. Por tanto, permanece en lo que se denomina efluente secundario y existe el peligro de que esta sustancia llegue a los mares o a aguas superficiales, donde puede afectar al medioambiente. Es por esto por lo que se debe recurrir a un tratamiento terciario para eliminar o disminuir su concentración al máximo.

Este Trabajo Final de Grado (TFG) tiene por objetivo estudiar la eliminación del BPA de los efluentes secundarios mediante membranas de UF, analizando la posible interacción del contaminante con la materia orgánica y con los sólidos en suspensión que contenga el efluente secundario. Para este estudio se han realizado ensayos de UF haciendo uso de membranas planas de 5 kDa de polietersulfona. Los ensayos se han desarrollado con diferentes concentraciones de BPA y en tres diferentes matrices líquidas: libre de materia orgánica y sólidos en suspensión; con materia orgánica y libre de sólidos; con materia orgánica y con sólidos. Así mismo, se ha estudiado la interacción que presenta el BPA con la membrana de polietersulfona, mediante ensayos en lotes en los que se ha evaluado la adsorción del BPA en la superficie de ésta, y su posterior desorción, para las tres disoluciones o matrices comentadas anteriormente.

Cabe indicar que, este trabajo se enmarca dentro de un proyecto de investigación denominado "Eliminación e influencia de los microplásticos y nanoplásticos en biorreactores de membrana y en procesos de regeneración de aguas residuales con membranas" financiado por la Agencia

Estatal de Investigación, cuyos investigadores principales son José Antonio Mendoza Roca y Amparo Bes Piá.

RESUM

En els últims anys la reutilització d'aigua es presenta com una necessitat per a protegir els recursos hídrics i garantir la demanda creixent d'aigua. L'aigua residual regenerada és una alternativa enfront de l'escassetat d'aigua i la sobreexplotació de recursos naturals. És per això que, en moltes ocasions es requereixen tractaments terciaris en les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals urbanes (EDAR) que, garantisquen la qualitat de l'aigua tractada. El tractament amb membranes d'ultrafiltració (UF) es presenta com un dels processos terciaris capaç de reduir patògens i contaminants emergents, que persisteixen després del tractament biològic en la EDAR.

Un dels contaminants habitualment trobat en les aigües residuals és el bisfenol A (BPA), que és una substància química que es troba en plàstics de policarbonat i resines epoxi, i que està inclosa dins del grup dels contaminants emergents o de preocupació emergent.

Les plantes convencionals de tractament d'aigües residuals amb sistemes de fangs actius no són capaços d'eliminar per complet el BPA present en les aigües residuals. Per tant, roman en el que es denomina efluent secundari i existeix el perill que aquesta substància arribi a les mars o a aigües superficials, on pot afectar el medi ambient. És per això que s'ha de recórrer a un tractament terciari per a eliminar o disminuir la seua concentració al màxim.

Aquest Treball Final de Grau (TFG) té per objectiu estudiar l'eliminació del BPA dels efluent secundaris mitjançant membranes de UF, analitzant la possible interacció del contaminant amb la matèria orgànica i amb els sòlids en suspensió que continga l'efluent secundari. Per a aquest estudi s'han realitzat assajos de UF fent ús de membranes planes de 5 kDa de polietersulfona. Els assajos s'han desenvolupat amb diferents concentracions de BPA i en tres diferents matrius líquides: lliure de matèria orgànica i sòlids en suspensió; amb matèria orgànica i lliure de sòlids; amb matèria orgànica i amb sòlids. Així mateix, s'ha estudiat la interacció que presenta el BPA amb la membrana de polietersulfona, mitjançant assajos en lots en els quals s'ha avaluat l'adsorció del BPA en la superfície d'aquesta, i la seua posterior desorció, per a les tres dissolucions o matrius comentades anteriorment.

Cal indicar que, aquest treball s'emmarca dins d'un projecte d'investigació denominat "Eliminació i influència dels microplàstics i nanoplàstics en bioreactors de membrana i en processos de regeneració d'aigües residuals amb membranes" finançat per l'Agència Estatal d'Investigació, els investigadors principals de la qual són José Antonio Mendoza Roca i Amparo Bes Piá.

ABSTRACT

In recent years, water reuse has become a necessity to protect water resources and guarantee the growing demand for water. Reclaimed wastewater is an alternative to water scarcity and overexploitation of natural resources. For this reason, tertiary treatments are often required in urban wastewater treatment plants (WWTP) to guarantee the quality of the treated water. Ultrafiltration (UF) membrane treatment is one of the tertiary processes capable of reducing pathogens and emerging contaminants that persist after biological treatment in the WWTP.

One of the contaminants commonly found in wastewater is bisphenol A (BPA), which is a chemical found in polycarbonate plastics and epoxy resins, and is included in the group of emerging contaminants or contaminants of emerging concern.

Conventional wastewater treatment plants with activated sludge systems are not capable of completely removing BPA from wastewater. Therefore, it remains in what is called secondary effluent and there is a danger of this substance reaching the seas or surface waters, where it can affect the environment. This is why tertiary treatment must be used to eliminate or reduce its concentration as much as possible.

The objective of this Final Degree Project (TFG) is to study the removal of BPA from secondary effluents by means of UF membranes, analyzing the possible interaction of the pollutant with organic matter and suspended solids contained in the secondary effluent. For this study, UF tests have been carried out using 5 kDa flat polyethersulfone membranes. The tests were carried out with different concentrations of BPA and in three different liquid matrices: free of organic matter and suspended solids; with organic matter and free of solids; with organic matter and solids. Likewise, the interaction of BPA with the polyethersulfone membrane has been studied by means of batch tests in which the adsorption of BPA on the membrane surface and its subsequent desorption have been evaluated for the three aforementioned solutions or matrices.

It should be noted that this work is part of a research project called "Elimination and influence of microplastics and nanoplastics in membrane bioreactors and wastewater regeneration processes with membranes" funded by the State Research Agency, whose principal investigators are José Antonio Mendoza Roca and Amparo Bes Piá.

ÍNDICE

DOCUMENTO 1.....	1
1. JUSTIFICACIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
3. INTRODUCCIÓN.....	3
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	3
3.2 BISFENOL A.....	9
3.2.1 ELIMINACIÓN DEL BPA.....	12
3.3 EFLUENTE A TRATAR	16
3.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.....	17
3.4.1. ULTRAFILTRACIÓN	23
3.4.2. ADSORCIÓN DE BISFENOL A SOBRE LA MEMBRANA.....	24
4. METODOLOGÍA	25
4.1. TIPOS DE EFLUENTE.....	26
4.2 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN	27
4.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA MEMBRANA	31
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	34
4.4.1 DETERMINACIÓN DEL BISFENOL A	34
4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....	36
4.4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	38
4.4.4 TURBIDEZ	39
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	40
5.1 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN EN PLANTA	40
5.1.1 ENSUCIAMIENTO DE LA MEMBRANA	40
5.1.2 PERMEABILIDAD Y LIMPIEZA DE MEMBRANAS.....	45
5.1.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE BPA EN LA ULTRAFILTRACIÓN	48
5.1.4 INFLUENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA Y SS SOBRE LA ULTRAFILTRACION.....	51

5.2. RESULTADOS ENSAYOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN	54
6. CONCLUSIONES.....	56
7. BIBLIOGRAFÍA	59
DOCUMENTO 2.....	64
PRESUPUESTO	64

ÍNDICE FIGURAS

<i>Figura 1. Logotipo “BPA free”</i>	1
<i>Figura 2. Vías de incorporación de los contaminantes emergentes al medio ambiente [7]</i>	6
<i>Figura 3. Aumento del número de artículos publicados sobre CEs entre 2005-2015 [4]</i>	7
<i>Figura 4. Etapas del trabajo científico sobre los CEs [4]</i>	7
<i>Figura 5. Estructura del bisfenol A</i>	10
<i>Figura 6. Focos de descarga de bisfenol A [4][3]</i>	12
<i>Figura 7. Esquema de una EDAR con fangos activos</i>	16
<i>Figura 8. Metodología de membranas y sus diferentes propiedades (I)</i>	19
<i>Figura 9. Proceso de filtración tangencial en placa</i>	21
<i>Figura 10. Planta piloto de UF (izq) – Módulo membrana (rayflow) (der)</i>	28
<i>Figura 11. Filtros PES 0,22 µm</i>	31
<i>Figura 12. Banco de trabajo para ensayos de adsorción/desorción</i>	32
<i>Figura 13. Sistema HPLC</i>	35
<i>Figura 14. Viales de HPLC</i>	35
<i>Figura 15. Tests para medir DQO</i>	37
<i>Figura 16. Termorreactor TR 300 de MERCK Chemicals</i>	38
<i>Figura 17. Espectrofotómetro (Spectroquant ® NOVA 30 de la empresa MERCK)</i>	38
<i>Figura 18. Turbidímetro TL2310 de HACH</i>	39
<i>Figura 19. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en agua osmotizada</i>	41
<i>Figura 20. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en agua simulada</i>	42
<i>Figura 21. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en efluente secundario</i>	43
<i>Figura 22. Variación del flux normalizado para las tres disoluciones estudiadas (Ag. Osmotizada, Ag. Simulada y Efluente sec.) con 5 ppm de BPA</i>	44
<i>Figura 23. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con agua osmotizada</i> ..	49
<i>Figura 24. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con agua simulada</i>	50
<i>Figura 25. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con efluente secundario</i>	50

<i>Figura 26. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 1 ppm en las diferentes disoluciones matriz</i>	52
<i>Figura 27. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 5 ppm en las diferentes disoluciones matriz</i>	52
<i>Figura 28. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 10 ppm en las diferentes disoluciones matriz</i>	53
<i>Figura 29. Porcentajes de adsorción producidos en cada una de las disoluciones ensayadas</i>	54
<i>Figura 30. Porcentajes de desorción en cada una de las disoluciones ensayadas</i>	55

ÍNDICE TABLAS

<i>Tabla 1. Grupos representativos de contaminantes emergentes [4]</i>	4
<i>Tabla 2. Propiedades físicas bisfenol A [14]</i>	10
<i>Tabla 3. Lista de fotocatalizadores [21]</i>	13
<i>Tabla 4. Porcentaje de eliminación de BPA en cada proceso</i>	15
<i>Tabla 5. Clasificación de las membranas según la fuerza impulsora [28]</i>	18
<i>Tabla 6. Tamaño de poro de las membranas</i>	20
<i>Tabla 7. Composición DQO</i>	27
<i>Tabla 8. Ensayos de ultrafiltración.</i>	30
<i>Tabla 9. Procedimiento experimental seguido en ensayos adsorción/desorción</i>	34
<i>Tabla 10. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con agua osmotizada</i>	45
<i>Tabla 11. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con agua simulada</i>	46
<i>Tabla 12. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con efluente secundario</i>	46
<i>Tabla 13. Turbidez de las disoluciones utilizadas para los ensayos</i>	47
<i>Tabla 14. Media del pH de las muestras tomadas en los ensayos</i>	48
<i>Tabla 15. Porcentajes de adsorción y desorción de la membrana tras 24 h de ensayo</i>	56
<i>Tabla 16. Presupuesto del presente TFG</i>	65
<i>Tabla 17. Presupuesto total</i>	67

ABREVIATURAS

BSA	Albúmina de suero bovino
BPA	Bisfenol A
CEs/ECs	Contaminantes emergentes/ Emerging compounds
DEs/EDCs	Disruptores endocrinos/Endocrine disruptors
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
J	Flujo de permeado
MBR	Módulo de membranas
MF	Microfiltración
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis inversa
PES	Polietersulfona
POAs	Procesos de oxidación avanzada
SMP	Soluble microbial product
UF	Ultrafiltración

DOCUMENTO 1

1. JUSTIFICACIÓN

Los niveles de bisfenol A que nos rodean, sobre todo envases de los alimentos, botellas, latas, y un largo etcétera, se llevan analizando y teniendo en cuenta desde los años 30, cuando se empezó a tomar conciencia de los problemas que estos provocan [1]. Tan grande ha llegado a ser la conciencia tomada al respecto que, en la actualidad, existen productos que vienen identificados con una etiqueta que indica que ese producto no contiene BPA. En la Figura 1, se muestra uno de los logotipos que acompaña a los productos que no incluyen bisfenol A en su composición:



Figura 1. Logotipo “BPA free”

La presencia de BPA en las aguas, tanto en mares como en aguas superficiales y subterráneas produce grandes problemas de contaminación en el medio ambiente, que pueden afectar tanto a especies animales como a la salud humana [1], ya que afecta a los seres vivos que habitan en las aguas y posteriormente, estos seres pueden transmitir el BPA a los seres humanos a través de la cadena trófica. Uno de los principales focos de entrada de BPA a estos medios naturales son las aguas residuales urbanas e industriales tratadas en las EDARs.

La investigación desarrollada en este TFG sobre el bisfenol A se ha llevado a cabo con distintas finalidades. Por un lado, científica, realizando un estudio con el objetivo de tener un mayor conocimiento sobre el tratamiento terciario del BPA con tecnología de membranas, por la necesidad de eliminar este componente de las aguas residuales y, por tanto, de las aguas

marinas y ríos, contribuyendo con ello a reducir la cantidad que se introduce en los medios naturales.

Otra de las finalidades de este trabajo es de tipo académico, ya que corresponde al Trabajo Final de Grado del título en Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universitat Politècnica de València. El objetivo de este TFG consiste en evaluar los conocimientos específicos adquiridos durante dicha titulación universitaria, obteniéndose tras su realización los 12 créditos que restan para completar los 240 créditos ECTS de la titulación.

Los conocimientos obtenidos durante el estudio tienen su principal aplicación en el tratamiento de las aguas residuales urbanas e industriales. Para llevar a cabo su realización, se han aplicado conocimientos adquiridos en la asignatura de tecnología del medio ambiente, operaciones de separación, ciencia de materiales y el grupo de experimentación en ingeniería química.

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como **objetivo principal** conocer el comportamiento que tiene el bisfenol A presente en un efluente secundario cuando se expone al tratamiento con membranas de ultrafiltración en un tratamiento terciario. Para ello, se han marcado los siguientes **objetivos específicos**:

- Conocer el comportamiento del BPA en el proceso de ultrafiltración en presencia y ausencia de materia orgánica.
- Conocer el comportamiento del BPA en el proceso de ultrafiltración en presencia y ausencia de sólidos en suspensión.
- Estudiar la influencia de la concentración de BPA en la eliminación de este componente y en el ensuciamiento de la membrana.
- Evaluar la adsorción y posterior desorción del BPA sobre la polietersulfona (material de la membrana).

3. INTRODUCCIÓN

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Se entiende por contaminante emergente (CE) todo aquel contaminante que anteriormente era desconocido o no era reconocido como contaminante, pero cuya disposición en el medio ambiente no tiene por qué ser nueva. Lo que sí es nuevo, es la preocupación por las posibles consecuencias de los mismos [2].

Entre los componentes emergentes más frecuentes tenemos los productos farmacéuticos y de cuidado personal, compuestos orgánicos persistentes, pesticidas y microplásticos.

Hace aproximadamente 10 años, se empezaron a estudiar los problemas que causan los contaminantes emergentes, a causa de que en los ríos se encontraron fármacos y otras sustancias que, hasta el momento, no se consideraban como contaminantes. Éstos pueden llegar a ser potencialmente dañinos y de momento, las cantidades en las que se presentan no están reguladas. Es, por tanto, muy necesario continuar investigando a cerca de sus causas y consecuencia [3] [4].

Existe una lista de observación de sustancias, a efectos de seguimiento a nivel de la Unión Europea en el ámbito de la política de aguas, donde se encuentra el método analítico indicativo de cada sustancia, el límite máximo aceptable de detección del método, etc. [5]. En esta lista computan contaminantes con alta toxicidad, que supongan un riesgo significativo para el medio acuático y para los que se desea dejar registro de seguimiento y de posibles métodos de análisis que no generen costes excesivos. Esta lista se conoce como la "Decisión 2455/2001/CE" e incorporaba 33 sustancias prioritarias que en el año 2013 se amplió a 45 [6]. En el borrador inicial de esta lista de contaminantes computaba concretamente el BPA, pero posteriormente se desestimó.

Estos contaminantes, incluso cuando se presentan en bajas concentraciones, pueden causar efectos severos. Llegan al medio acuático principalmente mediante los efluentes de las EDAR, a través de una eliminación incompleta de los mismos en las instalaciones mencionadas. Estas sustancias no están incluidas en los planes de monitoreo ambientales convencionales de las plantas de agua residuales.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos define a los CEs como “químico o material que se presenta como una amenaza potencial o real para la salud humana y/o medioambiental, para el que existe una falta de normas vigentes de salud”.

Existen diferentes CEs según sus orígenes y naturaleza química. En la que Tabla 1 se presenta a continuación, se recogen algunos ejemplos con los contaminantes emergentes más conocidos dentro de los productos farmacéuticos y del ámbito del cuidado personal. En esta tabla, se indica con un asterisco (*) aquellos contaminantes que han sido incluidos en la lista de observación de los contaminantes prioritarios de la Unión Europea.

Tabla 1. Grupos representativos de contaminantes emergentes [4]

PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL	
SUBGRUPOS	EJEMPLOS
Analgésico/Antiinflamatorio	Diclofenaco Ibuprofeno Naproxeno
Antibióticos	Amoxicilina Sulfametoxazol Eritromicina
Antiepilépticos	Carbamazepina Primidona
B- bloqueantes	Atenolol Metoprolol
Hormonas	17 β-estradiol
Estimulantes	Cafeína Nicotina
Almizcles	Galaxolide (HHCB) Cetona de almizcle
Agentes antisépticos	Triclosán Triclocarbán
Repelente de insectos	N,N-dietil-meta-toluaminda (DEET)
Pesticidas	Aterazina* Simazina*

PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL	
SUBGRUPOS	EJEMPLOS
	Terbutilazina (TBA), Clorfenvinfos* Clorpirifos* Malatión
Drogas de abuso	Cocaína Anfetamina Morfina
Plastificantes	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)* Bisfenol A (BPA)
Retardantes de llama	Éteres de difenilo polibromados (PBDEs)* Hexabromociclodecanos (HBCDs)
Surfactantes	Nonilfenol* y derivados Compuestos amonio cuaternario
Nanomateriales	Nanopartículas (NPs) Nanotubos de carbono (CNTs)

En muchos casos, se trata de sustancias de uso cotidiano y en general todos estos compuestos, se producen en abundancia a escala industrial, por lo que están muy presentes en el medio ambiente. Además, algunos de ellos pueden llegar a biodegradarse en medios que los hacen todavía más tóxicos para el medio ambiente que sus mismos precursores. Esto agudiza aún más esta problemática. Muchos de ellos son persistentes y/o solubles en agua, y esto hace que puedan penetrar en todas las etapas del ciclo del agua [4], [7].

En cuanto al origen de los contaminantes emergentes, en la Figura 2 se observa un esquema de los principales puntos de origen y una simplificación del recorrido que hacen hasta llegar al medio.

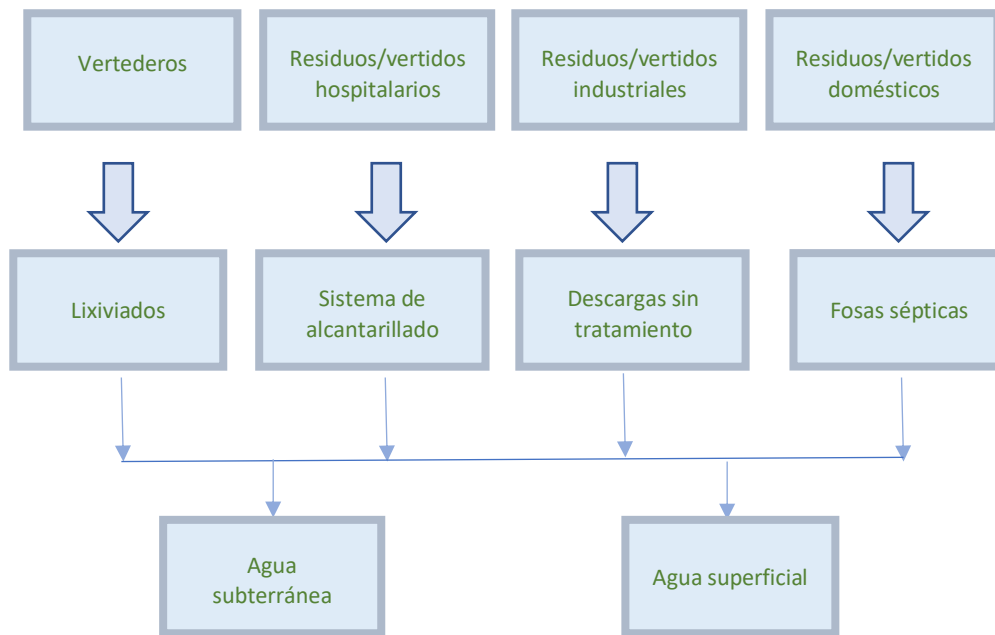


Figura 2. Vías de incorporación de los contaminantes emergentes al medio ambiente [7]

Tal y como se ha explicado anteriormente, se les denomina emergentes porque es recientemente cuando se está avanzando en su detección. Los CE son un problema del que se ha tomado conciencia tardíamente, ya sea por la escasez de técnicas suficientemente sensibles para su detección o por el uso no regulado de estos a causa de la falta de información y legislación. La denominación emergente es debida a la actual preocupación que generan, no a que su presencia sea nueva [8]. Con respecto a ello, datos estadísticos sobre las investigaciones llevadas a cabo demuestran la reciente preocupación con respecto a los contaminantes emergentes. En la Figura 3 se representa, mediante un gráfico, el aumento de artículos científicos publicados tratando este tema, lo que demuestra la creciente preocupación por estos contaminantes.

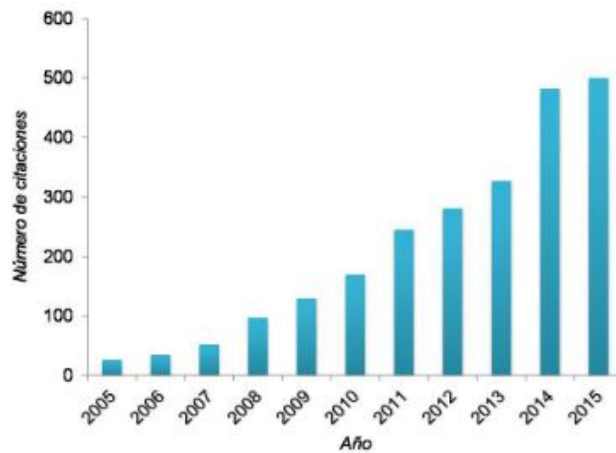


Figura 3. Aumento del número de artículos publicados sobre CEs entre 2005-2015 [4]

En la Figura 4 se observa, de forma esquemática, el procedimiento que se está empezando a seguir para detectar estos CEs y así poder actuar sobre los problemas que conllevan [4]. El proceso está compuesto por dos etapas: la primera de desarrollo de métodos analíticos y estudios ambientales y la segunda sobre la normativa necesaria para que el contaminante pase a ser considerado como contaminante prioritario.

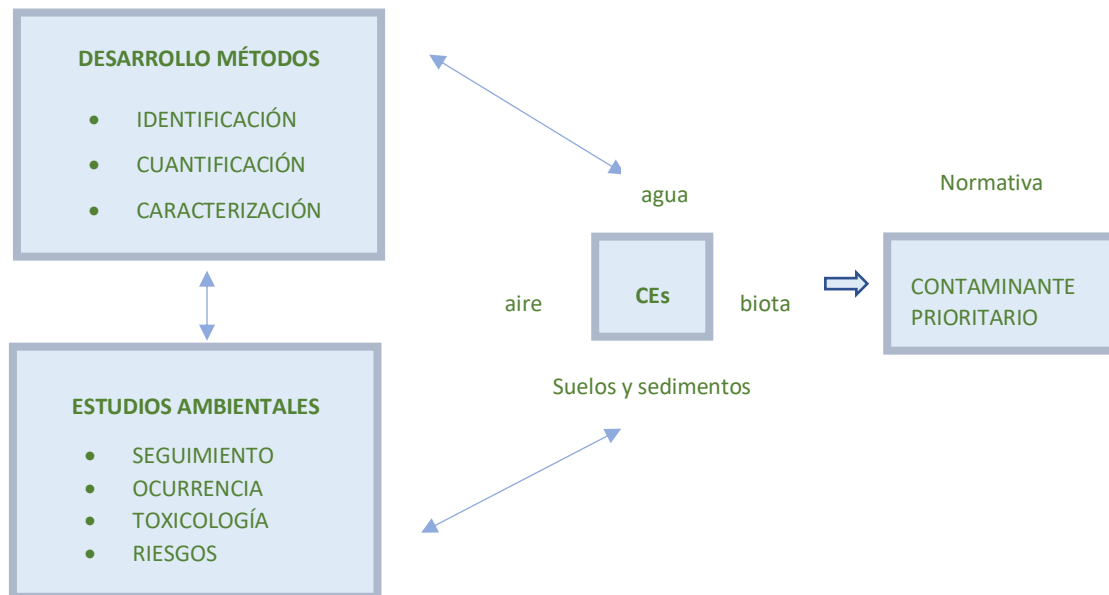


Figura 4. Etapas del trabajo científico sobre los CEs [4]

La incorporación de los CEs al medio ambiente se produce a través de dos vías:

- Efluentes y fangos de EDAR (directa)
- Filtraciones, empleo de abonos, piensos, etc. (indirecta)

Con respecto a este último aspecto, las prácticas agrícolas intensivas y la distribución de lodos o estiércol en los campos agrícolas pueden causar lixiviación a las aguas superficiales y/o subterráneas y provocar problemas de concentración de CEs [9].

El avance del desarrollo de las tecnologías ha producido numerosos compuestos químicos sintéticos. Esto conlleva al incremento en el número de contaminantes potencialmente amenazadores para el medio ambiente y los organismos vivos [10].

Los CEs empiezan a actuar sobre el medio ambiente una vez llegan a él. Por ejemplo, las pastillas anticonceptivas, provocan la feminización de los especímenes machos en algunas especies concretas de peces y anfibios, los medicamentos antidepresivos reducen la posibilidad de supervivencia de algunas aves en épocas invernales, y ciertos antiinflamatorios provocan lesiones en los pájaros [11]. Dependiendo del tipo de contaminante emergente, éste produce una serie de efectos u otros. Por ejemplo, el Penconazol es un fungicida que afecta a la tiroides, próstata y tamaño de los testículos. Otros pesticidas como Dicloro-difenil-tricloroetano, tiene efectos hormonales, provocando adelgazamiento en la cáscara de huevo de diferentes especies, daños en la función reproductiva del hombre y cambios en el comportamiento humano. El bisfenol A, manifiesta efectos estrógenos y hormonales, que aumentan la posibilidad de padecer cáncer de mama. Los ftalatos o ésteres de ftalato provocan complicaciones en embarazos [10].

Por otro lado, también se consideran CEs los microplásticos, que se utilizan en diferentes productos de uso cotidiano y cuidado personal. Los microplásticos se pueden encontrar en los mares y océanos y constituyen una gran amenaza para la salud por la cantidad de productos químicos y toxinas que acumulan [11].

Los CEs tras ser liberados al medio ambiente, hacen camino de regreso por medio de la cadena alimentaria. Los peces, concretamente, acumulan contaminantes de dos formas:

- Incorporando sustancias del agua a través de las branquias
- Ingesta de alimentos contaminados

Por lo tanto, cuando los seres humanos incluimos en nuestra alimentación diferentes especies de pescados, ayudamos al aumento de la concentración de CE's en nuestro organismo. Estos no son los únicos alimentos con los que se favorece la concentración de CE's en el organismo, también con la carne, pues los animales también ingieren porcentajes de CE's o con los productos hortofrutícolas, como se ha explicado anteriormente. A pesar de esto, como normalmente es casi imposible eliminar por completo estas sustancias de los alimentos, la legislación establece unos valores máximos de estas sustancias en los mismos.

Sin embargo, existe otra preocupación a la orden del día que, podría verse beneficiada con la existencia de técnicas que detecten la presencia de sustancias como los CE's. Esta preocupación es la necesidad de reutilizar las aguas residuales. Desde 2007 se empezó a hacer hincapié en la escasez de agua y la sequía severa que se puede dar en tiempos futuros, no muy lejanos, debido al crecimiento de la población y al cambio climático. Hasta la fecha, al menos un 11% de la población de Europa y un 17 % del territorio europeo se han visto afectados por la escasez.

La reutilización de las aguas residuales tratadas tiene un importante papel como fuente de suministros de agua y, cada día más, está siendo reconocida y tratada como tal. Se espera que para 2030 la reutilización del agua sea segura a nivel mundial [12]. La eliminación de los contaminantes emergentes en los tratamientos llevados a cabo en las estaciones depuradoras fomentaría y facilitaría la reutilización de estas aguas residuales tratadas.

Es por todo esto, que es muy importante y cada vez se está tomando más conciencia sobre la necesidad de técnicas o métodos capaces de detectar o monitorizar sustancias que afecten a la salud y se puedan presentar en los alimentos [13].

3.2 BISFENOL A

El BPA, es el nombre que comúnmente se utiliza para nombrar al 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano y se obtiene por la combinación de dos moles de fenol con uno de acetona. Presenta la estructura plasmada en la Figura 5:

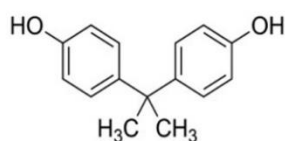


Figura 5. Estructura del bisfenol A

Esta sustancia se sintetiza mediante dos métodos distintos. Uno de ellos se basa en condensar el fenol con acetona en unas condiciones específicas (pH bajo y alta temperatura) y en presencia de catalizadores. Seguidamente, se purifica sometiendo a tecnologías de destilación y a continuación, a etapas de filtración y secado. El otro método es similar al anterior, pero utiliza diferentes catalizadores y técnicas de purificación que producen menos cantidad de residuos. Es importante recalcar, que una vez el bisfenol se encuentra en estado sólido, se puede liberar de forma inadvertida como emisiones de polvo durante su transporte, manejo y procesado.

El BPA es un monómero ampliamente utilizado en la industria de polímeros resinas epóxicas y policarbonatos. Debido a esto, de la misma forma que otras muchas sustancias o productos químicos, tras su utilización termina en las plantas de aguas residuales al llegar disuelto con el agua residual bruta.

El BPA presenta las propiedades físicas que se pueden ver en Tabla 2:

Tabla 2. Propiedades físicas bisfenol A [14]

PARÁMETROS	VALOR
Peso molecular	228 g/mol
Tamaño de la partícula [15]	X: 0,383 nm Y: 0,587 nm Z: 1,068 nm
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Densidad	120 g/cm ³
Punto de ebullición	395°C (760 mmHg)
Punto de fusión	157°C
Solubilidad en agua (20-25 °C)	120-300 mg/L

El BPA puede contaminar el medio ambiente y la cadena alimentaria, ya que uno de los principales medios donde se encuentra es en el agua. Esta sustancia se considera tóxica debido a que afecta a las hormonas del cuerpo humano y dificulta la fertilidad, afecta al aparato reproductor y al sistema endocrino, por eso se considera un disruptor endocrino (DE) [16].

Los DEs actúan bloqueando o perturbando las funciones hormonales de los organismos en los que se introducen. Pueden llegar a provocar feminización y hermafroditismo, así como, la disminución de la eficacia de apareamiento e incluso aumentar la posibilidad de desarrollo de algunos tipos de cáncer. De la misma forma que producen estos efectos nocivos en las personas, los producen también en los animales, llegando a provocarles: inmunotoxicidad, neurotoxicidad, disrupción endocrina y carcinogenicidad [4].

Dada la toxicidad del BPA, la legislación está siendo cada vez más restrictiva en cuanto a su utilización, por lo que se está prohibiendo cada vez más su uso en algunos productos manufacturados. Debido al riesgo de este compuesto la legislación europea no permite la producción y venta de biberones de policarbonato con BPA a partir de 2011 (Directiva 2011/8/UE). Además, en 2017 la Unión Europea reconoció al BPA como disruptor endocrino altamente preocupante tanto para la salud humana como para el medio ambiente, incluyéndolo en la Lista I de sustancias identificadas como disruptores endocrinos a nivel de la UE [17]. Por consiguiente, se empieza a reemplazar el BPA por productos análogos como son el Bisfenol S (BPS), Bisfenol C (BPC), Bisfenol F (BPF) y Bisfenol AF (BPAF). Estos análogos, a pesar de tener un menor carácter disruptor, todavía presentan una potencia estrogénica similar y se debe recalcar que, la exposición a dos bisfenoles distintos puede ocasionar todavía más efectos nocivos sobre la fertilidad masculina [18].

En la actualidad, numerosos investigadores han estudiado el efecto que tiene el BPA en las personas y han observado que los niveles de éste en la orina son elevados y que permanecen mucho tiempo dentro del organismo [19]. El BPA puede llegar al organismo ingerido con los alimentos, a través de la ingestión de animales marinos, los cuales absorben las moléculas de BPA del agua contaminada, con el agua potable o con el polvo del hogar. También se suele incorporar a los alimentos y bebidas cuando se filtra del envase plástico a la leche, al agua o a alimentos envasados. Por eso, todos los seres humanos, incluso sin exposición intencional,

presentan BPA en sus cuerpos. Es por ello, que cada vez más se puede leer en los envases utilizados en alimentación que son libres en BPA.

Este producto se introduce en el organismo, imita a la hormona estrógeno, actuando como disruptor endocrino y si entra en el tejido adiposo, su eliminación es aún más costosa. Por otro lado, también está presente la preocupación de que pueda tener efectos perjudiciales sobre el desarrollo de la próstata o el cerebro y que puedan generar cambios de conducta en los fetos, bebés y niños [19].

En Figura 6 se muestran algunas de las posibilidades de descarga de BPA al medio acuático:



Figura 6. Focos de descarga de bisfenol A [4][3]

3.2.1 ELIMINACIÓN DEL BPA

La necesidad y el deseo de eliminar contaminantes de las aguas ha fomentado el desarrollo de tecnologías para este fin. Para tratar efluentes, existen numerosas técnicas que se pueden clasificar principalmente en procesos biológicos, físico-químicos y procesos avanzados de oxidación.

Todas estas técnicas se pueden utilizar de forma única o se pueden combinar varias de ellas para obtener mejores resultados en la eliminación de BPA y/o que compensen económicamente.

- **Procesos biológicos:** se trata de una mezcla de poblaciones bacterianas que se encargan de eliminar la materia orgánica y algunos compuestos contaminantes. Estos microorganismos son usados para mineralizar y gasificar la materia orgánica. Existen dos tipos de tratamientos biológicos, aerobios y anaerobios, los cuales se subdividen en una multitud de tratamientos. Entre los más destacados, el reactor biológico rotatorio y el proceso de lodos activados [14]. Los procesos biológicos presentan la ventaja de ser económicos, pero, están limitados por la presencia de sustancias tóxicas en las aguas que se quieren tratar. Según un estudio consultado de 2004 (Clara et al.) se conoce que el porcentaje aproximado de eliminación de BPA que se puede obtener con procesos biológicos es de un 80% [20].
- **Procesos físico-químicos:** son procesos que eliminan los contaminantes por medios físicos (adsorción, membranas, sedimentación, flotación...), químicos (catálisis, fotocatalisis...) o bien una combinación de ambos (coagulación, floculación...). Entre ellos caben destacar para la eliminación de BPA el proceso de fotocatalisis y el de adsorción con carbón activo. En los últimos años, la fotocatalisis ha sido uno de los métodos más utilizado y por eso, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para desarrollar diversos catalizadores eficientes para la eliminación de BPA. Existe gran variedad de fotocatalizadores, algunos de ellos son numerados en la Tabla 3 [21]:

Tabla 3. Lista de fotocatalizadores [21]

CATALIZADORES
Puros de dióxido de titanio
Modificados con dióxido de titanio
A base de zinc
A base de plata
Basado en bismuto
A base de carbono

La fotocatalisis es un proceso basado en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por el fotocatalizador. Durante este proceso el fotocatalizador no sufre cambios químicos, pero acelera la velocidad de reacción, que puede ser de oxidación o de reducción. La excitación puede ser de dos formas distintas: directa (más común) o excitación inicial de moléculas que han sido adsorbidas en el catalizador [20].

Por otro lado, la adsorción con carbón activo es un proceso en el cual se utiliza un sólido para eliminar una sustancia que es soluble en agua. El carbón activo normalmente tiene una superficie de contacto entre 500-1500 m²/g, lo que le permite gran adsorción. El carbón activo se puede encontrar en diversos formatos, en tratamiento de aguas se utiliza sobre todo en forma granular [22]. En la adsorción influyen diferentes factores como, por ejemplo, el peso molecular del elemento que se quiere adsorber, la concentración en la que se encuentra, el pH del agua, etc. [22]. El proceso de adsorción con carbón activo tiene una desventaja muy clara y ésta es que dichos procesos transfieren los contaminantes de la fase acuosa a otra fase, que resulta también contaminada, por lo que el problema no se elimina, si no que permanece en otro lugar [20]. Tras consultar diferentes estudios, se conoce que el porcentaje de eliminación de BPA, aproximado, cuando se llevan a cabo tratamiento de adsorción en carbón activo, tiene un valor de 81% [24].

Dentro de los procesos físicos cabe destacar **la tecnología de membranas**, la cual es objeto de estudio de esta investigación. Consiste en separar varios compuestos mediante una membrana semipermeable, estableciendo una diferencia de presión a ambos lados de la membrana. La desventaja que presentan este tipo de procesos es el ensuciamiento, ya que, en sus poros y/o en la superficie de la membrana, quedan retenidas diferentes sustancias presentes en la solución, provocando una disminución del flujo del permeado hasta el punto en que es necesario aumentar la presión de trabajo para conseguir el flujo deseado, incrementando el coste de operación [23]. Por otro lado, la ventaja de estos procesos de membranas es que el efluente que se obtiene en estos procesos (permeado) tiene una elevada calidad, se encuentra libre de sólidos, patógenos, etc., dependiendo del tamaño de poro de la membrana. En ciertas ocasiones, antes de llevar a cabo un proceso con membranas, se realizan tratamientos biológicos y procesos de coagulación-floculación o combinaciones, para eliminar

materia orgánica, sustancias disueltas o coloides [14]. En el estudio llevado a cabo por Bolong et al. [25], se obtiene que el porcentaje de eliminación con membranas de nanofiltración de polietersulfona de fibra hueca fabricadas se encuentra entre un 20-40%.

- **Procesos de oxidación avanzada:** Se trata de procesos químicos que cambian la estructura química de los contaminantes. Para ello se utiliza, principalmente, el radical hidroxilo (OH·), por su alta reactividad, que es una especie transitoria que presenta gran poder oxidante. Se sabe que, los procesos de oxidación avanzada poseen numerosas ventajas, por ejemplo [14]:
 - Son útiles para bajas concentraciones de contaminante
 - Consumen menos energía que otros métodos
 - Permiten la transformación de contaminantes refractarios en otros productos tratables
 - Son muy útiles cuando se utilizan antes de tratamientos biológicos o, incluso después

Por otro lado, la desventaja principal de este proceso es que se pueden llegar a formar sustancias intermedias más tóxicas que las que se tenían inicialmente.

A continuación, haciendo referencia al titular de este punto concreto, el cual se centra en la eliminación de BPA, se recoge en la Tabla 4 el valor aproximado del porcentaje de eliminación que se consigue en cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

Tabla 4. Porcentaje de eliminación de BPA en cada proceso

PROCESO	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN
Procesos biológicos	80% [20]
Fotocatálisis	63-71% [22]
Adsorción en carbón activo	81.14% [24]
Membrana de nanofiltración de fibra hueca	20-40% [25]
Oxidación avanzada	30% (fotocatálisis) - 100% (otros POAs)

3.3 EFLUENTE A TRATAR

El efluente a tratar en la aplicación de esta técnica a escala real sería un efluente secundario procedente de un tratamiento de fangos activos, que contiene BPA.

El sistema de depuración de fangos activos consiste en un proceso biológico aerobio, que se emplea en el tratamiento de aguas residuales. Dentro de una EDAR, este proceso estaría incluido en el tratamiento secundario. En la Figura 7 se presenta un esquema de una EDAR con un sistema de fangos activos.

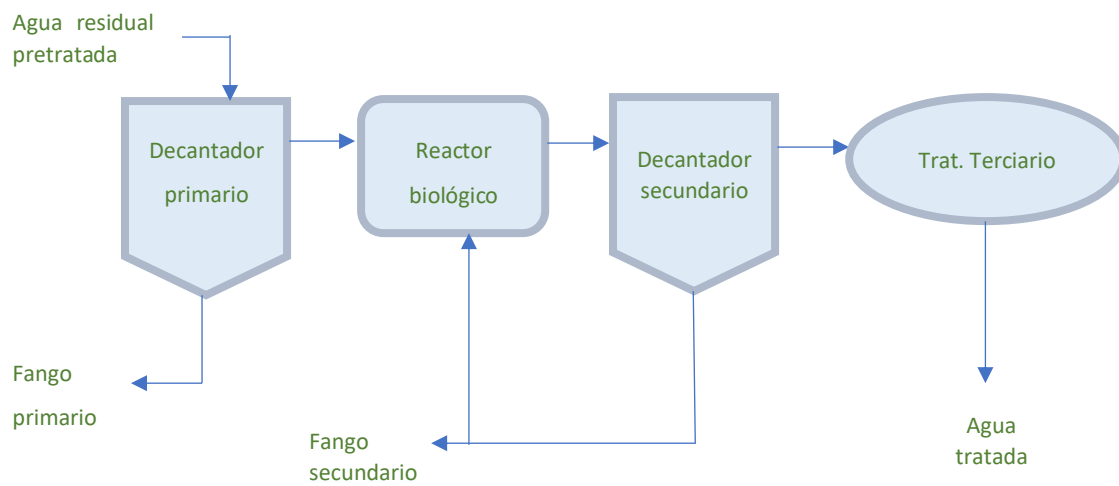


Figura 7. Esquema de una EDAR con fangos activos

Los fangos activos degradan la materia orgánica del agua residual mediante el uso de bacterias aerobias que eliminan las sustancias biodegradables disueltas en este agua. El cultivo bacteriano, se encuentra en suspensión dentro del reactor biológico o, en otros casos, adherido a soportes sumergidos [26], [27]. En este proceso, las bacterias incluyen la materia orgánica a su metabolismo para generar nuevo tejido celular y mantener su actividad vital. La presencia de oxígeno en el reactor se consigue suministrando aire mediante sistemas de soplantes sumergidos en el reactor biológico [27]. Se produce un proceso metabólico en el que los microorganismos se encargan de transformar la materia orgánica contaminante en biomasa, dióxido de carbono y agua. A su vez, también consiguen eliminar sustancias como el amonio y otros compuestos nitrogenados [26].

El tratamiento de fangos activos es precedido por un tratamiento primario que reduce la carga contaminante, tal y como se puede ver en la Figura 7 y que suele ser una decantación. Por otro lado, el tratamiento biológico está seguido por otra decantación que separa los flóculos de fango activo (parte de ellos se devuelven al reactor biológico y otra parte se purga/extrae, manteniendo así estable la concentración de microorganismos). Finalmente, se obtiene un efluente clarificado, llamado efluente secundario. En función del uso que se quiera dar al agua, en ocasiones se añade un tratamiento más, el tratamiento terciario, cuya finalidad es proporcionar al agua tratada la calidad requerida para su reutilización.

El sistema terciario de eliminación de BPA que se está estudiando, consiste en un tratamiento con membranas de UF. Éste se situaría tras el decantador secundario con la finalidad de disminuir el contenido en BPA, y otros contaminantes emergentes que puedan quedar en el efluente secundario tras el tratamiento con fangos activos. En los últimos años, se está intentado añadir cada vez en más depuradoras tratamientos terciarios para potenciar la reutilización del agua tratada, pues hasta la actualidad, las EDAR no estaban previstas de tratamientos eficaces para la eliminación de los contaminantes emergentes.

3.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

La filtración que utiliza tecnología de membranas es un proceso en el cual la membrana actúa como barrera que impide el paso de partículas, iones o moléculas de manera selectiva.

Las membranas se clasifican en función de la fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora está activa por el lado del alimento y su magnitud, generalmente, es proporcional a la velocidad de permeación [28]:

Tabla 5. Clasificación de las membranas según la fuerza impulsora [28]

PROCESO	FUERZA IMPULSORA
Microfiltración Ultrafiltración Nanofiltración Ósmosis inversa	$\Delta P/\Delta x$
Diálisis	$\Delta c/\Delta x$
Electrodiálisis	$\Delta E/\Delta x$
Pervaporación Separación gases	$\Delta p/\Delta x$

Donde;

P: Presión

c: Concentración

E: Potencial eléctrico

p: Presión parcial

En concreto, este estudio se centra en trabajar con procesos en los que la fuerza impulsora es una diferencia de presión a través de la membrana.

Existen membranas con diferentes tamaños de poro y membranas densas, y como es evidente, esto está relacionado con el tamaño de las partículas que son capaces de retener. Entre los métodos que utilizan la presión como fuerza impulsora se encuentran: ultrafiltración (UF), microfiltración (MF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

A continuación, antes de describir cada uno de estos métodos, se muestran en la Figura 8 la efectividad de los procesos para disoluciones con diferentes componentes, dependiendo de su tamaño de poro:

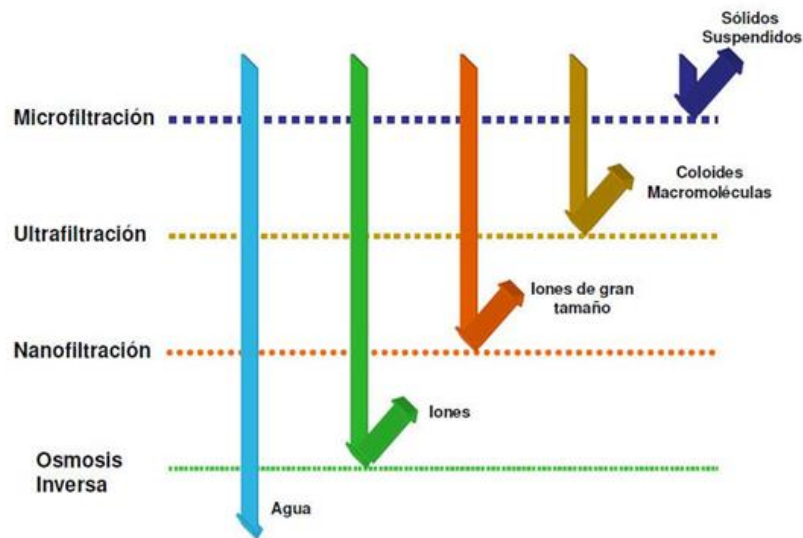


Figura 8. Metodología de membranas y sus diferentes propiedades (I)

- Ósmosis inversa (OI); se usa con frecuencia para la desalinización, pero también se utiliza para tratar efluentes y reutilizar el agua. También es útil para la eliminación de fosfatos, calcio y metales pesados, entre otros. Permite producir un agua potable de gran calidad. La principal característica de esta técnica es que las membranas de OI son densas, por lo que el paso de sustancias se produce por disolución-difusión a través de la misma. Las membranas que se utilizan en este proceso son hidrófilas, para que así se produzca una atracción mayor sobre las moléculas de agua. Por otro lado, los componentes que atraviesan la membrana deben tener cierta afinidad con el material del cual está hecha, ya que de éste depende que se puedan disolver y difundir. Este sería el proceso que requiere mayores valores de presión [29].
- Nanofiltración (NF); las membranas de este proceso permiten retener moléculas cuyo tamaño está comprendido entre 0,1 nm y 1 nm. Esta técnica es principalmente aplicada en la purificación de agua, eliminando sustancias orgánicas como microcontaminantes e iones multivalentes. La separación de estas sustancias se lleva a cabo mediante una combinación entre el tamaño de poro y los mecanismos de disolución-difusión. La nanofiltración tiene otras aplicaciones como, por ejemplo, la eliminación de pesticidas de aguas subterráneas, eliminación de metales pesados en aguas residuales, reciclaje de aguas residuales en lavanderías y ablandamiento entre otras.

- Micro y ultrafiltración (MF y UF); son membranas basadas en el bloqueo, es decir, se caracterizan por tener un tamaño de poro muy pequeño. El proceso de microfiltración retiene partículas en un rango de 0,1-10 micrómetros (μm), mientras que la ultrafiltración permite retener las de tamaño de poro entre 0,04 y 0,1 μm . Estas membranas bloquean proteínas, protozoos, virus, macromoléculas, sólidos en suspensión, virus, etc. [30]. Entre estos dos procesos, la principal diferencia es el tamaño del poro y, además, la distribución de estos en la membrana. La microfiltración separa partículas pequeñas y la ultrafiltración macromoléculas. La microfiltración se utiliza para la esterilización de alimentos líquidos en frío y productos farmacéuticos, reducción de microorganismos del agua y pretratamiento del agua. La ultrafiltración se aplica en aguas residuales para eliminar sustancias orgánicas, tratamiento de trihalometanos y también en la industria textil [29].

A continuación, se muestra una tabla resumen (Tabla 6) de los diferentes procesos que hay y los tamaños de poro de cada uno de ellos.

Tabla 6. Tamaño de poro de las membranas

TECNOLOGIA DE MEMBRANAS	TAMAÑO DE PORO (μm)
Microfiltración	0,1 - 10
Ultrafiltración	0,04 - 0,1
Nanofiltración	0,0001 – 0,001
Ósmosis inversa	< 0,0001

De estos procesos de tecnología de membranas, el que se ha utilizado en el presente trabajo es el proceso de ultrafiltración, por ello, se va a estudiar con más profundidad.

En cuanto al material de la membrana, cabe destacar que desempeña un papel importante en estos procesos, ya que actúa de barrera. Dentro de los procesos de ultrafiltración, las membranas pueden ser orgánicas o inorgánicas [31].

- Membranas orgánicas: compuestas por polímeros naturales o sintéticos. La celulosa es el polímero natural más utilizado para fabricar membranas y el PVDF (difluoruro de

polivinilideno) o PTFE (politetrafluoroetileno) estarían en el de los sintéticos, como también lo está la polietersulfona.

- Membranas inorgánicas: de origen metálico, cerámico o de zeolita.

En el presente estudio las membranas que se han utilizado son de polietersulfona. Las membranas orgánicas son más habituales, pues tienen menor coste por rendimiento, aunque las inorgánicas tienen mayor resistencia mecánica, química y mayor tolerancia a elevadas temperaturas [31].

También, existen diferentes configuraciones según el tipo de proceso, el sentido en el que pasa el agua, la geometría de la membrana, etc. Algunas de las configuraciones más habituales y vistas en el mercado son [31]:

- Tubular: La membrana se introduce en un tubo de soporte más grande, el cual es capaz de aguantar la presión de trabajo correspondiente.
- Fibra hueca: Se trata de una agrupación de centenares a miles de fibras insertadas directamente en un receptáculo.
- Enrollada en espiral: Esta configuración es típica en las membranas de osmosis inversa.
- Placas (membranas planas): Tienen como soporte una serie de placas. Generan así los canales por donde circula el permeado.

En el presente estudio, se propone la configuración de membranas en placas, es decir con el uso de un módulo, donde se produce un proceso de filtración tangencial. A continuación, en la Figura 9 se puede observar un esquema de cómo se produce este proceso de filtración:

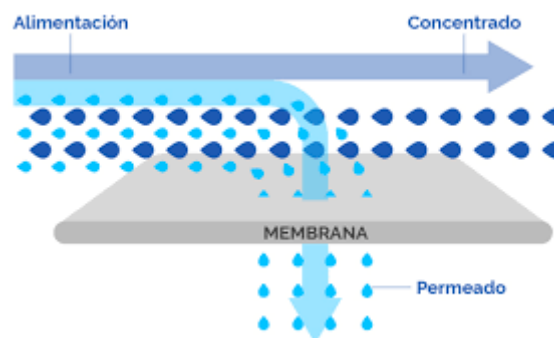


Figura 9. Proceso de filtración tangencial en placa

Cabe destacar que, en la tecnología de membranas son significativos los parámetros de flujo de permeado y condiciones de presión [20]. Esto se encuentra relacionado con la ley de Fick. Esta ley describe la difusión mediante leyes cuantitativas, es decir, describe el proceso de difusión que sufre la materia o la energía en algún medio que, en primera estancia, no presenta equilibrio químico o térmico [32]. Concretamente en procesos como la ultrafiltración, como se comenta al inicio de este punto, se utilizan membranas cuya fuerza impulsora para llevar a cabo la difusión es el gradiente de presión ($\Delta P/\Delta x$). Esto se explica mediante la Ley de Fick que se muestra a continuación en la Ecuación 1:

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial X} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- J: Flujo de difusión (átomos/cm²·s)
- D: Difusividad (cm²/s)
- C: Concentración (átomos/cm³)
- X: Distancia (cm)

Esta fórmula aplicada a las membranas tendría forma de la Ecuación 2:

$$J = -p \cdot \Delta P \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- J: Flujo de permeado (L/m²·h)
- p: permeabilidad de la membrana (L/m²·h·bar)
- P: Presión (bar)
- ΔP : Fuerza impulsora (bar)

Adicionalmente, y para concluir con este punto del escrito, es necesario definir algunos términos que se mencionan o se mencionaran a lo largo de este TFG. Por ejemplo, la permeabilidad o el ensuciamiento de la membrana y los tipos de ensuciamiento existentes.

En primer lugar, se define la **permeabilidad**, que es la capacidad de un material a que un fluido lo atraviese sin necesidad de cambiar su composición. Esta permeabilidad puede considerarse mayor o menor en función de la cantidad de fluido que deja pasar en un periodo de tiempo concreto. Extrapolando esto a la aplicación objeto de estudio, se estaría hablando de la

permeabilidad de la membrana (Ecuación 3), es decir, del volumen de líquido que se obtiene en un tiempo determinado para una determinada área de filtración y fuerza impulsora ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$).

$$\text{Permeabilidad (p)} = \frac{J}{\Delta P} \quad \text{Ecuación 3}$$

En segundo y último lugar cabe comentar el **ensuciamiento**, que se conoce como el cúmulo de componentes que sedimentan sobre la superficie de una membrana e, incluso, en la zona interna de los poros de la misma. Se puede considerar que existen dos tipos de ensuciamiento, el ensuciamiento reversible y el ensuciamiento irreversible. Como se puede intuir de su propio nombre, ensuciamiento reversible es aquel que es posible eliminar tras los tratamientos y procesos, devolviendo a la membrana sus propiedades iniciales. Por el contrario, el irreversible es aquel que es imposible de eliminar y, por tanto, no se pueden devolver de nuevo las propiedades iniciales a la membrana. Cuando hay ensuciamiento en la superficie o en los poros de la membrana, ciertos parámetros como la permeabilidad y el flujo de permeado se ven afectados, ya que este ensuciamiento hace que la permeabilidad se reduzca y consigu se reducirá también el valor del flujo de permeado.

3.4.1. ULTRAFILTRACIÓN

En este estudio, se ha llevado a cabo un proceso ultrafiltración para eliminar BPA en efluentes secundarios. La membrana utilizada, de polietersulfona, es una membrana orgánica con un tamaño de poro de 5 kDa. En este apartado, se van a aportar diversos estudios en los que se utiliza esta técnica con la misma finalidad que la que persigue este TFG.

Wu et al. [33], llevaron a cabo este proceso de UF con tres membranas de diferentes materiales. Las concentraciones iniciales de BPA que estudiaron fueron 1, 5, 10, 25 y 50 mg/L y la presión se varió en un rango de 50-200 kPa. En todas las concentraciones estudiadas la eficiencia de eliminación fue de entre el 50-60% excepto en el caso de 1 mg/L de BPA, donde la eliminación de BPA fue del 35%. Se concluye que esto se debe a que, a mayor concentración de BPA, mayor capa de "torta" se forma sobre la superficie de la membrana. Además, se observó que cierta parte de la concentración de BPA se quedó retenida en los poros de la membrana. Es por esto

que, es importante tener en cuenta que la eliminación de BPA no solamente se produce por la filtración de esta sustancia a través de los poros de la membrana si no, que también se debe tener en cuenta la posibilidad de que la sustancia quede retenida en los poros de la membrana o junto con otras sustancias presentes en la disolución, formando una especie de capa (torta) sobre la superficie de la membrana.

En este otro documento [34], se indica que la eliminación del BPA mediante UF se encuentra en un porcentaje entre el 30-45%, encontrándose presente esta sustancia en las aguas residuales en concentraciones de entre 0,02 hasta 2,5 mg/L. Además, se hace referencia a que el BPA es una sustancia neutra si se encuentra en una disolución de hasta un pH de 10, pero cuando el pH es superior a este valor la sustancia presenta carga negativa. Esto es importante para conocer el comportamiento que presentará esta sustancia frente al material de la membrana que se utilice en el proceso y, por consiguiente, a la posibilidad de que se produzca la retención de esta sustancia en los poros o la superficie membranal.

Como conclusión de diferentes bibliografías, se puede decir que, en los ensayos de ultrafiltración es importante tener en cuenta que la eliminación de BPA no solamente se produce por la filtración de éste por los poros de la membrana, si no que existen otros factores influyentes, como es la adsorción en la superficie de la membrana, que se explica en detalle en el siguiente apartado. Además, la eliminación de BPA presenta un porcentaje de eliminación medianamente bueno y, si fuese necesario, se puede combinar la eliminación de BPA con la eliminación de otras sustancias, a pesar de que esto afecte en los porcentajes de eliminación.

3.4.2. ADSORCIÓN DE BISFENOL A SOBRE LA MEMBRANA

El proceso de adsorción del BPA en las membranas se encuentra relacionado con el material del cual se compone ésta y con la afinidad que presenta con las partículas o sustancias que contiene el efluente que se trata. Por lo tanto, además de eliminar sustancias por la diferencia de tamaño de poro, en cierta medida, también se retienen en la superficie y podría considerarse otro tipo de eliminación de BPA.

Su-Hua et al. [35], indicaron que el BPA presenta una buena tasa de eliminación por adsorción en la polisulfona. La adsorción en la membrana de este material es impulsada por adsorción hidrófoba (interacción física) y por enlaces de hidrógeno (interacción química). Si existen más

componentes en el agua, además del BPA, la adsorción disminuye, ya que se produce una adsorción competitiva del BPA con el resto de los componentes [35]. Estos investigadores mostraron que el soluto primeramente es adsorbido por la membrana y a continuación migra a su través por difusión o convección, produciendo en la segunda fase lo que se conoce como desorción [35]. Con respecto a esto, en las membranas de polisulfona se produce una elevada desorción, lo cual indica que los enlaces entre la membrana y el BPA son relativamente débiles. Por otro lado, Su-Hua et al. resaltaron que en los ensayos de MF y UF existen muchos más sitios de adsorción disponibles que en la NF y osmosis, debido a las elevadas porosidades [35].

En este TFG, las membranas no son de polisulfona si no de polietersulfona. Por lo tanto, a continuación, se profundiza en las particularidades y características que presenta el uso de membranas de este material. Existen varios estudios donde la membrana utilizada es de polietersulfona. Bolong et al. [25], utilizaron una membrana de NF de polietersulfona “modificada” con cSMM (macromoléculas modificadoras de superficie cargadas). La principal conclusión obtenida de la investigación es que la membrana modificada obtiene mejores resultados que la membrana de polietersulfona no modificada, ya que la polietersulfona, sin modificar, no presenta cargas negativas que incrementen la repulsión de las partículas de soluto (debido a la fuerza electrostática). Si las moléculas de BPA y la membrana presentan cargas negativas, la fuerza electrostática hace que la repulsión de soluto aumente significativamente. Esto es lo que lleva a que se produzca o no el fenómeno de adsorción en la membrana. Además, se demuestra que a mayor concentración de BPA se obtiene menor porcentaje de eliminación. Por otro lado, Cao et al. [36] estudian también la adsorción de BPA sobre PES. En este caso, se combina polietersulfona con montmorillonita organofílica (OMMT) y tras varios ensayos y contraste de los resultados obtenidos en diferentes pruebas que se desarrollan, se concluye que el PES cuenta con buena capacidad de adsorción del BPA. De hecho, a partir de este estudio, también se conoce que esta capacidad de adsorción se incrementa con el aumento de la cantidad de OMMT presente en la partícula híbrida.

4. METODOLOGÍA

La metodología que se siguió para llevar a cabo este estudio incluyó dos bloques diferentes de ensayos, los de ultrafiltración y los de adsorción-desorción.

Ensayos de ultrafiltración

La finalidad de llevar a cabo los ensayos de ultrafiltración tiene que ver con la preocupación que suscita la presencia de sustancias contaminantes, como el BPA, en las aguas tratadas en la EDAR. Por lo tanto, el objetivo de estos ensayos es estudiar la eliminación del BPA mediante el proceso de ultrafiltración y la influencia que puede tener la presencia de materia orgánica y sólidos en suspensión en estos procesos de eliminación. Para ello, se usan diferentes disoluciones y diferentes concentraciones de BPA que se concretan en punto 4.1. de este documento. Tras los ensayos se evalúa también el ensuciamiento de la membrana.

Ensayos de adsorción

En este caso, la finalidad de los ensayos de adsorción es identificar en que magnitud se produce la adsorción de BPA en la membrana utilizada en los ensayos. Los ensayos de adsorción también se llevaron a cabo para los 3 tipos de efluentes descritos en el punto 4.1, pero, en este caso, la concentración de BPA no varía, es única.

4.1. TIPOS DE EFLUENTE

Los efluentes secundarios contienen materia orgánica, principalmente debido a la presencia de productos solubles microbianos (SMP: soluble microbial products), y partículas sólidas. Tal y como ya se ha comentado, se quiere estudiar la influencia que tienen ambas sustancias en el proceso de eliminación del BPA mediante UF. Es por ello que, el tratamiento con la membrana utilizado para este estudio se repite exactamente de la misma forma para tres disoluciones diferentes, a las que se añade una determinada concentración de BPA. Estas tres disoluciones son: agua osmotizada, agua simulada y efluente secundario.

Se puede comprobar la influencia que se menciona, gracias a que, el **agua osmotizada** no contiene ni materia orgánica ni sólidos en suspensión, ya que se obtiene de un proceso de ósmosis inversa. El **agua simulada** contiene materia orgánica que simula la presencia de SMPs. La principal composición de los SMPs son proteínas y carbohidratos, que suponen aproximadamente el 80% de estos productos microbianos [37]. Por último, el **efluente secundario** contiene materia orgánica y sólidos y se obtiene directamente de la EDAR de

Carraixet (Alboraya). Si al realizar los estudios se observan diferencias notorias en los resultados, podría deberse al tipo de disolución y la influencia que tienen sus componentes sobre el comportamiento del proceso o la interacción con el contaminante emergente.

El agua simulada conlleva una preparación previa para poder simular los parámetros originales de materia orgánica (DQO) que presentaría el efluente secundario de las depuradoras. La idea de emplear glucosa es que esta haga función de fuente de hidratos de carbono y, por otro lado, el BSA (albúmina de suero bovino) se usa como fuente de proteínas. La DQO en los efluentes secundarios en las EDAR suele tener un valor alrededor de 40 mg/L de DQO. Según estudios previos realizados [38], esta DQO se compone de 20 mg/L de proteínas y 5 mg/L de carbohidratos, aproximadamente. A continuación, se muestra en la Tabla 7 un resumen de la composición del agua simulada:

Tabla 7. Composición DQO

	EFLUENTE SECUNDARIO	AGUA SIMULADA
DQO	40 (mg/L)	Proteínas = 20 mg/L
		Carbohidratos= 5 mg/L

El resto de las disoluciones no requieren preparación previa, bien se toman del bidón concreto de agua desionizada que se encuentra en el laboratorio de realización de los ensayos (agua osmotizada) o bien directamente, en nuestro caso, de la estación depuradora de Carraixet (Alboraya) (efluente secundario).

4.2 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN

Los ensayos experimentales de UF se han llevado a cabo haciendo uso de una **planta piloto de ultrafiltración** a escala de laboratorio, con un módulo para membrana plana. Esta planta (Figura 10 izquierda) cuenta con un tanque de alimentación de 10,5 litros, 2 manómetros, un caudalímetro, una bomba, tuberías de conexión y un módulo de membrana plana tipo rayflow (Figura 10 derecha).



Figura 10. Planta piloto de UF (izq) – Módulo membrana (rayflow) (der)

La **membrana** utilizada durante esta investigación es una membrana plana de polietersulfona con un tamaño de poro de 5 kDa. La membrana se coloca en el módulo que se observa en la parte derecha de la anterior imagen, de forma que la cara activa se encuentre en contacto con el agua a tratar.

Antes de realizar los ensayos se somete la membrana a **compactación**. Este proceso se realiza una vez la membrana está bien posicionada en el módulo y se ha comprobado que no existen fugas cuando se pone en funcionamiento. Conlleva dos horas de circulación de agua osmotizada por la planta con presión de 2 bar y caudal de 300 L/h, manteniendo la temperatura sobre 25°C. El proceso de compactación de la membrana se lleva a cabo con la intención de fijar las condiciones iniciales de la membrana, sometiéndola a una presión superior que la que se utilizará en los ensayos. Tras la compactación, la membrana ya estaría en condiciones de uso y se podrían desarrollar ya los ensayos pertinentes.

Para caracterizar la membrana y poder evaluar su ensuciamiento, es necesario obtener la **permeabilidad** de la membrana al agua, al inicio y al fin de cada uno de los ensayos. Para ello, se recircula agua por la planta de ultrafiltración a tres diferentes presiones (0,5, 1 y 1,5 bar). En primer lugar, se regula para la presión más baja y se deja la planta en funcionamiento durante un tiempo determinado para que esta se estabilice (aproximadamente 10-15 min). Cuando se

estabiliza se toma el tiempo que se emplea para obtener un volumen de permeado concreto, es decir. Se mide el flujo de permeado. Esta medida se toma repetidas veces para tener un valor medio. Seguidamente, se realiza lo mismo para las otras dos presiones que se utilizan en los ensayos. Finalmente, se representa la presión frente al flujo de permeado ($L/m^2 \cdot h$), teniendo en cuenta que los m^2 de superficie de membrana utilizada son 0,01. La pendiente de la recta obtenida dará el valor de la permeabilidad de la membrana.

Para evaluar el **tipo de ensuciamiento** de la membrana se utilizan dos tipos de limpieza según sea pertinente.: enjuague con agua osmotizada y limpieza química. En primer lugar, se lleva a cabo el enjuague y serán los resultados de permeabilidad los que confirmaran si es necesaria la limpieza química y en qué condiciones. Si el ensuciamiento es reversible, con el enjuague es suficiente para recuperar la permeabilidad. En caso de no recuperarse la permeabilidad inicial indica que el ensuciamiento es irreversible y, por tanto, es necesaria una limpieza química.

- El enjuague consiste en someter la membrana a una circulación de agua osmotizada constante de 300 L/h, durante media hora y sin presión. De esta forma si el ensuciamiento es reversible, con esta circulación constante se arrastra el ensuciamiento que se deposita sobre la membrana.
- La limpieza química se lleva a cabo cuando la pérdida de permeabilidad supera el 10%. Esta limpieza se realiza con Ultrasil (detergente líquido alcalino para plantas de filtración). Con la sustancia mencionada se prepara una disolución al 1% y esta vez será esta disolución la que circule durante media hora a 300 L/h por la planta de ultrafiltración y a presión constante de 2 bar. Primeramente, esta limpieza se realiza a temperatura ambiente. Para comprobar si la limpieza ha sido efectiva se repite el cálculo de la permeabilidad al agua. Si esta primera limpieza no ha permitido recuperar las condiciones iniciales se repite el proceso de limpieza aumentando la temperatura de la disolución a 35°C. En caso de no recuperar los valores iniciales, se repite la operación a 45°C. La permeabilidad que ya no se puede recuperar tras estas limpiezas química es debida al ensuciamiento irrecuperable.

La metodología seguida en cada ensayo de UF fue la siguiente:

1. Compactación de la membrana.
2. Permeabilidad de la membrana.

3. Ensayo de UF.
4. Enjuague.
5. Limpieza química.
6. Permeabilidad de la membrana

Durante este estudio, se realizan los 12 **ensayos de ultrafiltración** que se pueden ver en la Tabla 8, bajo las siguientes condiciones de operación: caudal de 300 L/h, temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y presión de 1,5 bar. Además, los ensayos se llevan a cabo a concentración, es decir, el permeado no se retorna al tanque de alimentación. Se parte de un volumen de 7 litros y se opera hasta reducirlo a la mitad, lo que conlleva alrededor de 3-4 horas cada ensayo.

Tabla 8. Ensayos de ultrafiltración.

DISOLUCIÓN	CONCENTRACIÓN BPA
Agua osmotizada	1 ppm
	5 ppm
	10 ppm
	0 ppm = Blanco
Agua simulada	1 ppm
	5 ppm
	10 ppm
	0 ppm = Blanco
Efluente secundario	1 ppm
	5 ppm
	10 ppm
	0 ppm = Blanco

Es importante mencionar que la membrana se reutilizó, usando la misma en todos los ensayos, ya que las limpiezas permitieron la recuperación de las condiciones iniciales.

Cabe mencionar que durante los ensayos de UF se toman muestras de permeado y rechazo para analizar los parámetros de control establecidos en cada caso. Se tomó un volumen de 50-100 mL aproximadamente, tanto de permeado como de rechazo, al inicio y al final de los ensayos.

Con estas muestras se miden sólidos suspendidos, DQO y concentración de BPA. Además, se toman muestras de permeado y rechazo durante el ensayo para analizar solo la concentración de BPA (1-2 mL), a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 140 min.

La concentración de BPA se analiza en HPLC, explicado más adelante, lo que requiere que las muestras estén filtradas a 0,22 μm . Para ello, estas muestras se toman con una jeringuilla directamente del volumen de rechazo de la planta o del de permeado y, seguidamente, se usan los filtros de polietersulfona (PES) que se pueden ver en la Figura 11. Las muestras filtradas se guardan en los viales utilizados en el HPLC (Figura 14) que se deben mantener congeladas hasta su medición.



Figura 11. Filtros PES 0,22 μm

4.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA MEMBRANA

Durante el estudio de esta investigación, se llevaron a cabo una serie de ensayos para evaluar la interacción de la membrana utilizada y el bisfenol A.

Para realizar los ensayos de adsorción/desorción se utilizaron tres botellas de vidrio de 500 mL de capacidad y tres placas de agitación (Figura 12). Estos ensayos se llevan a cabo en condiciones de temperatura ambiente.



Figura 12. Banco de trabajo para ensayos de adsorción/desorción

Durante el desarrollo de estos ensayos, se coloca en cada recipiente un recorte de membrana con una superficie conocida (aproximadamente de 6 x 8,5 mm), sumergida durante 24 h en un volumen de 500 mL (a temperatura ambiente y en continua agitación), con cada una de las tres disoluciones estudiadas en los ensayos de UF y con una concentración de 10 ppm de bisfenol A.

Se toma una muestra inicial, antes de introducir la membrana, otra en el primer minuto tras comenzar el ensayo y posteriormente, cada hora durante las 2 primeras horas de contacto. Finalmente, una vez pasadas estas 24 horas, se toma la última muestra.

Siguiendo el mismo modus operandi para la toma de muestras que en el caso de los ensayos de ultrafiltración, se toma la muestra con una jeringuilla y se introduce dentro de los viales (Figura 14), pasando antes por el filtro (Figura 11). Posteriormente, se procede a congelar estas muestras hasta su análisis en HPLC.

Conociendo la concentración de BPA en las muestras se calcula la cantidad de BPA que ha sido adsorbido por la membrana [33], mediante la Ecuación 4 [39]:

$$M_{\text{ADS-BPA}} = (C_0 - C_i) \cdot \frac{V}{A} \quad (\text{mg BPA/m}^2) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

C_0 : Concentración inicial (mg/L)

C_i : Concentración en la disolución en un momento $t=i$ (mg/L)

V : Volumen disolución (L)

A: Área de la membrana (m²)

Tras la realización de este cálculo se consigue obtener la cantidad de BPA en mg que adsorbe la membrana por metro cuadrado (M_{ADS-BPA}).

Otra forma de expresar los resultados es en porcentaje, que es mucho más útil para poder desarrollar las gráficas que sirven de comparativa entre los diferentes casos a estudiar en este TFG. El porcentaje de adsorción se calcula de la siguiente forma (Ecuación 5):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Para el estudio de la desorción se realiza el proceso inverso. Si la adsorción se define como la cantidad de componente que se adsorbe por unidad de área, la desorción es la cantidad de componente que se desorbe por unidad de área, tras haber sumergido la membrana 24 horas en agua osmotizada. Los trozos de membrana que se sumergen para ser sometidos a desorción son los trozos que anteriormente han sufrido la adsorción. Tras haber limpiado con agua osmotizada la superficie de la membrana, para eliminar restos del efluente tratado, se introducen los recortes nuevamente en las botellas limpias, pero esta vez llenas con agua osmotizada. Se ponen en agitación durante 24 horas y se toman muestras con la misma periodicidad que en adsorción.

En los ensayos de desorción inicialmente la disolución no contiene BPA y a medida que pasa el tiempo se desorberá parte de la cantidad de BPA que hay retenida en la membrana que corresponde a la cantidad de bisfenol A que se ha adsorbido en la fase anterior (adsorción). Finalmente, con las muestras de desorción analizadas en HPLC comprobaremos que cantidad de BPA presente en la membrana se ha liberado a la disolución una vez transcurridas las 24 horas. La fórmula empleada para conocer este dato es la que se describe mediante Ecuación 6:

$$M_{\text{DESBPA}} = (C_{i\text{Ag}} - C_{0\text{Ag}}) \cdot \frac{V}{A} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

C_{0Ag}: Concentración inicial en la disolución de agua osmotizada

C_{iAg}: Concentración de la disolución

V: Volumen disolución

A: Área de la membrana

Y, de la misma forma, se obtiene el porcentaje de la desorción en cada tiempo del ensayo para poder llevar a cabo las gráficas de los ensayos. En este caso, el porcentaje se calcula a partir de la Ecuación 7:

$$\% \text{ Desorción} = \left(1 - \frac{C_{Tads} - C_{IAG}}{C_{Tads}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

C_{Tads} : Concentración total adsorbida en el ensayo de adsorción

Por último, en la Tabla 9 se muestra un resumen del procedimiento seguido para el desarrollo de los ensayos de adsorción/desorción:

Tabla 9. Procedimiento experimental seguido en ensayos adsorción/desorción

PROCEDIMIENTO:					
Adsorción	Agua osmotizada + 10 ppm BPA	Porción de membrana virgen	Agitación 24 h	Muestreo	Análisis en HPLC
	Agua simulada + 10 ppm BPA				
	Efluente secundario + 10 ppm BPA				
Desorción	Agua osmotizada	Porción de membrana ensayo adsorción	Agitación 24 h	Muestreo	Análisis en HPLC
	Agua osmotizada				
	Agua osmotizada				

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.4.1 DETERMINACIÓN DEL BISFENOL A

La determinación del BPA en las disoluciones se ha llevado a cabo haciendo uso del HPLC perteneciente al Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM). Las siglas para HPLC significan cromatografía líquida de alta eficiencia. Está compuesto por un sistema detector PDA MD-2018, un detector de fluorescencia FP-4020 y una bomba

inyectora modelo PU-2089, todos ellos de Japan Spectroscopy Corporation (JASCO) que se puede ver en la Figura 13. El equipo va acompañado de un módulo para la adquisición de datos, cuyo procesamiento se realiza con el Software ChromNAV de JASCO.



Figura 13. Sistema HPLC

La cromatografía líquida es una técnica que se utiliza para la separación de componentes de una mezcla. Consiste en una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil que se encarga de transportar la muestra a través de la columna. Los componentes que conforman la solución migran en consecuencia a las interacciones no-covalentes que presentan los compuestos respecto a la columna [40]. Las muestras que se introducen en el sistema HPLC se recogen en los viales que se muestran, a continuación, en la Figura 14:



Figura 14. Viales de HPLC

Como se puede observar, estos viales cuentan con un tapón especial para que el HPLC pueda pinchar sobre ellos con la aguja que toma la muestra sin que la aguja sufra ningún tipo de daño. Además, estos viales cuentan con las medidas exactas para poder insertarse en la bandeja para muestreo automático del HPLC. La longitud de onda a la que es posible la detección de BPA tiene un valor de 214 nm, así como un tiempo de retención de aproximadamente 2,3 min [41]. El

método utilizado en el HPLC, desarrollado en anteriores trabajos del grupo de investigación PROMETEO [41], es el siguiente: fase móvil compuesta por dos eluyentes, agua y acetonitrilo al 50% (50:50 v/v); flujo de 1 mL/min; inyección de 20 μ L de muestra (filtrada con filtro de jeringa de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,22 μ m de Labbox).

Para cuantificar el BPA es necesario tener una recta de calibrado, hecha a partir de muestras con concentración conocida de BPA. En este estudio se utilizan patrones con 0,1 – 0,5 – 1 – 5 ppm. Esta recta de calibrado permite trasladar el valor que nos da el HPLC (μ voltios) a un valor de concentración de BPA. Para ello se mide el área encerrada bajo el pico correspondiente al BPA, tras aplicar el método explicado, gracias al programa que incluye el Software ChromNAV. Una vez obtenidas estas áreas, se representa dicho valor frente a la concentración de BPA de las muestras patrón utilizadas, obteniendo una recta, cuya ecuación se utilizará para el resto de los cálculos posteriores. La recta de calibrado se obtiene cada vez que se pone en marcha el HPLC, para evitar fallos en la cuantificación debida a las pequeñas fluctuaciones que puede tener el equipo cada vez que se pone en funcionamiento.

4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

La materia orgánica que presentan las disoluciones, que se tratan durante la realización de este estudio, se analiza por un método fotométrico utilizando kits de la casa comercial Merck, que contienen test en cubetas diseñados para medir la demanda química de oxígeno (DQO). A continuación, se muestra una imagen de los kits utilizados (Figura 15):



Figura 15. Tests para medir DQO

Para la medición de este parámetro a través de estos tests se debe preparar todo conforme a lo establecido en el protocolo que se adjunta junto a los tests de medición. El método utilizado se basa en la oxidación mediante una solución sulfúrica caliente de dicromato de potasio, con sulfato de plata como catalizador. El cloruro se recubre con sulfato de mercurio. A continuación, se determina fotométricamente la concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ amarillos no consumidos. El método corresponde a la norma DIN ISO 15705 y es análogo a EPA 410.4, APHA 5220 D y ASTM D1252-06 B [42]

La metodología seguida es la siguiente:

- Se toman 3 mL de muestra, se vierten con cuidado en la cubeta de reacción que contiene el reactivo necesario y se introduce en un termoreactor (Termoreactor TR 300 de MERCK Chemicals), durante 2 horas a una temperatura de 148°C (Figura 16).
- Se deja enfriar la muestra alrededor de 30 minutos y, posteriormente, se introduce en el espectrofotómetro Spectroquant ® NOVA 30 de la empresa MERCK (Figura 17), donde se mide en mg/L de DQO.



Figura 16. Termorreaktor TR 300 de MERCK Chemicals.



Figura 17. Espectrofotómetro (Spectroquant® NOVA 30 de la empresa MERCK)

4.4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos en suspensión presentes en el efluente secundario es otro de los parámetros que se deben controlar y tener en cuenta en el estudio.

Para medir este parámetro, se hace uso de filtros de acetato de celulosa con un tamaño de poro de $0,45\ \mu\text{m}$ (Filterlab), siguiendo el protocolo marcado por APHA standard methods [43].

El procedimiento seguido se describe a continuación:

- Se pesa el filtro junto al vidrio de reloj utilizado como soporte.

- Se coloca el filtro sobre un matraz Erlenmeyer con superficie de filtración y se filtra la muestra (100 mL) con ayuda de una bomba de vacío.
- Se introduce el filtro junto al vidrio de reloj en una estufa, durante una hora y treinta minutos a 105°C.
- Se deja enfriar en el desecador y posteriormente, se pesa de nuevo.

La diferencia de peso indica la cantidad de sólidos en suspensión. Con esta diferencia de peso y teniendo en cuenta el volumen de disolución que se ha utilizado en el proceso, se pueden calcular los mg/L de sólidos.

4.4.4 TURBIDEZ

La turbidez se define como la medida de las propiedades de dispersión de la luz del agua y depende de la cantidad, el tamaño y la composición de la materia suspendida en ella. Las disoluciones que no contengan partículas en suspensión se dice que son transparentes, no dispersan los rayos de luz [44]. La turbidez se mide en NTU, unidades nefelométricas de turbidez. Cuanto mayor sea este valor, más turbia estará la disolución, lo que indica la presencia de mayor cantidad de materia particulada. El turbidímetro empleado se puede ver en la Figura 18.



Figura 18. Turbidímetro TL2310 de HACH

Para medir la turbidez el procedimiento es bastante sencillo, tras calibrar el equipo, simplemente se ha de llenar la cubeta correspondiente del turbidímetro, con especial cuidado de no dañar ni manchar el recipiente por la parte exterior. Este recipiente se introduce en el

turbidímetro y se inicia la medición, cuyo valor sale reflejado, tras unos segundos, en la pantalla del instrumento de medición.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado quedan recogidos los resultados y la discusión correspondiente a la parte experimental llevada a cabo durante este TFG.

5.1 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN EN PLANTA

A continuación, se presentan los resultados de ultrafiltración de cada uno de los ensayos llevados a cabo en la planta de laboratorio mostrada en la Figura 10. Estos resultados corresponden a los ensayos realizados con las diferentes disoluciones y diferentes concentraciones de BPA, las cuales se reflejan en varias tablas y gráficos.

5.1.1 ENSUCIAMIENTO DE LA MEMBRANA

Para evaluar el ensuciamiento de la membrana se representa la evolución del flujo de permeado (flux) para cada uno de los ensayos de ultrafiltración. En estas representaciones se utiliza el flux normalizado, que se calcula dividiendo el flux en cada momento (J_i) entre el flux inicial (J_0). Esto permite comparar con mayor facilidad los ensayos ya que la permeabilidad de las membranas es similar, pero nunca exactamente igual debido a que son membranas distintas, y que ello hace que varíe J_0 de un ensayo a otro. Con la normalización todos los ensayos parten de 1 y van disminuyendo si se produce ensuciamiento.

A continuación, se presentan la variación del flux normalizado para cada una de las disoluciones empleadas, en función de la concentración de BPA y el tiempo de ensayo.

1. Agua osmotizada: libre de DQO y SS.

En la Figura 19 se puede observar la variación de flux normalizado para las diferentes concentraciones de BPA ensayadas con agua osmotizada:

Agua osmotizada

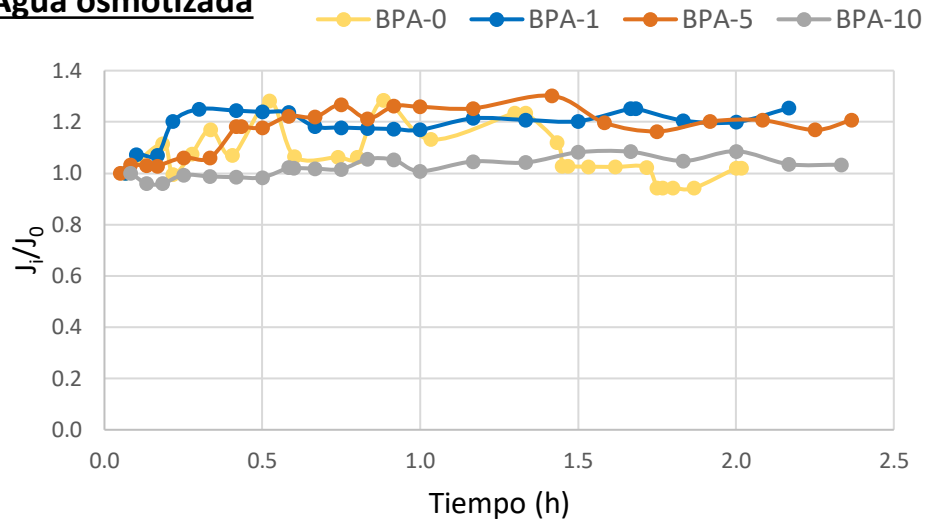


Figura 19. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en agua osmotizada

Los ensayos de ultrafiltración se llevaron a cabo con un volumen inicial de 6 L. La duración del proceso para conseguir reducir los volúmenes iniciales a la mitad estuvo por debajo de 2,5 horas. Como se puede observar, se obtuvo más o menos un flux normalizado regular en todos los casos, aunque en lugar de disminuir con el tiempo se mantiene constante o incluso aumenta. Esto es debido a que la membrana no se ensucia en ningún caso y, aunque se compacta inicialmente, es posible que durante el uso se abran algunos poros, aumentando con ello la permeabilidad. Concretamente, en el caso de 1 ppm y 5 ppm de BPA, el flux normalizado final fue de 1,25 y 1,21, respectivamente. En el caso de 10 ppm de BPA fue algo inferior (1,03), pero no bajó respecto de las condiciones iniciales. Finalmente, se podría decir que, tras observar los datos de todos los ensayos con agua osmotizada, se concluye que, todos ellos siguen la misma tendencia, lo que indica que el BPA en las concentraciones ensayadas no ensucia la membrana, ya que no se observa un descenso destacable de la permeabilidad de la misma.

Con los siguientes ensayos, se podrá ver si existe algún tipo de interacción entre el BPA y la materia orgánica y los SS, que hagan aumentar el ensuciamiento.

2. Agua simulada: con DQO y libre de SS.

En la Figura 20, se muestra la evolución del flux normalizado que se obtuvo en los ensayos con agua simulada y diferentes concentraciones de BPA:

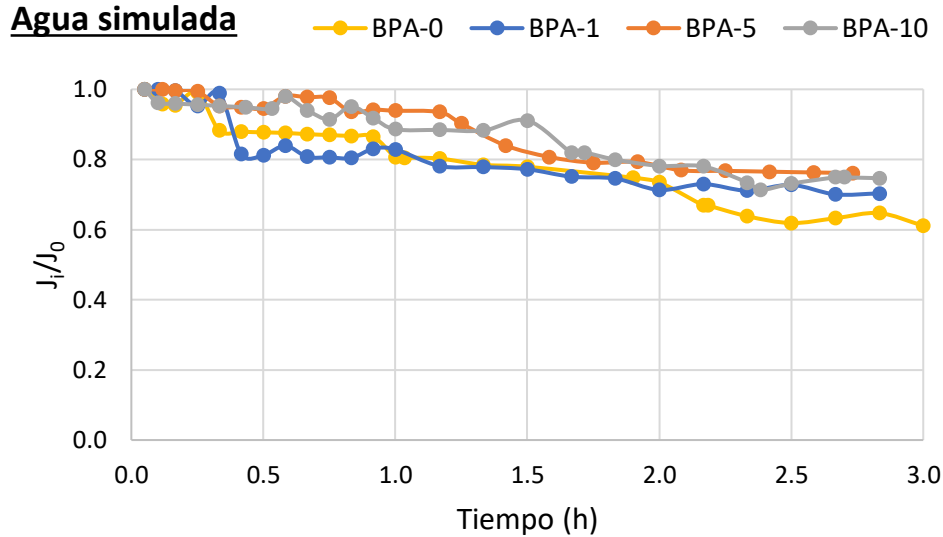


Figura 20. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en agua simulada

En este caso, todos los ensayos se realizaron con un volumen de disolución inicial de 7 L y hasta reducir este volumen a la mitad, por ello los tiempos de ensayos estuvieron sobre 2,8-3 h, siendo superiores a los realizados con agua osmotizada. En este caso, el flux de los cuatro ensayos de agua simulada se ven muy similares y siguen la misma tendencia decreciente, lo cual indica que la DQO que tiene el agua simulada ensucia la membrana. En cada uno de los ensayos con 1, 5 y 10 ppm, el flux normalizado final fue muy similar, los valores respectivamente fueron 0,70, 0,76 y 0,74, por lo tanto, la cantidad de BPA no influye en el ensuciamiento. Sin embargo, el agua simulada sin BPA produce una reducción del flux algo mayor (0,63) que las que tienen BPA. Esto podría deberse al carácter hidrofóbico del BPA [45], que se adsorbe en la membrana (tal como se verá más adelante), creando una capa hidrofoba sobre la misma que podría dar como resultado una menor difusión de solutos a su través, como la materia orgánica del agua simulada, lo que se traduce en un menor ensuciamiento en las disoluciones que tienen BPA [46].

3. Efluente secundario: con DQO y con SS.

Por último, dentro de los ensayos de ultrafiltración se encuentran aquellos en los que se estudió el propio *efluente secundario* de la EDAR. En la Figura 21 se representan los resultados obtenidos con esta disolución:

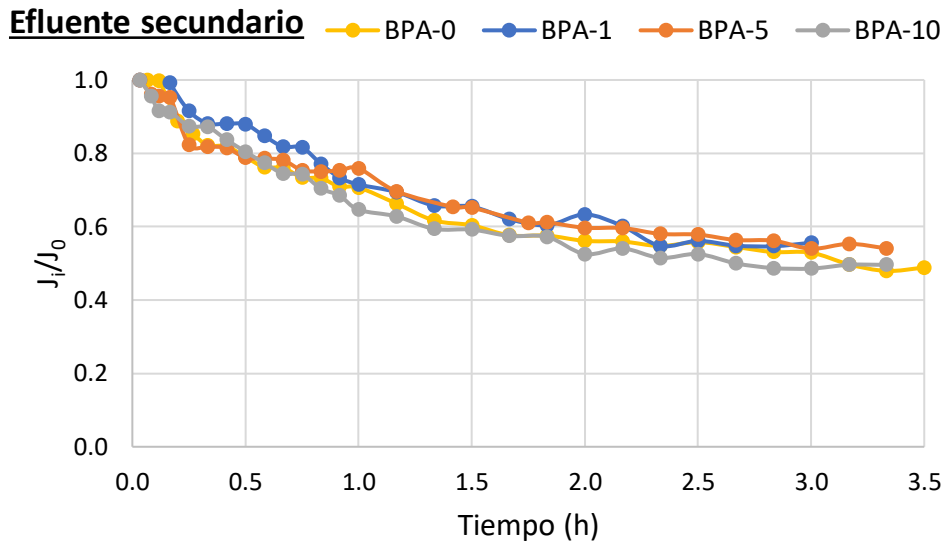


Figura 21. Variación del flux normalizado para 0, 1, 5 y 10 ppm de BPA en efluente secundario

Como se puede observar en la representación anterior (Figura 21), en todos los casos que se han estudiado, a pesar de presentar diferentes concentraciones de BPA, tienen la misma tendencia descendente que demuestra que se produce ensuciamiento en todos los casos. Así, cuando la disolución es de efluente secundario procedente de una EDAR, los resultados para cada uno de los ensayos con sus respectivas concentraciones de BPA para el flux normalizado final son los siguientes: Con 1 ppm es 0,55, con 5 ppm es 0,54 y, por último, en el caso de 10 ppm es 0,50. Al igual que pasaba con el agua simulada, estos valores son muy cercanos, por lo que el BPA no influye en el ensuciamiento. En este caso, comparando estos valores con el blanco, se observa que el flux final tiene valores similares (0,49) a las disoluciones con BPA, a diferencia de lo que pasaba con el agua simulada. Esto puede ser debido a que, en este caso, el ensuciamiento producido por los sólidos es más significativo y predomina sobre cualquier efecto que pueda tener la presencia de BPA y la capa hidrófoba formada por este, comentada anteriormente.

Para los ensayos con agua simulada y efluente secundario, se utilizaron 7 L de disolución en cada uno de ellos (para el agua simulada se utilizaron 6L por lo que no se puede comparar con el resto), por lo tanto, los tiempos necesarios para reducir el volumen a la mitad nos dan información que está relacionada con el ensuciamiento. Para el agua simulada estos tiempos están entre 2,73 y 3,00 horas, mientras que en el efluente están 3,16 y 3,50 horas. Por tanto, los tiempos para el efluente aumentaron respecto al ensayo con agua simulada, lo que nos indica que el flux de permeado se vio dificultado en mayor medida debido a un mayor ensuciamiento por la presencia de sólidos.

Para comparar el efecto que tiene la matriz utilizada como disolución en el flux final, y por tanto con el ensuciamiento de la membrana, se muestra como ejemplo la Figura 22, donde se puede ver la evolución del flux normalizado para los ensayos con 5 ppm de BPA (comportamiento similar para el resto de las concentraciones de BPA), para cada una de las disoluciones utilizadas.

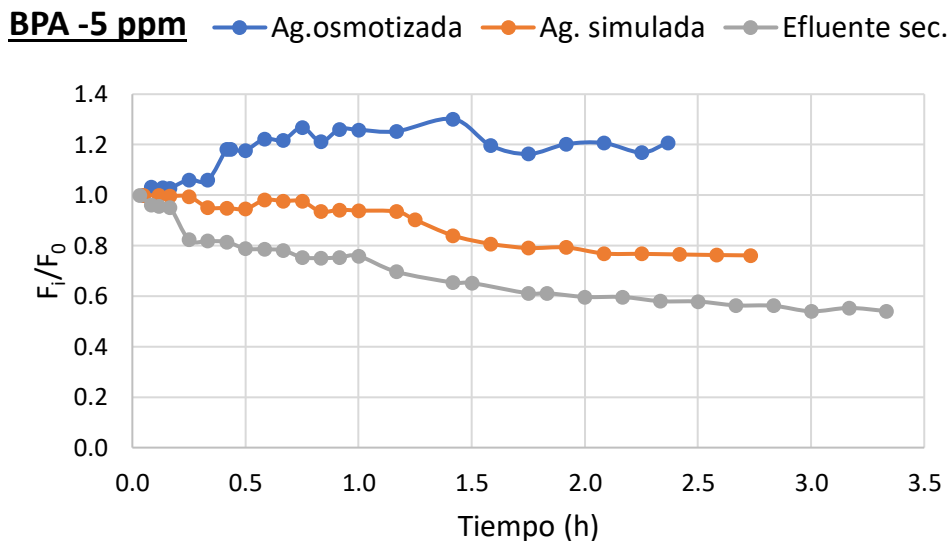


Figura 22. Variación del flux normalizado para las tres disoluciones estudiadas (Ag. Osmotizada, Ag. Simulada y Efluente sec.) con 5 ppm de BPA

En la Figura 22 se observa que, el agua osmotizada, que no contiene ni SS ni DQO, no produce ensuciamiento de la membrana. Por otro lado, le sigue el caso del agua simulada que contiene DQO. Se puede observar que, debido a la presencia de DQO en la disolución el flux presenta tendencia descendente, lo que indica que en este caso sí que se está produciendo ensuciamiento de la membrana. Y, por último, el caso de efluente secundario que contiene SS

además de DQO, la tendencia descendiente de la recta es mucho más marcada que en los casos anteriores. En concreto, la presencia de DQO redujo un 24% el flujo de permeado durante la operación de UF, mientras que la presencia de DQO y sólidos lo redujo un 46%.

5.1.2 PERMEABILIDAD Y LIMPIEZA DE MEMBRANAS

Adicionalmente, se puede decir que los procesos de limpieza realizados en las membranas tras los ensayos de ultrafiltración también pueden proporcionar resultados de importancia. Esto se debe a que después de las limpiezas llevadas a cabo es posible conocer si el ensuciamiento es reversible o irreversible y si la membrana ha sido capaz de recuperar la permeabilidad inicial o no.

Es por esto que, a continuación, se muestran los resultados de permeabilidad tras las diferentes limpiezas junto a los valores de DQO en cada una de las disoluciones, ya que este factor influye en el ensuciamiento que se produce en la membrana y en la reducción o no de la permeabilidad al agua.

En la Tabla 10 se muestra la permeabilidad inicial al agua, la obtenida tras el ensayo de UF y un enjuague (siguiendo la metodología indicada en el punto 5.1.2) y la obtenida tras la limpieza química, en caso de ser necesaria. Así mismo, se presenta la caracterización para cada una de las disoluciones y para las membranas utilizadas en cada ensayo.

Tabla 10. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con agua osmotizada

AGUA OSMOTIZADA					
Parámetro	Condición	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm
Permeabilidad (L/m ² ·h·bar)	Inicial	101,3	114,1	105,2	111,3
	Enjuague	99,2	103,9	106,7	104,2
	Limpieza química	No necesaria	No necesaria	No necesaria	No necesaria
DQO (mg/L)	Permeado t=0	4,9	12,3	13,8	13,8
	Rechazo t=0	1,8	15,7	13,9	14,2
	Permeado t=fin	2,8	15,1	13,8	14,1
	Rechazo t=fin	4	12,6	13,8	13,9

Tabla 11. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con agua simulada

AGUA SIMULADA					
Parámetro	Condición	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm
Permeabilidad (L/m ² ·h·bar)	Inicial	104,4	117,2	113,4	112,0
	Enjuague	72,3	85,6	87,8	80,9
	Limpieza química	116,0	113,4	122,1	114,8
DQO (mg/L)	Permeado t=0	13,4	57,2	56,8	56,7
	Rechazo t=0	35,4	56,9	56,6	57,3
	Permeado t=fin	11,5	56,6	57,1	56,7
	Rechazo t=fin	38,6	57,3	59,6	57,1

Tabla 12. Permeabilidad de las membranas y características de los ensayos realizados con efluente secundario

EFLUENTE SECUNDARIO					
Parámetro	Condición	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm
Permeabilidad (L/m ² ·h·bar)	Inicial	123,0	127,3	124,9	117,0
	Enjuague	96,9	99,0	102,1	106,7
	Limpieza química	127,3	124,9	117,0	129,0
DQO (mg/L)	Permeado t=0	17,9	57,2	56,8	56,9
	Rechazo t=0	29,4	57,1	56,1	55,1
	Permeado t=fin	15,8	57,2	56,3	54,5
	Rechazo t=fin	32,2	56,8	56,8	55,7

Tal y como se puede observar en la Tabla 10,

Tabla 11 y Tabla 12, la permeabilidad inicial de todas las membranas se encuentra entre 101,3 y 123 L/m²·h·bar, por lo tanto, el valor medio sería $114,3 \pm 8,2$ L/m²·h·bar.

Durante los ensayos de agua osmotizada con BPA, no fue necesario llevar a cabo limpieza química, ya que tras el enjuague la permeabilidad bajó como mucho un 8,9%. Tal y como se había visto en la Figura 19, no hubo una pérdida de flux apreciable durante los ensayos, por lo que era de esperar que las condiciones iniciales de la membrana no se hubieran visto afectadas.

Por el contrario, con el agua simulada se redujo la permeabilidad tras el ensayo de UF en todos los casos, registrándose una bajada de la permeabilidad de entre el 30 y el 22%. Tras la limpieza química más suave (ultrasil al 1%, 30 min, 300 L/h, 2 bar y Tª ambiente), se recuperó la permeabilidad inicial en todos los casos.

Por último, en los ensayos con efluente secundario se puede observar que debido al ensuciamiento también fue necesario realizar la limpieza química para devolver a la membrana las propiedades iniciales, ya que tras el enjuague se produce una bajada en la permeabilidad de entre el 8 y 22%, aproximadamente. Cabe destacar que, aunque estos valores fueron inferiores a los obtenidos para el agua simulada el ensuciamiento fue más severo, ya que en este caso la limpieza química se tuvo que realizar dos veces, la segunda de ellas aumentando la temperatura a 45°C, para conseguir la recuperación de la permeabilidad. Esto indica que la presencia de sólidos hizo que el ensuciamiento en la membrana fuera mayor, lo cual ya se ha visto al analizar otros parámetros como el flux y el tiempo de ensayo.

En cuanto a los valores de sólidos en suspensión del efluente secundario, cabe mencionar que, no se van a mostrar los datos ya que, siguiendo la metodología explicada en el apartado 4.3.2, no se han obtenido resultados coherentes. Seguramente, utilizando un volumen mayor de muestra hubiera sido posible tener este parámetro, pero no se disponía de más cantidad de muestra para repetir estos análisis. Sí se pudo medir la turbidez, la cual se sabe que está relacionada con la presencia de SS, por lo que se puede tomar como una medida indirecta de estos. En la Tabla 13 se muestran estos datos de turbidez como la media con la desviación estándar correspondiente a los 4 ensayos con cada matriz (0, 1, 5 y 10 ppm de BPA), ya que la presencia de BPA no influyó en el valor de turbidez y sí lo hizo la matriz en la que estaban preparadas las disoluciones:

Tabla 13. Turbidez de las disoluciones utilizadas para los ensayos

TIPO DE DISOLUCIÓN	TURBIDEZ (NTU)			
	Permeado t=0	Rechazo t=0	Permeado t=fin	Rechazo t=fin
Agua osmotizada	0,29 ± 0,06	0,26 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,39 ± 0,02
Agua simulada	0,23 ± 0,03	1,88 ± 0,03	0,25 ± 0,12	1,91 ± 0,05
Efluente secundario	0,48 ± 0,04	2,94 ± 0,15	0,83 ± 0,10	3,97 ± 0,05

De los resultados de turbidez se ve que este parámetro toma un valor mayor en el rechazo que en el permeado, tanto al inicio como al final del ensayo, por la presencia de mayor número de partículas en el rechazo. Esto es debido al fenómeno de exclusión por tamaño que ejerce la membrana, que evita el paso de ciertas partículas al permeado. Por otro lado, se puede observar que, inicialmente (rechazo a tiempo 0), la matriz presenta mayor turbidez en el caso del efluente secundario que en el caso de agua simulada y, esta matriz, a su vez presenta mayor turbidez que la de agua osmotizada. Esto se debe a la presencia o ausencia, en cada caso, de SS y materia orgánica. Asimismo, tanto el rechazo como el permeado aumentan su valor de turbidez durante la operación de UF (entre t=0 y t=fin). Esto es debido a que la matriz se va concentrando en el rechazo a medida que pasa el tiempo, lo cual repercute también en la turbidez del permeado recogido.

Finalmente, se muestran en la Tabla 14 los resultados de pH medio con la desviación estándar para el conjunto de disoluciones correspondientes a cada matriz empleadas para los ensayos:

Tabla 14. Media del pH de las muestras tomadas en los ensayos

	PH
Agua osmotizada	7,1 ± 0,1
Agua simulada	8,0 ± 0,1
Efluente secundario	8,0 ± 0,1

De la misma forma que en la turbidez, los valores de pH no se vieron influidos por la cantidad de BPA y si por la matriz utilizada.

5.1.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE BPA EN LA ULTRAFILTRACIÓN

La concentración de BPA en el permeado que se obtiene durante el desarrollo de los diferentes ensayos en cada una de las diferentes disoluciones es un dato a tener en cuenta. En este apartado se va a observar si la concentración inicial de BPA que se suministra en cada ensayo es relevante a la hora de obtener mayor o menor concentración de esta sustancia en el permeado final.

Para ello, se muestra a continuación en la Figura 23, Figura 24 y Figura 25 la evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con agua osmotizada, agua simulada y efluente secundario, respectivamente. Como es evidente, en estos resultados no se muestra el ensayo con la disolución libre de BPA. Cabe destacar que, los datos representados son datos de concentración normalizados, los cuáles nos permiten comparar mejor entre las diferentes matrices y evita las fluctuaciones debidas a las medidas en el HPLC. En estas gráficas C_0 hace referencia a la concentración inicial de alimento, es decir a la concentración de BPA inicial que se introduce al ensayo.

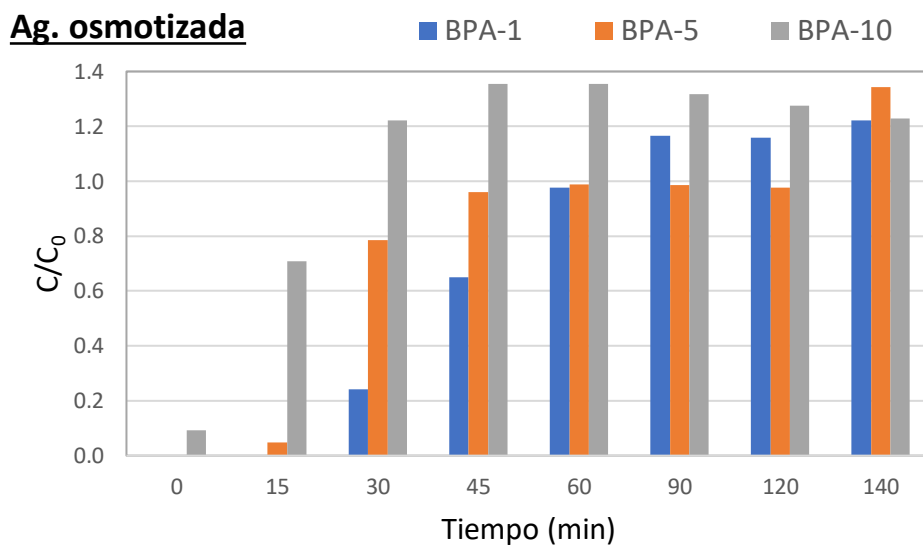


Figura 23. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con agua osmotizada

Ag. simulada

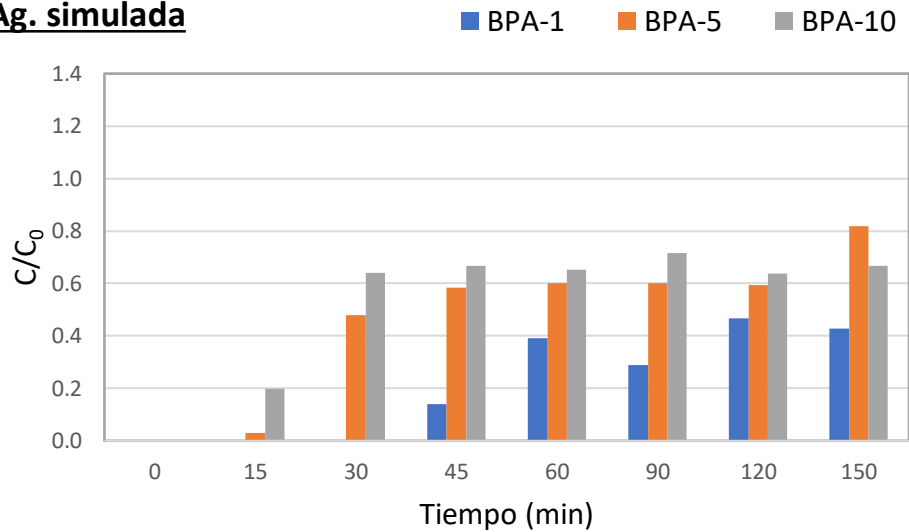


Figura 24. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con agua simulada

Efluente secundario

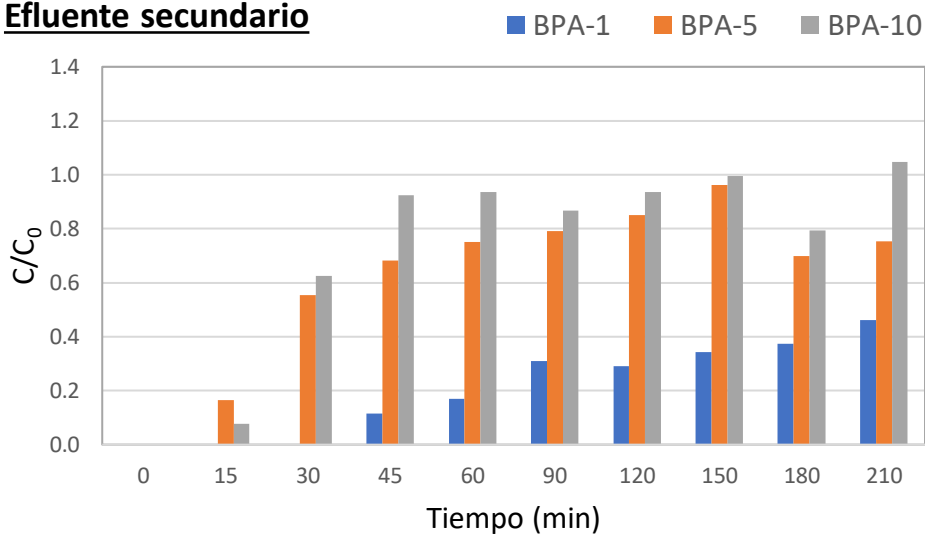


Figura 25. Evolución de la concentración de BPA en el permeado en los ensayos con efluente secundario

A la vista de estas representaciones se puede deducir que, el BPA pasa a través de los poros de la membrana, ya que en el permeado se detecta BPA en todos los casos. Esto se debe a que el tamaño de las partículas de BPA es menor que el tamaño del poro de la membrana. El tamaño del poro de la membrana es de 5 kDa y las partículas tienen la dimensión que se detalla en la

Tabla 2 (X: 0,383 nm, Y: 0,587 nm, Z: 1,068 nm). Sabiendo que, 5 kDa equivale aproximadamente a 1,1 nm [47] se confirma que el BPA tiene un tamaño menor y, por tanto, atraviesa los poros de la membrana.

Tras las representaciones anteriores, se puede observar que en todas las disoluciones la evolución de la concentración para cada una de las concentraciones de BPA es similar. En los primeros minutos apenas pasa BPA al permeado y ello depende de la concentración inicial. En el caso de 1 ppm de BPA, este no se detecta hasta el minuto 30 o 45, según la matriz. En los ensayos de 5 y 10 ppm se comienza a detectar a partir del minuto 15, siendo mayor la cantidad para 10 ppm. Por otro lado, se puede observar que en el caso del agua osmotizada el BPA se va concentrando en el permeado, ya que se obtienen valores de C/C_0 mayores a la unidad, mientras que en los ensayos con las otras disoluciones esto no ocurre. Esto puede ser debido a que el ensuciamiento provocado por la DQO o la DQO y los SS dificulta el paso del BPA y, por tanto, se ve dificultado el paso de BPA al permeado. Sin embargo, a pesar de que el ensuciamiento con el agua simulada fue menor que con el efluente, el paso de BPA hacia el permeado se vio más dificultado, ya que los valores de C/C_0 fueron menores. Esto puede ser debido a algún tipo de interacción entre la DQO presente en el agua simulada y la DQO de un efluente secundario, constituida por elementos diferentes.

5.1.4 INFLUENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA Y SS SOBRE LA ULTRAFILTRACION

En este punto, se pretende conocer la influencia que tiene la materia orgánica y/o los sólidos en suspensión en el proceso de filtración de las membranas. La idea es comprobar si existe alguna diferencia en la concentración de BPA que atraviesa la membrana, según la disolución empleada para el ensayo.

Para esto, se representan en un mismo gráfico la concentración de BPA para las diferentes disoluciones matriz ensayadas con cada una de las 3 concentraciones iniciales de BPA que se han ido utilizando durante el estudio (Figura 26, Figura 27 y Figura 28):

BPA-1

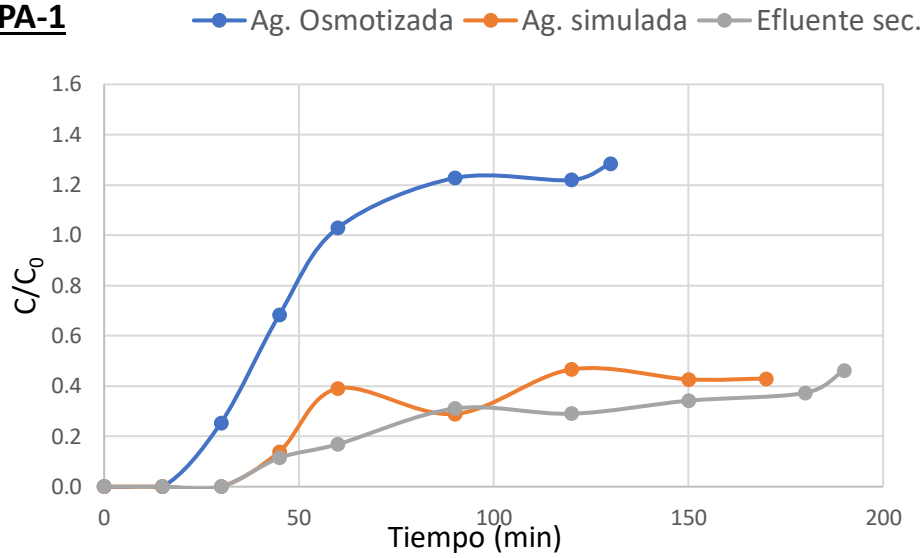


Figura 26. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 1 ppm en las diferentes disoluciones matriz

BPA-5

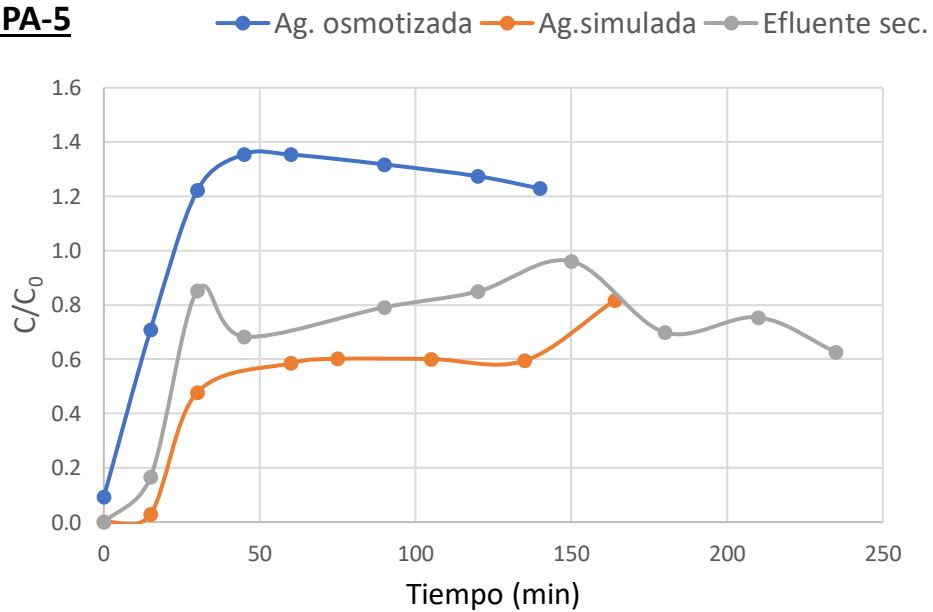


Figura 27. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 5 ppm en las diferentes disoluciones matriz

BPA-10

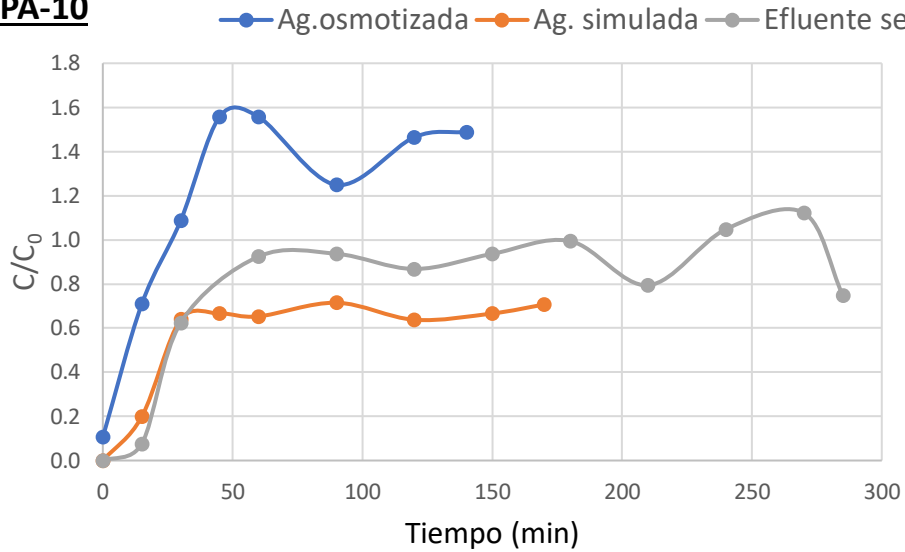


Figura 28. Evolución concentración de BPA en permeado para una concentración inicial de BPA de 10 ppm en las diferentes disoluciones matriz

Tras las representaciones gráficas se puede observar que, con la misma concentración de BPA se obtienen resultados diferentes según la disolución empleada. De esta forma, para el agua osmotizada, la concentración de BPA detectada en el permeado es la mayor con respecto a las otras dos matrices, independientemente de la concentración inicial de BPA. Esto puede deberse a que como el agua osmotizada es una disolución libre DQO y de SS, en la que ya se ha visto que no hay ensuciamiento, el BPA no encuentra impedimento y atraviesa la membrana con más facilidad. En el caso del agua simulada y del efluente secundario, se observa que para 1 ppm la cantidad de BPA que atraviesa la membrana es similar. Sin embargo, para 5 y 10 ppm pasa mayor cantidad de BPA durante la UF del efluente secundario. Esto no concuerda con lo esperado, ya que el efluente produce un mayor ensuciamiento, por lo que el paso de BPA se debería ver más dificultado que en el caso del agua simulada. En los datos obtenidos se pueden detectar algunas anomalías que no siguen lo comentado, pero esto puede deberse a errores experimentales o errores de análisis.

5.2. RESULTADOS ENSAYOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras los ensayos de adsorción (Figura 29) y desorción (Figura 30), para cada disolución empleada, en las que solo se ensayó la concentración inicial de BPA de 10 ppm, de acuerdo con lo explicado en la metodología.

1. ADSORCIÓN

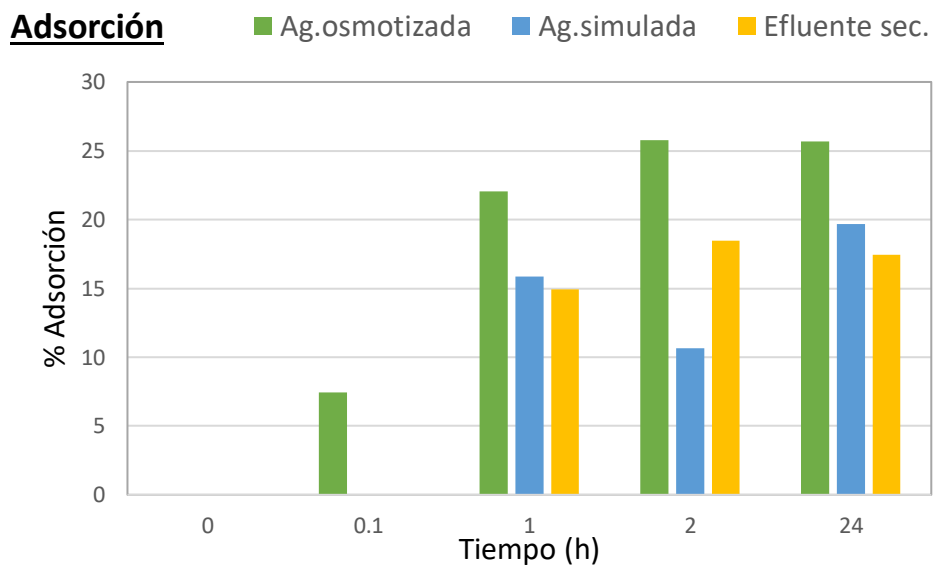


Figura 29. Porcentajes de adsorción producidos en cada una de las disoluciones ensayadas

Con los datos obtenidos, se observa que se está produciendo el fenómeno de adsorción. A excepción de algunos datos anómalos, que pueden ser debidos a algún fallo experimental, se confirma que se produce adsorción con una tendencia similar en todas las disoluciones, ya que, en todos los casos se observa que la adsorción es muy rápida en la primera hora. Además, también se ve que a partir de la segunda hora se llega al estacionario, ya que los valores se mantienen casi constantes hasta las 24 horas del ensayo. El resultado obtenido para el agua simulada a 2 h se cree que puede ser un error analítico. Los valores finales de adsorción pasadas 24 horas es del 25% para el agua osmotizada y para el caso del agua simulada y del efluente secundario estos valores son respectivamente, 20% y 18%.

Este valor final de adsorción es menor en las disoluciones de agua simulada o de efluente secundario debido a la competencia de las sustancias por ser adsorbidas en la membrana. En el agua osmotizada el BPA no encuentra competencia para su adsorción, mientras que, en los otros casos, los SS y/o la materia orgánica compiten con el BPA.

2. DESORCIÓN

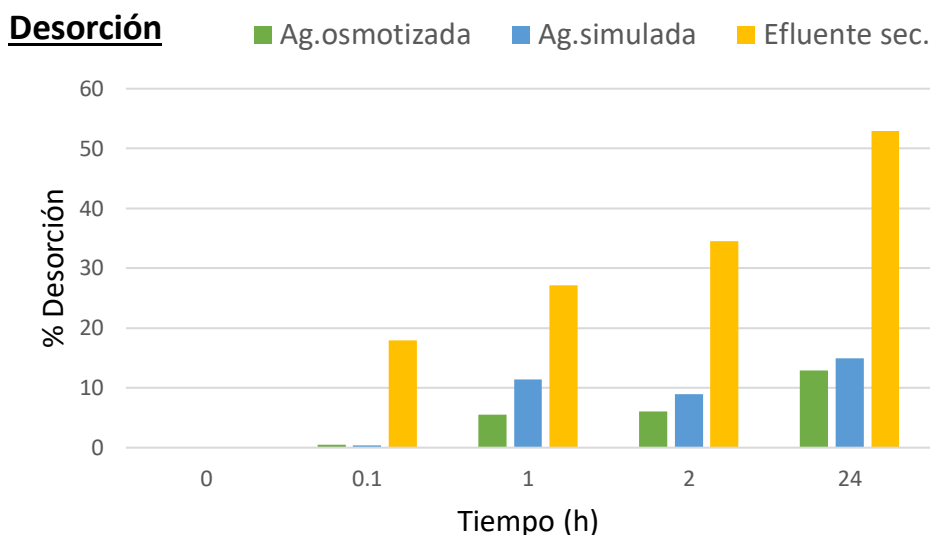


Figura 30. Porcentajes de desorción en cada una de las disoluciones ensayadas

En la Figura 30 se observa que la desorción es más progresiva que la adsorción y en este caso no parece que llegue a alcanzar el equilibrio en 24 horas. Además, se ve que los valores de desorción para el caso del efluente secundario son notoriamente superiores al resto de disoluciones. Esto puede deberse a que, es posible que los SS queden menos adheridos a la membrana que la materia orgánica y el BPA, de forma que al desprenderse estos SS de la membrana arrastran con ellos partículas de BPA.

Se debe mencionar que no todo el BPA adsorbido se desorbe posteriormente si no que, únicamente un porcentaje de esta sustancia pasa de nuevo a la disolución. Este porcentaje oscila entre el 12-50%, tal y como se puede ver en la Tabla 15, que muestra a modo resumen, los porcentajes totales de la adsorción y la desorción a las 24 h en cada una de las disoluciones estudiadas.

Tabla 15. Porcentajes de adsorción y desorción de la membrana tras 24 h de ensayo

		PORCENTAJE (%)
ADSORCIÓN	AGUA OSMOTIZADA	25,67
	AGUA SIMULADA	19,65
	EFLUENTE SECUNDARIO	17,43
DESORCIÓN	AGUA OSMOTIZADA	12,92
	AGUA SIMULADA	14,95
	EFLUENTE SECUNDARIO	52,95

6. CONCLUSIONES

En este estudio, se ha evaluado la efectividad que tendría la UF como tratamiento terciario de un efluente secundario que contine bisfenol A y como interacciona esta sustancia con la materia orgánica y los SS del efluente.

A continuación, se presentan las principales conclusiones del estudio:

- Con respecto a la interacción de la materia orgánica y el BPA, estudiada con la UF del agua simulada, se concluye que, la presencia de BPA disminuye ligeramente el ensuciamiento de la membrana. Esto puede ser debido al comportamiento hidrófobo que se sabe que tiene el BPA, el cual forma una capa hidrófoba sobre la membrana que repele ciertos solutos, disminuyendo así el ensuciamiento. Esto se corrobora con los valores finales del flux normalizado del agua simulada. Comparando, por ejemplo, el ensayo libre de BPA y con 10 ppm, se tienen unos J/J_0 de 0,61 y 0,75, respectivamente, que suponen una diferencia del 23%.
- Analizando la interacción del BPA con la materia orgánica y sólidos en suspensión, estudiada en la UF del efluente secundario, se concluye que, el ensuciamiento que producen los SS es el más significativo y anula cualquier efecto que pueda tener el BPA. Esto se corrobora con los valores de flux normalizado final, que es similar para los efluentes con y sin BPA, con valores entre 0,49 y 0,55.

- En cuanto a la influencia de la concentración inicial del BPA en el proceso de UF, cabe indicar las siguientes conclusiones;
 - Esta sustancia pasa a través de los poros de la membrana, debido a que el tamaño de sus poros es mayor que el tamaño de las partículas de BPA.
 - Se detecta más tempranamente esta sustancia en el permeado conforme mayor sea la concentración inicial introducida. De esta forma, no se detecta BPA hasta el minuto 30 o 45, según la matriz, cuando partimos de 1 ppm, mientras que en los ensayos con 5 y 10 ppm se comienza a detectar a partir del minuto 15.
 - Cuanto mayor es la concentración inicial, mayor es la fuerza impulsora para el paso de BPA al permeado. Para una misma matriz, C/C_0 es menor para la disolución con menos BPA inicial y aumenta al hacerlo la concentración inicial usada.

El ensuciamiento en la membrana en el caso del agua osmotizada es menor que en el agua simulada y este, a su vez, es menor que en el caso de efluente secundario. Esto se corrobora con los valores de permeabilidad (P) tras el enjuague y la necesidad o no de limpieza química: en el caso del agua osmotizada se recuperó la P con el enjuague; para el agua simulada fue necesaria la limpieza química suave (ultrasil al 1%, 30 min, 300 L/h, 2 bar y Tª ambiente); para el efluente fue necesaria una limpieza química más profunda (ultrasil al 1%, 30 min, 300 L/h, 2 bar y 45°C). Esto es debido a que los SS junto con materia orgánica producen un ensuciamiento más severo que solo la materia orgánica.

- De los ensayos de adsorción y desorción del BPA sobre la membrana se concluye lo siguiente:
 - No se produce la adsorción ni desorción total de la sustancia en el tiempo de ensayo de 24 h.
 - En el caso del agua osmotizada el porcentaje de adsorción se encuentra sobre el 25% mientras que en el caso del agua simulada es de 20% y con efluente secundario baja a un 18%. Esto confirma que, cuando existen más partículas en la matriz, la adsorción de BPA se reduce, por la competencia por los sitios de adsorción de la membrana.
 - La desorción en el agua osmotizada y en la simulada estuvo sobre 13% y el 15%, respectivamente. Sin embargo, en el efluente secundario fue del 53%. Una posible

teoría que lo justifique es que los SS queden menos adheridos a la membrana y produzcan un efecto de arrastre del BPA adsorbido.

- Finalmente, como conclusión global de los ensayos realizados y los detalles observados de este tratamiento, se puede decir que este método de ultrafiltración no es efectivo para separar el BPA del efluente secundario, ya que, la retención de BPA no se produce con la membrana empleada.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. M. Sanjuan, "Por qué es tan peligroso el bisfenol A (BPA) de muchos envases." <https://as.com/deporteyvida/2017/07/12/portada/149> (accessed Jun. 25, 2021).
- [2] Damiá Barceló, "Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos." <https://www.iagua.es/blogs/damia-barcelo/contaminantes-emergentes-descripcion-y-tratamientos> (accessed Jul. 02, 2021).
- [3] Daniela Madera López-María Fernanda Viloría Soto, "Contaminantes emergentes en diferentes matrices de aguas y tratamientos alternativos para su eliminación," Universidad de Córdoba, 2020.
- [4] R. Alejandro González, "Caracterización y seguimiento de contaminantes emergentes," Universidad de Valencia, 2016.
- [5] Comisión Europea, "Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión," *Diario Oficial de la Unión Europea*. 2020.
- [6] Javier Arrieta Morales, "Contaminantes emergentes (sustancias preferentes, prioritarias, en observación, candidatas...)." <https://www.iagua.es/blogs/javier-arrieta-morales/contaminantes-emergentes-preferentes-prioritarias-sustancias> (accessed Sep. 02, 2021).
- [7] A. Martín Escobar, "Contaminantes emergentes: origen y destino," Universidad de Alcalá - Universidad Rey Juan Carlos, 2019.
- [8] L. Fdez. Roldán, "Contaminantes emergentes: definición, ejemplos y cómo nos afectan," 2020. <https://www.ecologiaverde.com/contaminantes-emerge> (accessed Sep. 02, 2021).
- [9] M. Gavrilesco, K. Demnerová, and F. Fava. Jens Aamand, Spiros Agathos, "Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," 2015.
- [10] "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción." https://www.mendeley.com/catalogue/a1ccac1c-73eb-31d0-969d-b961cd1d240c/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_ca

- talog&userDocumentId=%7B9ee4fddd-8d0c-4bc0-ae74-517122ca13af%7D (accessed Sep. 05, 2021).
- [11] "Aclima." <https://aclima.eus/contaminantes-emergentes-como-nos-afectan-articulo-consumer/> (accessed Sep. 20, 2021).
- [12] "Water reuse." <https://ec.europa.eu/environment/water/reuse.htm> (accessed Sep. 20, 2021).
- [13] M. Á. S. García, "Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. Productos farmacéuticos, de cuidado personal y drogas de abuso.," Academia de farmacia "Reino de Aragón", Zaragoza, 2017.
- [14] P. R. Martínez, "Mejoras en la biodegradabilidad de disoluciones sintéticas de bisfenol A mediante procesos de oxidación avanzada.," Universidad de Cantabria, 2013.
- [15] "Fenton coupled with nanofiltration for elimination of Bisphenol A," Universidad Politècnica de Catalunya, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.024>
- [16] E. Salabert, "Los peligros del bisfenol A," 2021. <https://www.webconsultas.com/curiosidades/los-peli> (accessed Oct. 03, 2021).
- [17] "Substances identified as endocrine disruptors at EU level," 2022. <https://edlists.org/the-ed-lists/list-i-substances-identified-as-endocrine-disruptors-by-the-eu> (accessed Jun. 05, 2022).
- [18] "Effects of bisphenols on blood-testis barrier protein expression in vitro: A systematic review and meta-analysis," Universidad Nacional Autónoma de México, 2021.
- [19] Isabel Fernández Aldariz, "Nueva técnica para eliminar BPA del agua." <https://www.greentech.es/nueva-tecnica-eliminar-b> (accessed Jan. 15, 2021).
- [20] Israel Ruiz Salmón, "Degradación de bisfenol a en agua mediante fotocatalisis con dióxido de," Universidad de Cantabria, 2013.
- [21] "Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media," Universidad de Texas, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.059>
- [22] "Adsorción/carbón activo." <https://www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm> (accessed Feb. 05, 2022).

- [23] Qayyum Husain y Shariq Qayyum, "Tratamiento biológico y enzimático del bisfenol A y otros compuestos disruptores endocrinos." 2012. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/073885> (accessed Feb. 11, 2022).
- [24] J. S. H. Patricia López Navarro, Alejandro Martínez Gandía, Paula Moreno Jorge, "Práctica 6: PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS EN EL MAR." 2020.
- [25] "Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater," Universidad de Ottawa, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.001>
- [26] "Qué es el proceso de lodos activados," 2016. <http://www.smasa.net/proceso-lodos-activados/> (accessed Feb. 16, 2022).
- [27] "Fangos activos." <https://www.gedar.com/residuales/tratamiento-biologico-aerobio/fangos-activos.htm> (accessed Feb. 24, 2022).
- [28] Silvia Álvarez Blanco y Jose Antonio Mendoza Roca, "Procesos de membrana: Generalidades y aplicaciones al ciclo integral del agua." 2018.
- [29] "Diferencias entre microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa," 2020. <https://aedyr.com/diferencias-microfiltracion-ultrafiltracion-nanofiltracion-osmosis-inversa/> (accessed Mar. 08, 2022).
- [30] "Membranas para el tratamiento del agua y sus procesos," 2019. <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/membranas-para-el-tratamiento-del-agua-y-sus-procesos> (accessed Mar. 15, 2022).
- [31] J. Fàbregas, "Introducción a las membranas (II): Composición y configuración," 2018. <https://www.aigues.net/introduccion-membranas-ii-composicion-y-configuracion/> (accessed Mar. 15, 2022).
- [32] "Leyes de Fick." https://es.wikipedia.org/wiki/Leyes_de_Fick (accessed May 12, 2022).
- [33] "Retentions of bisphenol A and norfloxacin by three different ultrafiltration membranes in regard to drinking water treatment," Universidad de la tecnología, Guangzhou, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.117>

- [34] "Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater," Universidad de Wollongong, 2006.
- [35] "Adsorption of bisphenol A by polysulphone membrane," Tongji University, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.041>
- [36] "Preparation of polyethersulfone-organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A," University of Chengdu, 2009.
- [37] E. Ferrer-Polonio, K. White, J. A. Mendoza-Roca, and A. Bes-Piá, "The role of the operating parameters of SBR systems on the SMP production and on membrane fouling reduction," Universidad Politécnica de Valencia, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.036>
- [38] C. D. Torner, "Diseño de una instalación para el tratamiento terciario de un agua residual urbana mediante carbón activo y ultrafiltración (caudal de diseño = 1500 m³/d)," Universidad Politécnica de Valencia, 2017. https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/109002/44893604L_TFG_15308636340342585812107111727248.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- [39] M. Cifuentes-Cabezas, C. Carbonell-Alcaina, M. C. Vincent-Vela, J. A. Mendoza-Roca, and S. Álvarez-Blanco, "Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater," Universidad Politécnica de Valencia, 2021.
- [40] A. M. y O. Martín, "Cromatografía Líquida." 2005. <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00182><https://www.drugbank.ca/drugs/DB00182>
- [41] E. Ferrer-Polonio *et al.*, "Influence of bisphenol A occurrence in wastewaters on biomass characteristics and activated sludge process performance," Universidad Politécnica de Valencia, 2021.
- [42] "DQO 4-40." 2021.
- [43] "APHA (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC."

[https://www.scirp.org/\(S\(czeh2tfqyw2orz553k1w0r45\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1870039](https://www.scirp.org/(S(czeh2tfqyw2orz553k1w0r45))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1870039) (accessed May 26, 2022).

- [44] “¿Qué es la turbidez?” <https://www.labprocess.es/instrumentos-de-laboratorio/turbidimetros> (accessed Apr. 23, 2022).
- [45] Jaromir Michałowicz, “Bisfenol A: fuentes, toxicidad y biotransformación.” <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24632011/> (accessed Apr. 18, 2022).
- [46] Long D.Nghiem, “Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator,” University of New South Wales, 2008. Accessed: Jun. 24, 2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408002455>
- [47] “Calculadora de peso molecular a tamaño.” <https://nanocomposix.com/pages/molecular-weight-to-size-calculator> (accessed May 21, 2022).

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

Se procede a realizar el presupuesto del presente TFG. En este se incluirá el coste que conlleva la realización/desarrollo de los ensayos y ejercicios necesarios para poder desarrollar este documento de estudio.

Este documento de presupuesto se organiza en diferentes partes, con la intención de agrupar los costes en subapartados en función del:

- Presupuesto de personal
- Presupuesto de material inventariable
- Presupuesto de material fungible
- Presupuesto de otros gastos

En la siguiente

Tabla 16 se muestran estos costes con la definición concreta de cada uno de los subapartados en los que se divide.

Tabla 16. Presupuesto del presente TFG

1		Personal					
Código		Ud	Descripción		Coste Unitario	Total	
1.01		ud	Personal de plantilla de la UPV necesario para el desarrollo de las distintas fases del proyecto.				
		300.00 h		Prácticas universitarias	4.30	1290.00	
				25.00 % Costes indirectos	1290.00	322.50	
					Precio total	1 612.50 €	
2		Material inventariable					
Código		Ud	Descripción		Coste Unitario	Total	
2.01		ud	Diferentes herramientas y utensilios reutilizables empleados en los ensayos necesarios para llevar a cabo el proyecto. Estas herramientas se corresponden con aparatos típicos de laboratorio, es decir, material usados en el transcurso diario en el laboratorio.				
		1.00 ud		Probetas	6.34	6.34	
		1.00 ud		Pipetas	36.78	36.78	
		1.00 ud		Micropipetas 1 mL	148.00	148.00	
		1.00 ud		Micropipeta 5 mL	132.00	132.00	
		4.00 ud		Vasos de precipitados	8.90	35.60	
		3.00 ud		Botella laboratorio 500 mL	15.24	45.72	
		1.00 ud		Cronómetro digital	10.99	10.99	
		1.00 ud		Pack viales HPLC (100 frascos)	21.99	21.99	
		1.00 ud		Tapones packs viales HPLC	21.00	21.00	
		2.00 ud		Vidrio de reloj	19.99	39.98	
		6.00 ud		Imán	2.78	16.68	
		1.00 ud		Embudo de vidrio	25.00	25.00	
				25.00 % Costes indirectos	540.08	135.02	
					Precio total	675.10 €	
2.02		ud	Distintos equipos de mayor tamaño e incluso, algunos inamovibles, empleados en los ensayos. Todos ellos son aparatos típicos de laboratorio, es decir, materiales usados en el transcurso diario de una laboratorio genérico.				
		3.00 ud		Placa agitadora	33.99	101.97	
		1.00 ud		Báscula de precisión	329.00	329.00	
		1.00 ud		Termorreactor	890.00	890.00	
		1.00 ud		Medidor de pH digital	127.13	127.13	
		1.00 ud		Estufa	520.00	520.00	
		1.00 ud		Espectrofotómetro	6592.00	6592.00	
		1.00 ud		Turbidímetro	1660.00	1660.00	
		1.00 ud		HPLC	15 000.00	15000.00	
		1.00 ud		Planta piloto de membranas	8000.00	8000.00	
		1.00 ud		Equipo de filtración al vacío	787.60	787.60	
				25.00 % Costes indirectos	34007.70	8501.93	
					Precio total	42 509.63 €	
3		Material fungible					
Código		Ud	Descripción		Coste Unitario	Total	
3.01		ud	Sustancias empleados para las disoluciones realizadas para los diferentes ensayos y materiales de un solo uso				
		0.70 gr		BSA	0.03	0.02	
		0.18 gr		Glucosa	0.003	0.0006	
		1.44 L		Ultrasil	45.82	65.98	
		0.35 L		Acetonitrilo	273.00	95.55	
		1.00 ud		Caja de guantes de látex	29.00	29.00	
		4.00 ud		Membrana de polietersulfona 5kDa	50.89	203.56	
		18.00 ud		Filtros de 0.45 micras para SS de acetato de celulosa	36.50	657.00	
		100.00 ud		Filtros de jeringa 0.22 micras de acetato de celulosa	53.86	5386	
		1.50 ud		Test de cubeta DQO	90.00	135	
				25.00 % Costes indirectos	6572.11	1643.03	
					Precio total	8 215.14 €	
4		Otros gastos					
Código		Ud	Descripción		Coste Unitario	Total	
4.01		ud	Conjunto de materiales auxiliares necesarios para llevar a cabo el proyecto. Se engloban aquí los costes de papelería, materiales informáticos y derivados.				
				Sin descomposición	65.00	65.00	
				25.00 % Costes indirectos	65.00	16.25	
					Precio total	81.25 €	

Finalmente, en la Tabla 17 se presenta el cómputo global de la suma de los diferentes subapartados presupuestarios obteniendo de esta forma el presupuesto total:

Tabla 17. Presupuesto total

Código	Unidad de obra	Importe
1	Personal	1612.50
2	Material inventariable	43184.73
3	Material fungible	8215.14
4	Otros gastos	81.25
TOTAL		53 093.61 €