



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

Índice

Memoria técnica

1. Objetivos.....	1
2. Introducción.....	3
2.1 Motivación.....	3
2.1.1 Motivación científica.....	3
2.1.2 Motivación académica.....	4
2.2 Antecedentes.....	4
2.2.1 Situación actual del agua.....	4
2.2.2 Contaminantes emergentes o persistentes.....	5
2.2.3 Tratamientos terciarios.....	6
2.2.4 Membranas.....	9
3.1 Diseño experimental.....	17
3.1.1 Plantas piloto.....	18
3.1.2 Reactivos utilizados.....	22
3.1. Procedimiento experimental.....	23
3.2.1 Caracterización del agua.....	23
3.2.2 Ensayo de permeabilidad al agua.....	25
3.2.3 Ensayos de ultrafiltración con agua real.....	26
4. Resultados.....	17
4.1 Ensayos en las plantas piloto.....	17
4.1.1 Caracterización del agua residual.....	17
4.1.2 Ensayos permeabilidad.....	19
4.1.3 Ensayos en las plantas piloto con agua real.....	21
4.2 Diseño de experimentos.....	28
4.2.1 Planta piloto de ultrafiltración.....	28
5. Diseño industrial.....	47
5.3 Circuito Ultrafiltración.....	51
5.4 Circuito de nanofiltración.....	51
5.5 Circuito de limpieza.....	52
6. Conclusiones.....	59
7. Bibliografía.....	61
PRESUPUESTO.....	65

8.1 Presupuestos parciales.....	65
8.1.2 Mano de obra.....	65
8.1.2 Presupuestos de los equipos e instrumentación.....	66
8.2 Presupuesto de ejecución material.....	68
8.4 Presupuesto base licitación.....	69
ANEXOS	73
ANEXO I: CÁLCULOS.....	73
ANEXO II: REACTIVOS Y FARMACOS: PICTOGRAMAS Y FRASES H Y P. 75	
ANEXO III: RESULTADOS ANALISIS DE LA VARIANZA	80

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que me han ayudado durante estos meses directa e indirectamente para conseguir que finalmente este trabajo fin de grado saliera adelante.

En primer lugar, a mi tutora Dra. M^a Isabel Iborra Clar y a mi cotutor Dr. Jorge García Ivars, por estar ahí en todo momento, ayudarme y aconsejarme en todo lo posible.

A mi compañera María Clavijo Díaz, por acompañarme durante la realización de este trabajo y estar presente en todo momento mediante su apoyo y paciencia, en los momentos más dedicados.

Por último y no menos importante, a mi familia, especialmente a mis padres y hermanos, y a mis amigos y compañeros por aguantarme en los momentos buenos y malos, aportar su granito de arena y sus sinceras opiniones y ayudarme en todo lo que estaba en sus manos para animarme, ya que sin algunos de ellos no hubiera llegado hasta aquí.

Muchas gracias a todos por formar parte de esto.

RESÚMENES

Título

Diseño de una instalación de membranas sintéticas para la eliminación/concentración de contaminantes emergentes procedentes de una EDAR de 1000 habitantes/día.

Resumen

En la actualidad uno de los mayores problemas de la baja calidad del agua son los contaminantes emergentes, en este caso los fármacos. El gran inconveniente de estos contaminantes es que no son eliminados por las plantas depuradoras, puesto que no se encuentran en la legislación de las mismas, ya que al ser de nuevo descubrimiento cuando se construyeron las primeras plantas depuradoras no se tuvieron en cuenta. Por lo que en el presente trabajo fin de grado se propone la utilización de un proceso combinado de ultrafiltración y nanofiltración, que se encontraría a la salida de la EDAR, con el fin de eliminar o reducir la concentración de los mismos en el agua. El análisis de los resultados obtenidos en una instalación de este tipo se ha llevado a cabo en dos plantas pilotos de ultrafiltración y nanofiltración utilizando membranas cerámicas y seleccionando distintas condiciones para cada planta, mediante el análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos se ha obtenido cuales son las mejores condiciones en las cuales los índices de rechazo de cada fármaco son superiores al resto. Con las condiciones óptimas seleccionadas se realizará el diseño industrial de este tipo.

Palabras claves

Tecnología de membranas, proceso combinado, ultrafiltración, nanofiltración y contaminantes emergentes.

ABSTRACT

Title

Design of a synthetic membrane industrial plant to eliminate/concentrate emerging contaminants coming from a 1000 habitants/day EDAR

Summary

Nowadays, one of the greatest issues involving low water quality are different emerging contaminants, in this case medical drugs. This problem arises because they are not being eliminated by the actual purifying plants, as it is not specified in the legislation by which they proceed, due to the late discovery of the problems that this kind of contaminants generate. In the following final degree project, a combined process of nanofiltration and ultrafiltration hypothetically situated at the exit of the sewage treatment plant will be studied, so as to eliminate or reduce their concentration in the water processed. The analysis of the results obtained in an industrial installation like this, has been done in two specific pilot plants where nanofiltration and ultrafiltration were tested using different ceramic membranes while changing the pilot plant conditions and analysing the results. The simulations where the rejection rating for the drugs where higher have been further evaluated in the following industrial plant application.

Key words

Membrane technology, combined process, ultrafiltration, nanofiltration and emerging contaminants.

RESUM

Títol

Diseny d'una instal·lació de membranes sintètiques per a l'eliminació/concentració de contaminants emergents procedents d'una EDAR de 1000 habitants/dia.

Resum

En l'actualitat un dels majors problemes de la baixa qualitat de l'aigua són els contaminants emergents, en aquest cas els fàrmacs. El gran inconvenient d'aquests contaminants és que no són eliminats per les plantes depuradores, ja que no s'entenen en la legislació de les mateixes, ja que al ser de nou descobriment quan es van construir les primeres plantes depuradores no es van tenir en compte. Per tant, en el present treball de fi de grau es proposa la utilització d'un procés combinat d'ultrafiltració i nanofiltració, que s'encontraria a l'eixida de la EDAR, amb la finalitat d'eliminar o reduir la concentració dels mateixos en l'aigua. L'anàlisi dels resultats obtinguts en una instal·lació d'aquest tipus s'ha dut a terme en dues plantes pilot d'ultrafiltració i nanofiltració utilitzant membranes ceràmiques i seleccionant distintes condicions per a cada planta, mitjançant l'anàlisi dels resultats obtinguts en cada un dels assajos s'ha obtingut quines són les millors condicions en les quals els índexs de rebuig de cada fàrmac són superiors a la resta. Amb les condicions òptimes seleccionades es realitzarà el disseny industrial d'aquest tipus.

Paraules clau

Tecnología de membranes, procés combinat, ultrafiltració, nanofiltració i contaminants emergents.

Índice

Memoria técnica

1. Objetivos.....	1
2. Introducción.....	3
2.1 Motivación.....	3
2.1.1 Motivación científica.....	3
2.1.2 Motivación académica.....	4
2.2 Antecedentes.....	4
2.2.1 Situación actual del agua.....	4
2.2.2 Contaminantes emergentes o persistentes.....	5
2.2.3 Tratamientos terciarios.....	6
2.2.4 Membranas.....	9
3.1 Diseño experimental.....	17
3.1.1 Plantas piloto.....	18
3.1.2 Reactivos utilizados.....	22
3.1. Procedimiento experimental.....	23
3.2.1 Caracterización del agua.....	23
3.2.2 Ensayo de permeabilidad al agua.....	25
3.2.3 Ensayos de ultrafiltración con agua real.....	26
4. Resultados.....	17
4.1 Ensayos en las plantas piloto.....	17
4.1.1 Caracterización del agua residual.....	17
4.1.2 Ensayos permeabilidad.....	19
4.1.3 Ensayos en las plantas piloto con agua real.....	20
4.2 Diseño de experimentos.....	28
4.2.1 Planta piloto de ultrafiltración.....	28
5. Diseño industrial.....	47
5.3 Circuito Ultrafiltración.....	51
5.4 Circuito de nanofiltración.....	51
5.5 Circuito de limpieza.....	52
6. Conclusiones.....	59
7. Bibliografía.....	61
PRESUPUESTO.....	65

8.1 Presupuestos parciales.....	65
8.1.2 Mano de obra.....	65
8.1.2 Presupuestos de los equipos e instrumentación.....	66
8.2 Presupuesto de ejecución material.....	68
8.4 Presupuesto base licitación.....	69
ANEXOS	73
ANEXO I: CÁLCULOS.....	73
ANEXO II: REACTIVOS Y FARMACOS: PICTOGRAMAS Y FRASES H Y P.	75
ANEXO III: RESULTADOS ANALISIS DE LA VARIANZA	80

MEMORIA TÉCNICA

1. Objetivos

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Grado es el diseño de una instalación que permita la eliminación o reducción de la concentración de algunos fármacos presentes en el agua a la salida de las plantas depuradoras de agua residual (EDAR). El estudio se centra principalmente en diferentes ensayos realizados mediante el agua residual a la salida del tratamiento terciario de la depuradora de Carraixet, esta es tratada mediante un proceso de membranas cerámicas de ultrafiltración y nanofiltración. En todos los ensayos realizados se han modificado dos factores experimentales como son el pH y la presión de trabajo para posteriormente mediante un análisis exhaustivo de los resultados poder obtener las mejores condiciones con las cuales se obtiene unos índices de rechazo de los fármacos superiores. Por último, una vez seleccionadas las condiciones de trabajo óptimas para alcanzar el objetivo de la instalación se debe diseñar una planta industria, en este caso la planta seleccionada para el tratamiento es un proceso combinado de ultrafiltración más nanofiltración, una vez diseñada y dimensionada para abastecer agua a una población de 1000 habitantes equivalentes se debe presupuestar y obtener el coste económico y la inversión necesaria para llevar a cabo el proyecto.

Del mismo modo, otro de los grandes objetivos del trabajo fin de grado es adquirir una mayor formación académica en diferentes aspectos como afianzar conocimientos adquiridos en diferentes asignaturas durante el estudio de Grado en Ingeniería Química, obtener capacidad para el diseño de equipos, aprender y perfeccionar el manejo de información bibliográfica, mejorar la autonomía de trabajo tanto a nivel de laboratorio como a la hora del análisis coherente de los resultados obtenidos y la capacidad de autoaprendizaje y toma de decisiones.

2. Introducción

2.1 Motivación

2.1.1 Motivación científica

Con el paso del tiempo hasta la actualidad, la cantidad de productos químicos utilizados y generados en actividades cotidianas e industriales ha ido en aumento, provocando un mayor daño en el medio ambiente, especialmente en recursos naturales como el agua o el aire donde los seres vivos que dependen de ellos se ven seriamente amenazados por su toxicidad. Por ello, en los últimos años, las instituciones reguladoras y gubernamentales, así como estructuras de investigación y organismos no gubernamentales intentan concienciar a la población sobre el excesivo uso de los productos químicos, su gestión y los subproductos que pueden desarrollarse en este tipo de recursos, porque su calidad también depende de nuestra actitud.

El recurso que más se ha visto afectado durante todo este tiempo es el agua, especialmente por su escasez y la degradación de su calidad. Aunque éste se considera un recurso imprescindible para la vida, algunas personas no tienen acceso a una fuente de agua potable por el desequilibrio existente entre demanda y disponibilidad, lo que provoca enfermedades y, en el caso más drástico, la muerte. Este desequilibrio está asociado a distintos problemas actuales como son el cambio climático, el desarrollo socioeconómico humano, la baja calidad de las aguas subterráneas y superficiales y, además, los conflictos interregionales e internacionales surgidos por la escasez de agua. Todo ello hace que la búsqueda de recursos hídricos sostenibles sea vital para la humanidad.

Uno de los principales focos de interés actuales son los contaminantes emergentes y persistentes, los cuáles son antropogénicos y se caracterizan por su bioacumulación en la cadena trófica. Debido a que estos contaminantes se encuentran actualmente en fase de estudio para evaluar los problemas asociados a su presencia y concentración en el medio, las plantas de depuración implantadas en la actualidad no están diseñadas y no contemplan ningún tratamiento para la reducción o eliminación de este tipo de contaminantes, por lo que la concentración de éstos a la entrada de la EDAR y a la salida de la misma es prácticamente igual.

De los distintos contaminantes emergentes existentes actualmente, como son los surfactantes, los subproductos de desinfección, los productos para el cuidado personal, los aditivos industriales o los productos procedentes de la degradación de pesticidas, el que más ha aumentado en los últimos años son los fármacos. Su incremento se debe principalmente a su mayor consumo a nivel doméstico, hospitalario y veterinario. Estos fármacos ingeridos no son asimilados completamente por el organismo, donde una fracción de los mismos es expulsada del cuerpo en forma de orina o material fecal, pasando de este modo a las aguas residuales que pasan a las depuradoras.

El presente Trabajo Fin de Grado se centra en este problema, donde se diseñará un proceso de separación por membranas que tiene como fin la eliminación de fármacos para la mejora de la calidad del agua a la salida de las depuradoras. La tecnología planteada en este

trabajo es el uso de membranas que tienen como fuerza impulsora un gradiente de presión, puesto que dicha tecnología proporciona altas eficacias en la eliminación de compuestos con un bajo coste de operación. Por tanto, el tratamiento estudiado y analizado es un proceso combinado de ultrafiltración y nanofiltración, en el cual la primera membrana se utiliza como un pretratamiento para la siguiente que, al contener un tamaño de poro más cerrado, conseguirá eliminar mayor concentración de estos contaminantes. Finalmente, a través del estudio de distintas condiciones de operación (como son la presión transmembranal del sistema y el pH de la disolución de entrada o alimento) y de las muestras extraídas a lo largo de los distintos ensayos, se podrá concluir las condiciones concretas a la cual el tratamiento presenta su mayor utilidad, la cual es la mayor eliminación de fármacos del sistema.

2.1.2 Motivación académica

Mediante el presente trabajo fin de grado se pretende alcanzar varios objetivos. En primer lugar, valorar las habilidades, tanto prácticas como teóricas, adquiridas durante el estudio de Grado de Ingeniería Química en la Universitat Politècnica de València. Por otro lado, se pretende demostrar los conocimientos adquiridos en diferentes asignaturas cursadas como: Experimentación en Ingeniería Química, Bases de la Ingeniería Química, Operaciones de Separación, Análisis y Simulación de Procesos, Tecnología del Medio Ambiente, Estadística, Mecánica y Máquinas de Fluidos, Química Orgánica e Inorgánica y Proyectos en Ingeniería. Por tanto, para la realización de este Trabajo Fin de Grado han sido necesarias las habilidades y competencias adquiridas durante el estudio del Grado en Ingeniería Química.

En primer lugar, se ha proyectado un proceso en el ámbito de la Ingeniería Química aplicando conocimientos de diversas áreas del conocimiento antes citadas, adaptadas a este trabajo, diseñando procedimientos de experimentación y valoran el impacto medioambiental y respetando la legislación vigente. Durante la realización de este trabajo, además, se pretende transmitir toda la información obtenida mediante la realización de experiencias, su presentación y la defensa del presente documento en un tribunal, tras lo cual se pretende obtener el título de Graduada en Ingeniería Química, paso imprescindible para poder desempeñar la labor profesional relacionada con esta área de la ingeniería.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Situación actual del agua

El agua es un recurso complejo que se considera un elemento esencial para la vida, puesto que es necesaria para todo ser vivo y para la mayoría de los procesos químicos. Sin embargo, este recurso está amenazado por su escasez y su mala calidad.

La Tierra, aunque sea denominada el Planeta Azul, está compuesta por un 70% de agua en su superficie, donde un alto porcentaje (97.5%) es salada y únicamente el 2.5% restante es agua dulce y potable. Sin embargo, este porcentaje de agua dulce y potable no se encuentra completamente disponible, ya que el 75% de la misma se encuentra en forma de hielo en los

casquetes polares y glaciares, por lo que existe una alta escasez de agua que pueda ser utilizada para el consumo.

Por otro lado, el calentamiento global también constituye un factor importante en la escasez del agua. Debido a este problema, en muchos lugares del mundo la necesidad de este recurso no puede ser satisfecha y, por lo tanto, 1.2 billones de personas deben recorrer miles de kilómetros para cubrir sus necesidades de agua potable. Además, el calentamiento global se relaciona también con el cambio climático y la disminución de lluvias, lo que provoca que en muchas poblaciones se consuma o se utilice como fuente de agua los ríos, acuíferos del subsuelo y arroyos, los cuales están sufriendo una drástica disminución de su nivel, llegando a ser inexistente por el excesivo calor y falta de lluvias producidos en los últimos años.

Así pues, la falta de calidad del agua resulta un grave problema, como se puede observar en la figura 1, corroborado por los datos publicados en los últimos años concernientes a la distribución de agua potable. En los países subdesarrollados más de 2200 habitantes, en especial niños, mueren al año por enfermedades relacionadas con la falta de agua y su mala gestión y saneamiento. Además, en los países desarrollados aproximadamente más de la mitad de los habitantes sufren enfermedades que son provocadas, directa o indirectamente, con el consumo de agua o alimentos contaminados, los cuales contienen organismos perniciosos que se desarrollan en el agua y causan enfermedades que pueden llegar a ser mortales. Por tanto, con un tratamiento más completo del agua, las muertes causadas por alguna de estas enfermedades se podrían reducir de manera significativa [Fernández Pardo, 2004].

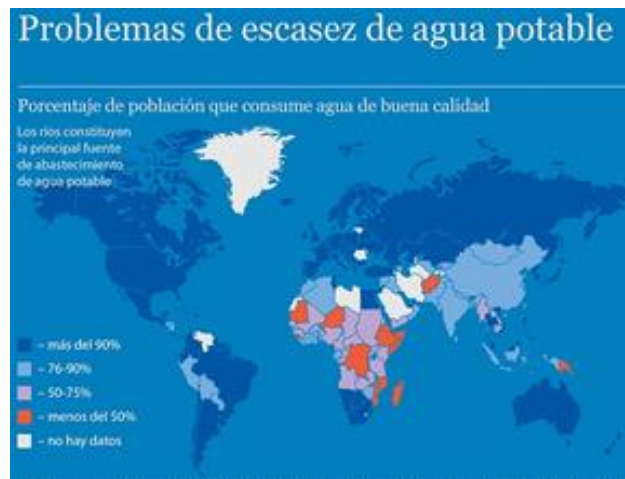


Figura 1. Distribución del agua potable, extraída de (Spuntnik Mundo).

2.2.2 Contaminantes emergentes o persistentes.

Los contaminantes emergentes son aquellos que, pese a encontrarse en concentraciones muy bajas (ng/L o muy pocos $\mu\text{g/L}$), continúan sin estar regulados o en proceso de regulación, mientras que los persistentes son compuestos que tienen una larga vida en el medio ambiente, bioacumulándose en la cadena alimentaria y, por tanto, en los seres vivos presentes en ese medio. Ambos compuestos pueden causar efectos adversos a la salud humana, y al medio ambiente y coinciden en muchas definiciones, pudiendo haber compuestos emergentes y persistentes. Éstos pueden tener distinto origen y naturaleza química, abarcando

muchas propiedades fisicoquímicas distintas y convirtiéndolos en unos compuestos difíciles de tratar y gestionar. Por ello, estos compuestos suponen una amenaza para la calidad del agua y, por tanto, para la vida de todo ser vivo, ya que se pueden encontrar tanto en agua subterráneas, en fuentes de abastecimiento de agua e incluso en aguas potables (García Gomez y otros, 2011).

Dentro de esta clase de contaminantes se encuentran los fármacos, compuestos perfluorados, productos de desinfección, productos de cuidado y de higiene personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales. Además, en los últimos años, con el aumento de procesos industriales y desarrollo de la tecnología se han producido nuevos compuestos químicos sintéticos, los cuales también forman parte de este tipo de contaminantes (Barceló, 2014).

La principal vía de entrada de este tipo de compuestos son las aguas residuales, aunque también hay que tener en cuenta el papel imprescindible de la agricultura y ganadería, puesto que en esta área se utiliza un alto porcentaje de pesticidas y antibióticos, respectivamente (Gil Garzón, 2012).

Por último, este tipo de compuestos persistentes pueden presentar diferentes efectos significativos para el ser humano, entre ellos el que más destaca es una alteración en el sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, lo cual puede causar enfermedades importantes e incluso la muerte de millones de personas al año (Bofill-Mas y otros, 2005).

2.2.3 Tratamientos terciarios

Normalmente se dice que la eliminación de contaminantes de las estaciones depuradoras de agua residual (EDAR) no es completa, puesto que estas plantas han sido diseñadas para eliminar materias orgánicas y contaminantes que se encontraban en la normativa. Sin embargo, la aparición y persistencia de contaminantes emergentes de los cuales se desconocía la importancia de su interacción con el medio en el cual se hallan, no se encuentran como contaminantes regulados en la legislación. Por lo tanto, la gran mayoría de estaciones depuradoras no tienen ningún proceso de eliminación diseñado para estos compuestos, por lo que la concentración de estos contaminantes a la entrada de la depuradora es prácticamente similar a la de la salida.

Actualmente existe una gran cantidad de grupos de investigación centrados en la eliminación de contaminantes emergentes, es decir, en la búsqueda de un tratamiento terciario que consiga reducir e incluso eliminar la presencia de dichos contaminantes en el medio, obteniendo un agua de mayor calidad a la salida de la EDAR. Entre las técnicas más estudiadas, se podrían destacar las siguientes:

- **Adsorción con carbón activo**

Se trata de un tratamiento físico-químico que utiliza el carbón activo como elemento principal. Éste es un elemento poroso que atrapa compuestos (especialmente orgánicos) presentes en un gas o en un líquido. Su alta eficacia (incluso del 99%) hace que sea de los productos más utilizados en la purificación del agua. Normalmente, esta tecnología se realiza mediante lechos empacados, como columnas y se bombea a través de ellas el efluente a tratar. La propiedad principal de diferentes sólidos, la cual les permite adherirse a las paredes del carbón activo se denomina adsorción. El sólido adherido es el adsorbente y la molécula de carbón el adsorbato. En principio, todas las moléculas de carbón tienen la propiedad de activarse. Sin embargo, aquéllas que tienen una estructura muy ordenada, como puede ser el grafito o el diamante, presentan más dificultad por el hecho de eliminar algunos átomos de carbono para producir los poros necesarios para la activación de la molécula. Un parámetro muy importante para el proceso de adsorción es la superficie específica del sólido, ya que el sólido que se debe eliminar se debe concentrar en la misma. Normalmente este tipo de tratamiento se suele considerar de refino, por lo que se encuentra al final de los tratamientos habituales, en general, tras el tratamiento biológico [Rodríguez Reinoso y Molina Sabio, 2002].

- **Cloración**

Consiste en una tecnología de desinfección por la adición de compuestos clorados en el medio a desinfectar. Además, también puede utilizarse cloro en estado gaseoso, comprimido a presión, aunque lo más común es la utilización de hipoclorito sódico (lejía), por su facilidad para ser almacenada y dosificada. Sin embargo, este tipo de tecnología presenta muchos inconvenientes, ya que el cloro es un compuesto muy reactivo con la materia orgánica, lo que da lugar a trihalometanos (THM), los cuales normalmente son tóxicos y cancerígenos. Del mismo modo, se puede llegar a la formación de clorofenoles que provocan malos olores. Cuando este elemento se encuentra en presencia de amoníaco y compuestos amino-nitrogenados, dan lugar a las cloraminas, las cuales tienen un potencial contra los virus mucho menor [C.M.Villanueva y otros, 2001; Sánchez Zafra, 2008]. Por último, como la eficacia de desinfección del cloro disminuye con la turbidez, dicha eficacia se podría aumentar mediante el uso de ultrasonidos, sin embargo, el consumo energético de esta tecnología se dispararía, llegando a no ser rentable económicamente [José Alfonso Barenca García, 2007].

- **Ozonización**

Mediante el uso de ozono se pretende la eliminación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, reduciendo de este modo características del agua como la turbidez, color, olor y sabor. Sin embargo, el ozono tiene un gran inconveniente y es que su vida media es muy corta, por lo que es necesario realizar su generación "in situ", lo que se traduce en que el coste inicial de este tratamiento es caro y costoso. Del mismo modo, lo que vuelve a esta tecnología más costosa es que los materiales que interactúan con el ozono deben ser resistentes a la corrosión debido a su poder oxidante, siendo el material más utilizado suele ser el acero inoxidable [Rodríguez y otros, 2008].

- **Radiación ultravioleta (UV)**

Es un tratamiento más eficaz que los nombrados anteriormente, ya que inactiva tanto virus como bacterias, esporas y quistes de protozoos. Sin embargo, algunas veces los organismos son capaces de reparar estos efectos destructivos. Se debe tener en cuenta que este tipo de tecnología no es eficaz cuando existe turbidez y/o sólidos suspendidos totales (concentraciones mayores a 30 mg/L), ya que el alcance de las lámparas UV es mucho inferior [Osorio Robles y otros 2010].

- **Tecnología de membranas**

Esta tecnología es una de las más utilizadas y más investigadas en los últimos años, puesto que presenta muchas ventajas respecto al resto de tratamientos disponibles en el mercado, como son la reducción o eliminación de patógenos sin necesidad de adición de productos químicos y el coste energético relativamente pequeño. En ella, como se puede observar en la figura 2, la membrana actúa como una barrera de separación semipermeable específica, dejando pasar una serie de sustancias a su través. A esta corriente se denominará permeado, donde esta fracción de la corriente de alimento que ha conseguido atravesar la membrana será la parte que se reutilizará del proceso. Por otro lado, la membrana también retiene otra clase de sustancias, las cuales formarán la corriente de rechazo, la cual usualmente se desecha. Para iniciar todo este proceso se puede llevar a cabo por diferentes métodos entre ellos; la aplicación de una alta presión, mantener un gradiente de concentración en los dos lados de la membrana o incluso con la aplicación de un potencial eléctrico [Mulder, 1997].

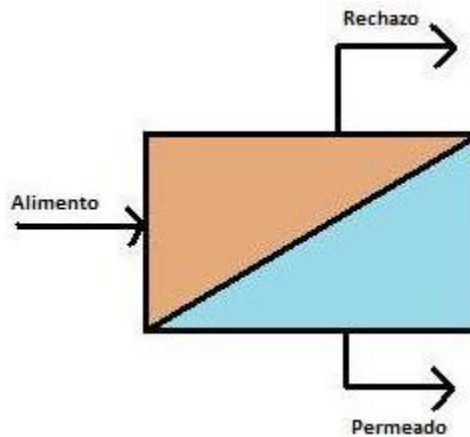


Figura 2. Esquema funcionamiento de la membrana.

Dos propiedades importantes que determinan el porcentaje de efectividad de una membrana son la selectividad, la cual se expresa mediante un parámetro denominado factor de retención o separación (%), usualmente medido como una relación de concentraciones) y la productividad, expresada como densidad de flujo de permeado (l/m^2h). Estos dos parámetros dependen del tipo de membrana utilizada y del proceso al que va destinada [Mulder, 1997].

En el siguiente apartado, se analizará con más detalle esta técnica, la cual ha sido seleccionada para el desarrollo de este Trabajo Fin de Grado.

2.2.4 Membranas.

Las membranas que tienen como fuerza impulsora un gradiente de presión se puede clasificar según diferentes características. En primer lugar, éstas se pueden distinguir según el tamaño de los poros que conforman la superficie de la membrana. Dependiendo de éste, su efectividad de eliminación hacia ciertos componentes será mayor o menor, puesto que aquellas sustancias que tengan un tamaño superior al tamaño de poro de la membrana serán retenidas, mientras que aquellas que sean inferiores pasarán a través de ella. Se puede decir que el principal mecanismo de separación sería el tamizado. De mayor a menor tamaño de poro en la superficie de la membrana, se tendría la microfiltración con tamaños de poro que varían de 10 a 0.05 μm . A continuación, se encontraría la ultrafiltración, la cual posee un tamaño de poro de 0.05 a 0.002 μm . Tamaños de poro más pequeños (de 0.005 a 0.0005 μm) corresponderían al proceso de nanofiltración, la cual es la técnica intermedia entre ultrafiltración y ósmosis inversa, donde esta última tiene un tamaño de poro menor a 0.001 μm [Sotto Díaz, 2008].

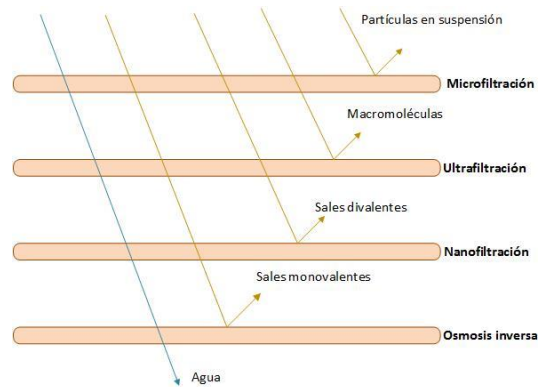


Figura 3: Eficacia según el tipo de membrana.

Además, como se puede observar en la figura 3, a mayor tamaño de poro, menor porcentaje de separación y por tanto menor selectividad. Es decir la microfiltración únicamente es capaz de separar las bacterias y los sólidos en suspensión de la corriente de alimento. Sin embargo, en la ultrafiltración, al tener un tamaño de poro menor, es capaz de separar macromoléculas, materia orgánica natural y otros microorganismos como los virus. La nanofiltración es capaz de separar sales e iones multivalentes, permitiendo el paso de iones monovalentes que serán retenidos por la ósmosis inversa.

Por último, cabe tener en cuenta que a menor tamaño del poro necesitará una aplicación de presión mayor, puesto que la resistencia al paso del fluido será mayor, produciendo un ensuciamiento más severo en la membrana, ya que los sólidos que se depositan en la superficie de la membrana impiden el paso del flujo a través de ella.

Las membranas también pueden clasificarse según su material, en orgánicas o inorgánicas. En primer lugar, las membranas orgánicas o también denominadas poliméricas, forman el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto por el volumen de fabricación como por la cantidad de aplicaciones. Las primeras membranas orgánicas que se fabricaron fueron a partir de celulosa y sus derivados [A. Hernández y otros, 1999; Christian

Guizard,1999]. Estas membranas consisten mayoritariamente en dos partes, la capa de filtración o activa, la cual fija el tamaño de retención de la membrana y por tanto su eficacia de separación, y una estructura microporosa que proporciona la resistencia mecánica. Para el caso de las membranas de fibra hueca, la capa filtración no posee soporte ni tampoco estructura microporosa, lo cual les proporciona menos resistencia mecánica. La capa de filtración en las membranas orgánicas puede dividirse según su estructura, pudiendo ser porosas o densas, en función de la porosidad presente en su capa activa. El mayor inconveniente de estas membranas es su baja resistencia a la temperatura y los químicos.

Por otro lado, se pueden distinguir 3 tipos de membranas inorgánicas: metálicas, cerámicas y de vidrio. Las membranas metálicas, que se fabrican principalmente a base de polvo de diferentes metales, como wolframio, níquel, aluminio o cobre, y pueden utilizarse en la purificación o separación de gases, especialmente el hidrógeno. Las membranas inorgánicas de vidrio son constituidas a partir, principalmente, de óxidos de silicio. Las dos membranas anteriores pueden soportar temperaturas superiores a 1000 °C, lo que supone una gran ventaja para muchas aplicaciones. Por último, las membranas cerámicas (figura 4) son las más utilizadas dentro de las membranas inorgánicas por su gran campo de aplicación y están fabricadas a partir de la combinación de un metal con un no metal. Éstas son capaces de soportar temperaturas de hasta 800 °C, lo que les proporciona una resistencia térmica mucho mayor que las orgánicas, las cual solo son capaces de alcanzar los 300 °C [Palacio Martínez, 1999].

Por todo ello, se puede concluir que las membranas inorgánicas presentan una serie de ventajas frente a las orgánicas como su gran resistencia térmica y mecánica, sus amplios rangos de pH operativos, su resistencia a los disolventes, oxidantes y una gran parte de productos químicos, su facilidad de limpieza y almacenamiento. Todo ello le da como resultado un mayor tiempo de duración de la membrana. Además, las membranas cerámicas de ultrafiltración, las cuales serán utilizadas para el proceso de investigación posterior, poseen una baja afinidad química a un gran número de moléculas orgánicas, como proteínas, grasas y azúcares. Esta característica les proporciona una baja adsorción química y reduce, por tanto, el riesgo de ensuciamiento de la membrana, lo que también les proporciona una mayor vida útil [Richard W. Baker,2004].



Figura 4: Membranas cerámicas [Bastech international].

Otro tipo de clasificación de las membranas es según su estructura, estas pueden ser planas, en espiral o tubular.

Las membranas de geometría plana, como se observa en la figura 5, pueden constar de una o dos membranas colocadas horizontalmente en paralelo, separadas mediante una rejilla, por la cual se lleva el fluido de alimento hasta las membranas. Por la parte inferior y superior, se recogerá la corriente que ha conseguido atravesar la membrana o corriente de permeado y, por el lado contrario a la alimentación, se obtendrá el rechazo, es decir, la corriente líquida que contiene impurezas y partículas que han sido retenidas en la membrana.

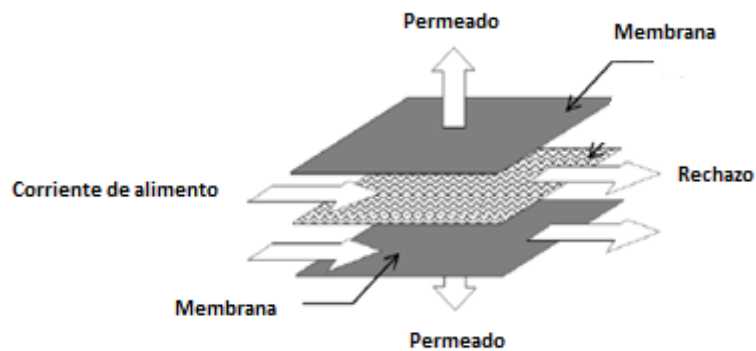


Figura 5: Principio funcionamiento de una membrana plana, extraído de (Guizard, 1999).

Las membranas con una geometría de arrollamiento en espiral (mostrado en la figura 6) son membranas planas enrolladas sobre sí mismas alrededor de un tubo central, que se utiliza como una de las corrientes del proceso. Este tipo de geometría posee una mejora en la relación superficie/volumen, en comparación con las membranas planas. En este caso el alimento pasa a través de las rejillas enrolladas con dirección paralela al tubo central. La parte que ha permeado pasará radialmente a través de todas las capas concéntricas hasta llegar al tubo central por donde saldrá por el final del mismo.

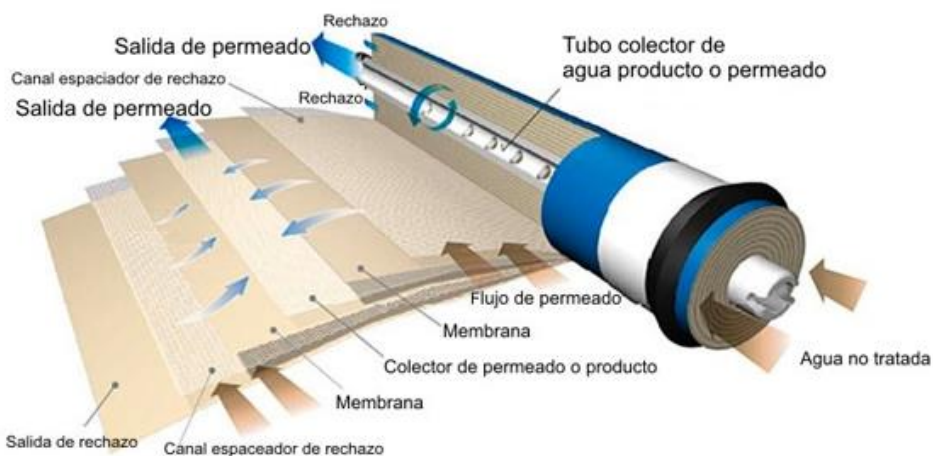


Figura 6: Configuración membrana de arrollamiento en espiral, extraído de (www.dimasagrupo.com).

Por último, se encuentra la configuración tubular (figura 7), donde un conjunto de elementos filtrantes en geometría tubular o multicanal son constituidos y funcionan en filtración tangencial, bombeando el fluido a tratar por el interior de la misma. El filtrado (permeado) pasa al exterior del elemento filtrante, recogándose finalmente en la envoltura del módulo.

Este tipo de membranas se constituyen mayoritariamente por un soporte de papel poroso o fibra de vidrio, sobre el cual se deposita la superficie que se utilizará como filtro. Aunque existen membranas orgánicas con esta geometría, la mayor parte de éstas son inorgánicas.

La velocidad aproximada de la circulación del fluido en el interior de la membrana es de 2 m/s a 6 m/s, lo que produce unas pérdidas entono a 14 - 21 KPa por módulo. Por ultimo su consumo de energía se expresa por cada 100 L de permeado y este suele ser de entre 0,8 a 2,5 kWh [Condorchem Envitech].

La gran ventaja de este tipo de configuración es su resistencia, soportando cargas muchos mayores y presentan un sistema de hermeticidad de los módulos muy eficaz. Esto quiere decir que puede operar con disoluciones con una mayor cantidad de sólidos en suspensión. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es que la relación superficie/volumen disminuye mucho con respecto al resto de configuraciones.

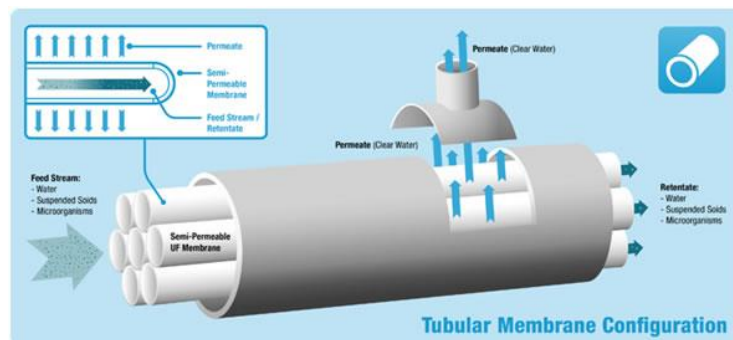


Figura 7: Configuración de membrana tubular [Revista de ciencia y medio ambiente, volumen XII, 2014].

2.2.4.1 Ultrafiltración.

Este tipo de membranas poseen un tamaño de poro intermedio entre la microfiltración y la nanofiltración, siendo idóneas para la eliminación de coloides, microorganismos (como virus o bacterias), materia orgánica y macromoléculas presentes en aguas residuales. Además, la fuerza impulsora necesaria para que el fluido pase a través de la membrana es un valor bajo de presión, del orden de 0.5 a 5 bar, llegando incluso a 10 bar, lo que se traduce en un coste de producción bajo en comparación con procesos que necesitan aditivos o mayores presiones de trabajo [García Ivars, 2015]. Como ventaja con respecto a la ósmosis inversa, además del ahorro energético, es que tienen una vida mucho mayor ya que poseen un sistema de auto-limpieza mediante un retrolavado, lo cual alarga su vida de funcionamiento.

La ultrafiltración presenta un amplio campo de aplicación, como el sector alimentario, especialmente en la industria láctea en producción de queso, concentración de mantequilla y fraccionamiento de la proteína del suero. También se utiliza en la industria de bebidas, para la producción de zumo de manzana y clarificado de cerveza, vino, sidra y vinagre. Otro sector donde se suele implantar es en el ámbito de la biotecnología para distintos usos como la producción de vitaminas, enzimas, antibióticos, aminoácidos, bio-pesticidas y se está comenzando a introducir, ya que se encuentra la mayoría en investigación, en el uso de la monoclonación, producción de proteínas recombinantes, vacunas, cultivo de células y derivados de la sangre humana [Ernesto José Aguirre Ezkauriatza,2008; E.Castellano y otros,1996]. La ultrafiltración también supone un avance para la mejora del medio ambiente, especialmente en el tratamiento de aguas residuales, producción de agua potable y depuración de aguas con amoníaco o de lavado. Por último, se aplica en la industria nuclear tanto en el tratamiento de las aguas de las piscinas de almacenamiento de combustible como en el tratamiento de efluentes de laboratorio [referencias]. Además, la ultrafiltración se puede utilizar como pretratamiento del agua antes de procesos más avanzados de filtración, lo cual protege las membranas posteriores [Richard W. Baker,2004].

2.2.4.2 Nanofiltración

Al igual que la ultrafiltración, la nanofiltración es un proceso de filtración por membranas que tiene como fuerza impulsora un gradiente de presión y, principalmente, se utiliza cuando se tiene un agua que contiene un bajo contenido en sólidos disueltos totales para separar compuestos con masas moleculares inferiores a 1000 g/mol como iones multivalentes o fármacos. El objetivo final de este tratamiento es reducir la carga contaminante del agua como desinfectar el agua.

Esta técnica se considera un tratamiento más barato que la ósmosis inversa debido a que, al tener un poro más abierto, necesita menor presión de operación para realizar una separación eficiente y selectiva de los compuestos presentes en la disolución a tratar, especialmente de iones divalentes y multivalentes, como compuestos de calcio o magnesio (compuestos que principalmente caracterizan y definen la dureza de un agua), consiguiendo así la descalcificación del agua. Sin embargo, estas membranas no son capaces de eliminar iones monovalentes tales como el sodio.

Como grandes ventajas de esta técnica, se podría destacar que es un proceso que permite trabajar con grandes volúmenes de agua, es modular y de fácil operación con una alta eficacia, ya que consigue grandes volúmenes de rechazo con bajos costes de operación. Sin embargo, presenta grandes desventajas como la necesidad de un pretratamiento en función de las características de la disolución de alimento, así como, con cualquier proceso unitario, necesita mantenimiento para evitar fugas. Entre todas sus desventajas, habría que destacar el ensuciamiento o contaminación de la membrana, fenómeno que afecta a cualquier proceso de membrana y que puede ocasionar un aumento en la demanda energética y en el coste de operación, un menor tiempo de vida útil y un descenso impredecible del rendimiento de la membrana [Van der Bruggen, 2009].

2.2.4.3 Proceso combinado o híbrido de membranas de UF/NF

Los procesos de separación por membranas se muestran como una alternativa “sostenible” y “limpia” en el campo de las Ciencias Medioambientales, con el firme objetivo de reducir la contaminación y facilitar la reutilización del agua. Dependiendo del campo al que se desea aplicar la membrana y las propiedades del agua a tratar, se utilizará un tipo (o varios tipos combinados) de membrana. En cuanto a los procesos que tienen un gradiente de presión como fuerza impulsora, la microfiltración es adecuada para eliminar los pigmentos o colorantes coloidales del baño de colorantes agotados, la ultrafiltración, es eficaz como tratamiento de un solo paso de aguas residuales secundarias textiles, por último, la nanofiltración permite la separación de compuestos y sales orgánicas de bajo peso molecular [Fersi y Dhahbi, 2008]. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, la tecnología de membranas presenta algunas limitaciones tales como el ensuciamiento o contaminación de la misma, lo que provoca un rápido descenso del flujo y de su rendimiento y eficiencia. Para evitar esta serie de inconvenientes, se suele considerar la combinación de tecnologías de membrana con otros procesos de separación (como son la ozonización, la adsorción o los reactores biológicos secuenciales o SBR) que alivien la carga de la disolución a tratar y, de manera combinada, mejoren la eficiencia total de eliminación o recuperación del compuesto objetivo [Acero y otros, 2010; Song y otros, 2011; Ochando-Pulido, 2015; Vona y otros, 2015]. Del mismo modo, la combinación de distintas tecnologías de membrana entre sí también es una alternativa interesante, especialmente para limitar el efecto del ensuciamiento de la membrana causado por la obstrucción de las partículas en los efluentes y, así, aumentar la eficacia del proceso, tiempo de ejecución y vida útil. En este caso se suele utilizar la ultrafiltración como pretratamiento a la nanofiltración, es decir, la membrana menos selectiva o con mayor tamaño de poro se sitúa primeramente a la membrana más selectiva o con menor tamaño de poro. Otros autores han demostrado que el factor de reducción de volumen (FRV) aumenta de 1,35 que se conseguía con la nanofiltración directa a 2,77 cuando se trabaja con un proceso híbrido o combinado [Fersi y Dhahbi, 2008].

Por todos estos motivos, la introducción de técnicas como la microfiltración y la ultrafiltración que puedan presentar grandes rechazos de macromoléculas, coloides, sales multivalentes, proteínas, polisacáridos, microorganismos y materia orgánica (reflejados en la demanda química de oxígeno o DQO) facilitarán la operación de procesos de nanofiltración y ósmosis inversa y mejorarán su rendimiento en la eliminación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular y de sales, ya que evitarán obstrucciones y, como se ha indicado anteriormente, aumentarán la vida útil del equipo.

2.2.5 Depuradora de Carraixet

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) tiene como objetivo principal la consecución de un efluente de calidad a partir de aguas negras mediante el uso de diferentes tratamientos químicos, físicos y biotecnológicos. Una vez se ha conseguido eliminar o reducir las sustancias nocivas o tóxicas que contenía el agua de alimentación, es posible devolver dicho caudal a los cauces fluviales e incluso cabe la posibilidad de que dicha corriente pueda ser reutilizada [Ramalho, 1997].

La estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Carraixet, situada en el término municipal de Alboraya, proporcionó las muestras de agua residual utilizadas en este Trabajo Fin de Grado y procedían de la corriente de salida del tratamiento secundario. Esta depuradora trabaja con un caudal aproximado de 35.360 m³/día para una población de 131.050 habitantes equivalentes y consta de un proceso de tratamiento amplio. Inicialmente, el agua residual es pretratada mediante rejillas gruesas y finas, seguido de un desarenador y un desengrasador. Posteriormente, el agua entrante pasa a un decantador primario, llegando a un reactor biológico que actúa como tratamiento secundario. En él, se consigue la eliminación de nitrógenos y de gran parte de los contaminantes orgánicos presentes en el agua, pasando el agua a un decantador secundario. Tras ello, el agua pasa por un tratamiento de coagulación-floculación y, finalmente, por una desinfección mediante radiación ultravioleta.



Figura 8. Planta depuradora del Carraixet (Alboraya).

3. Metodología

En primer lugar, en este apartado se realizará el diseño de los experimentos realizados en la planta piloto de ultrafiltración y nanofiltración además se explicará el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo en cada uno de estos.

3.1 Diseño experimental

La metodología estadística por excelencia para la optimización de la experimentación se conoce como Diseño de Experimentos. El diseño de experimentos consiste en la determinación eficaz y eficiente de datos mediante el análisis de la influencia de varios factores (objetos del estudio) sobre una o más variables respuesta. Este tipo de diseños tiene como base la realización de un conjunto de ensayos o experimentos en los cuales se varían voluntariamente distintos parámetros de control de un proceso con el fin de esclarecer el motivo de los cambios en la variable respuesta del proceso. En caso de que algún otro factor influyera en la variable de estudio, el método realizado se encargaría de cuantificarla y predecir cómo influye en la misma, obteniendo finalmente las condiciones óptimas de trabajo.

Mediante el presente Trabajo Fin de Grado, se plantea el estudio de dos diseños de experimentos asociados a los procesos de Ultrafiltración y Ultrafiltración/Nanofiltración. En el primero de ellos, las variables a estudiar serían el pH y la presión, de las cuales se analizarán tres niveles distintos (para pH se analizarán las condiciones de 6, 8 y 10, mientras que para la presión se estudiará el rendimiento a 2, 3 y 4 bar). Por tanto, se realizarán un total de 9 experimentos para la membrana de ultrafiltración (una matriz 3x3, como se puede observar en la figura 9). A continuación, se estudiará el proceso combinado de ultrafiltración con nanofiltración mediante el análisis de la variable del pH del medio (con valores de 6, 7 y 8), manteniendo la presión constante en 5 bar. Para la realización de este estudio se empleará la herramienta estadística Statgraphics Centurion XVI.

	Bloque	pH	Presión (bar)
1	1	6	2
2	1	6	3
3	1	6	4
4	1	8	2
5	1	8	3
6	1	8	4
7	1	10	2
8	1	10	3
9	1	10	4

Figura 9: Diseño de experimentos a estudiar de ultrafiltración.

En la figura 9, se pueden observar las diferentes condiciones o variables de entrada utilizadas para el análisis del rendimiento de la membrana de ultrafiltración. Como variables respuesta se definirán la densidad de flujo de permeado y el índice de rechazo, las cuales a su

vez vienen definidas por la ecuación de Darcy, mostrada en la Ecuación 1, y la expresión de índices de rechazo para cada uno de los medicamentos, mostrada en la Ecuación 2. Esta segunda ecuación está ligada con la concentración de cada fármaco en el alimento y en el permeado. Para obtener dicha concentración, se realizará una extracción en fase sólida o SPE (del inglés, “solid-phase extraction”) como se explica más adelante en el apartado de procedimiento experimental.

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} = K * (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\text{Índice de rechazo(\%)} = 1 - \frac{C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimento}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

El análisis del proceso combinado ultrafiltración/nanofiltración se realizará con las mismas variables respuesta que el proceso anterior siendo únicamente la variable a estudiar el pH del medio. Este parámetro no puede llegar a un valor de 10, puesto que la membrana de nanofiltración está fabricada con poliamida y no admite pH tan básicos, ya que son muy agresivos para ésta. Para el diseño de experimento de la membrana de nanofiltración se realizará tomando dos presiones diferentes y trabajando a tres pH cada una, con lo que se realizarán 6 ensayos para la misma, correspondientes a los que se muestran en la figura 10.

	BLOCK	Presión bar	pH
1	1	5,0	8,0
2	1	8,0	7,0
3	1	5,0	7,0
4	1	8,0	8,0
5	1	5,0	6,0
6	1	8,0	6,0

Figura 10: Diseño de experimentos a estudiar de proceso combinado de ultrafiltración y nanofiltración.

Los resultados obtenidos para cada variable se introducirán en el software estadístico anteriormente mencionado para obtener diferentes diagramas que servirán para determinar las condiciones idóneas del proceso. Los tres diagramas que se van a estudiar principalmente son: diagramas de superficie respuesta, gráfico de interacciones y diagrama de Pareto.

3.1.1 Plantas piloto.

Los ensayos de membrana se llevaron a cabo en dos de las plantas piloto situadas en el laboratorio del edificio 5K situado en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. La primera de ellas corresponde con la figura 11, la cual se trata de una planta piloto de ultrafiltración con un diagrama de flujo como el que se muestra en la figura 12. A continuación, el permeado obtenido en estos primeros ensayos fue introducido en la planta de nanofiltración de este mismo laboratorio, la cual corresponde a la figura 13 y su diagrama de flujo se muestra en la figura 14.



Figura 11: Planta piloto de ultrafiltración.

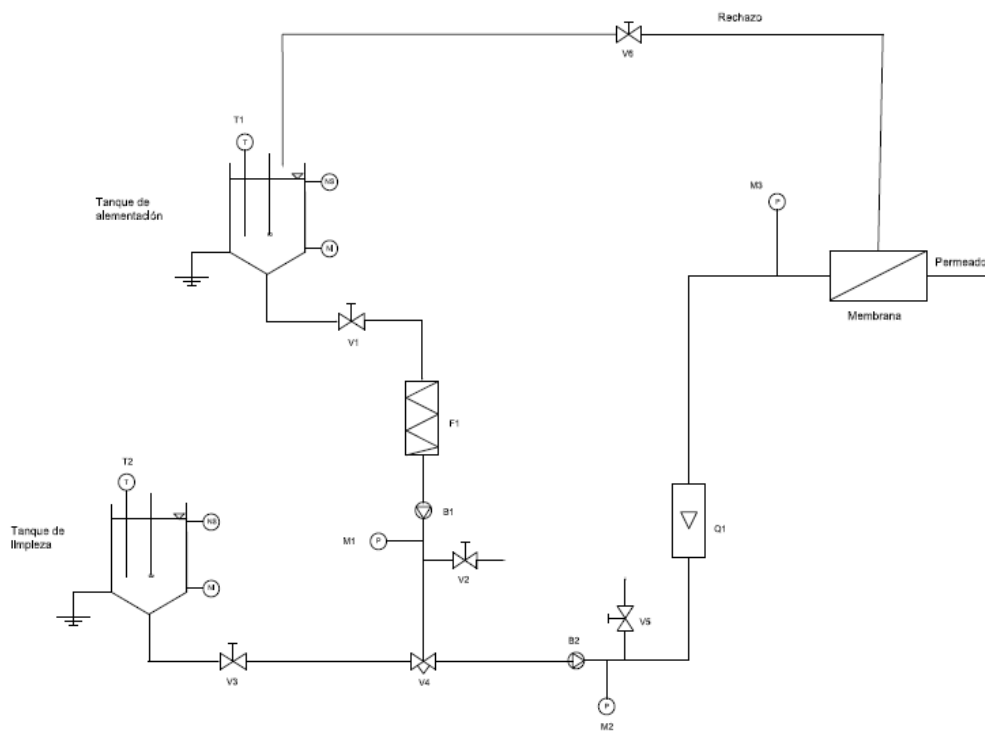


Figura 12: Diagrama de flujo de la planta piloto de ultrafiltración.

La planta de ultrafiltración se ha utilizado para los ensayos experimentales consta de:

- Un tanque para la disolución de alimento de poliuretano de 120 L, además de un tanque supletorio de acero inoxidable de 60 L para la limpieza de la planta, en este caso esta se realizará mediante agua osmotizada.
- Un agitador con varilla de tres hélices, para homogenizar la mezcla del tanque de alimentación.
- Una sonda de temperatura introducida en el tanque de alimentación para obtener el control y la evolución de la temperatura en todo momento.
- Un filtro de tela de Cintropur, para eliminar gran parte de los sólidos en suspensión y de este modo proteger la bomba.
- Una bomba centrífuga de pistones mediante la cual se permite el ajuste de la presión de la planta.
- Tres válvulas de bola para realizar las diferentes conexiones y ajustar el circuito, una válvula de pistón que permite el ajuste y el alivio de la presión de la planta. Por último, en esta planta se incluyen además cuatro válvulas de bola para ajustar el circuito de paso de agua de la membrana y permitir modificar circuito de limpieza a contracorriente.
- Un caudalímetro situado previamente al módulo de membranas. Cabe destacar que esta planta trabaja a un caudal de 2500 l/h, pero tiene un alcance máximo de hasta 8000 l/h.
- Dos manómetros, uno en la parte superior y otro en la parte inferior del módulo de la membrana, que son utilizados para medir la pérdida de carga en el módulo de membrana y sirve para ajustar la presión transmembranal o de operación del proceso.
- Una membrana cerámica de ultrafiltración de la casa comercial TAMI de un tamaño de poro de 15 kDa, 8 canales ,25 mm de diámetro exterior, 580 mm de longitud y 6 mm de diámetro hidráulico. En las hojas técnicas de la misma el fabricante indica que la capa activa de la membrana empleada está fabricada de dióxido de titanio (TiO₂), en figura 15 se muestra además módulo.

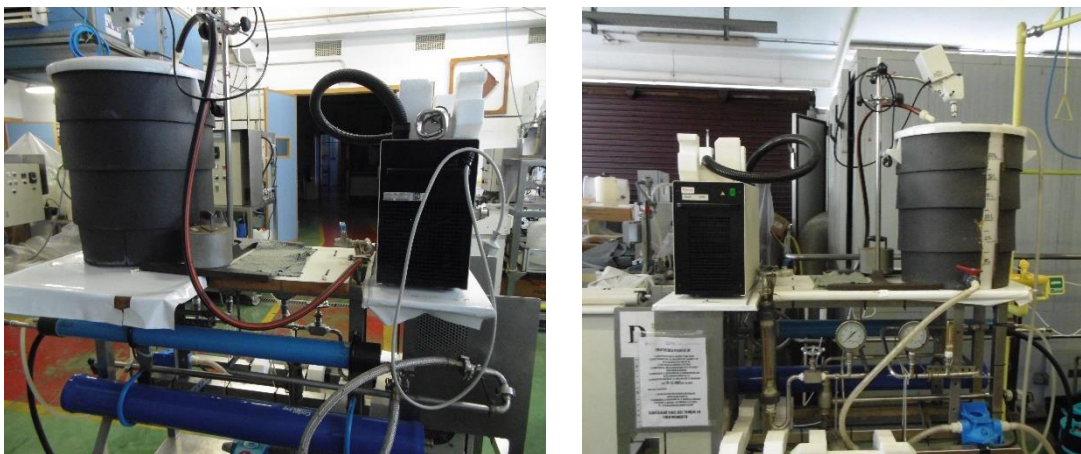


Figura 13:Planta piloto de nanofiltración.

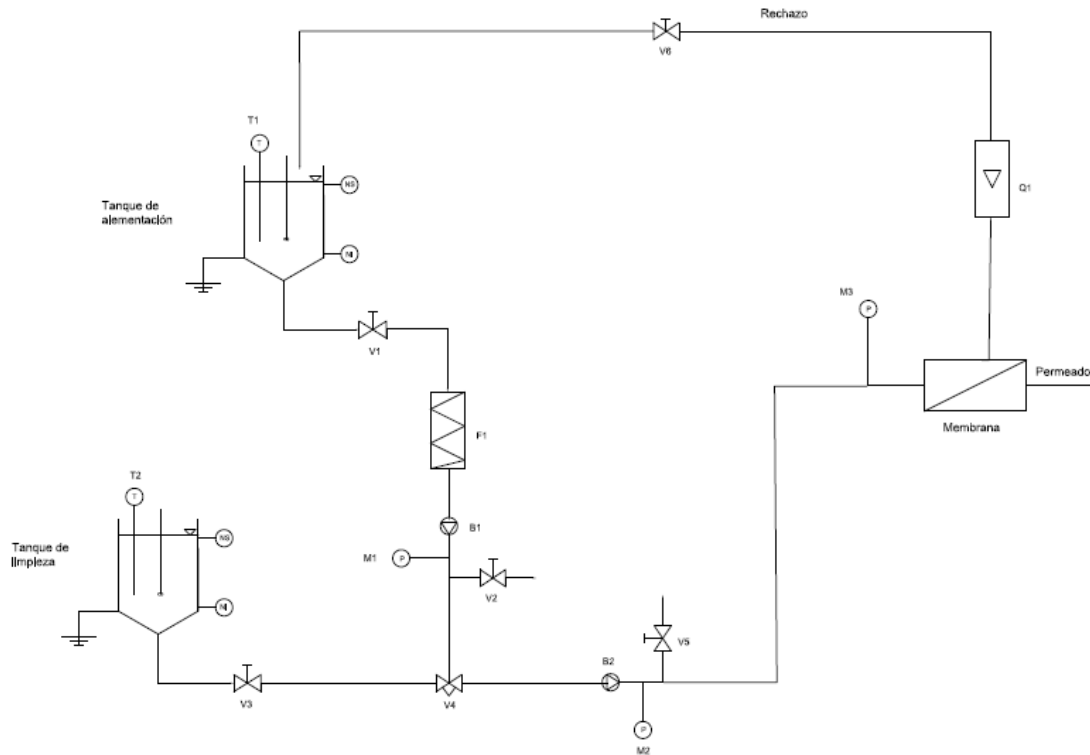


Figura 14: Diagrama de flujo de una planta piloto de nanofiltración.

Por otro lado, la planta de nanofiltración que se han utilizado durante los ensayos constan de:

- Un tanque de alimento y otro para la limpieza de 60 L, ambos fabricados de poliuretano. La limpieza en este caso también se ha realizado mediante agua osmotizada.
- Un agitador con varilla de tres hélices introducido en el tanque de alimento con el fin de homogenizar la mezcla y evitar el máximo de errores experimentales por precipitaciones.
- Una sonda de temperatura también introducida en el tanque de alimento para obtener el control de temperatura en todo momento.
- Un filtro de tela para eliminar gran parte de los sólidos en suspensión y proteger la bomba que se coloca a continuación.
- Una bomba centrífuga de pistones mediante la cual se ajusta la presión de la planta.
- Tres válvulas de bola para realizar las diferentes conexiones y ajustar el circuito, así como una válvula de seguridad ajustar la presión de la planta y aliviar la misma.
- Un caudalímetro en este caso se coloca posteriormente al módulo de membranas de nanofiltración. Esta planta trabajara a un caudal de 500 l/h, aunque éste puede alcanzar los 1500 l/h.
- Dos manómetros a la entrada y salida del módulo de la membrana y de este modo poder controlar la pérdida de carga que se produce en el módulo.
- Una membrana de nanofiltración del fabricante FILMTEC Membranes, esta es la NF 270-2540, se trata de una membrana en espiral cuyo modulo corresponde con el que se muestra en la figura 16.

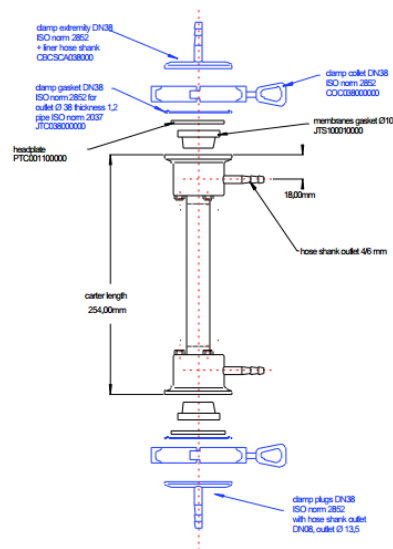


Figura 15: Módulo de la membrana de ultrafiltración [Manual TAMI].

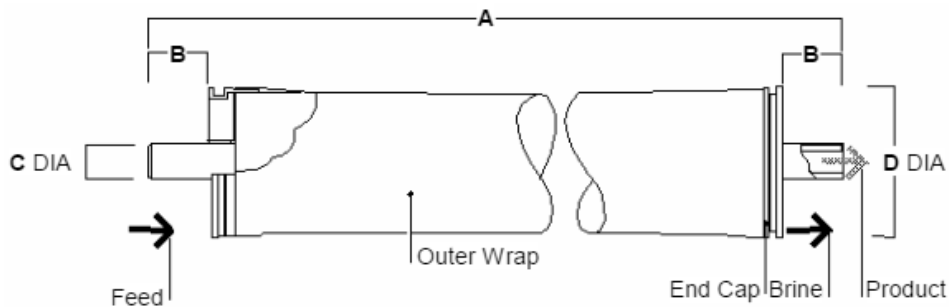


Figura 16: Módulo de la membrana de nanofiltración [DOW; FILMTEC Membrane].

Además, para la recogida de datos, y posterior análisis de los mismos, se ha utilizado:

- Un pH-metro para ajustar el pH inicial y continuar su evolución a lo largo del ensayo.
- Un conductímetro que fue utilizado para medir la conductividad a lo largo del proceso.
- Probetas de polipropileno de capacidad 100, 200, 500 y 1000 mL.
- Dos cronómetros utilizados para controlar el tiempo de ensayo y para tomar el tiempo de recogida de las muestras.

3.1.2 Reactivos utilizados

Para los ensayos también fueron necesarios algunos reactivos, principalmente para el ajuste del pH inicial en el tanque de alimentación una vez añadidos los fármacos al agua residual. Por tanto, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N, para disminuir el pH a uno más ácido, sin embargo, para aumentar éste y hacerlo más básico se utilizó como base NaOH 0,1 ó 2N, dependiendo de lo que se necesitara en cada momento. En el anexo 1, se pueden encontrar los cálculos que se realizaron para la adición de la concentración correspondiente a cada fármaco.

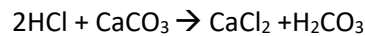
3.1. Procedimiento experimental.

3.2.1 Caracterización del agua.

Los ensayos en la planta piloto se han realizado con agua residual de la salida del tratamiento terciario de la depuradora del Carraixet (Alboraya). Para obtener las características de dicha agua, inicialmente se cogió una muestra y se realizaron diferentes análisis para determinar diferentes parámetros del agua como:

- **Sólidos:** Se busca obtener la cantidad de residuo seco total que contiene el agua, es decir los sólidos disueltos, en suspensión y tanto orgánicos como inorgánicos. Para realizar este proceso, en primer lugar, se debe pesar en una báscula de precisión los crisoles de porcelana limpios y secos, a continuación, se toman 50 mL de agua residual y se introduce en el crisol anteriormente pesado y pesar de nuevo el crisol más el agua, una vez pesado se introduce cada crisol en la estufa a una temperatura de 103-105 °C durante aproximadamente 30 min. Transcurrido este tiempo (en caso de no haberse evaporado el agua dejarlo más tiempo dentro de la estufa) se debe atemperar el crisol para pesar de nuevo. De este modo por diferencia de pesada se podrá obtener la cantidad de sólidos que contiene la muestra.
- **Color:** Esta característica del agua se midió mediante un espectrofotómetro ultravioleta-visible a una longitud de onda de 254 nm. En primer lugar, se realizaron varias medidas del blanco y, a continuación, se introdujo la muestra extraída del agua residual de trabajo y se realizaron varias mediadas, para, de este modo, poder minimizar el error lo máximo posible.
- **Conductividad:** Se realiza su medida mediante el uso de un conductímetro con el fin de controlar el contenido salino del agua. Este parámetro se expresa en $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- **DQO:** Este parámetro simboliza la demanda química de oxígeno, es decir mide la materia orgánica total que contiene la muestra. En primer lugar, para realizar dicha medida se introdujo dentro de unos frascos, los cuales contienen una solución de ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia sulfato de plata como catalizador, ya preparada por la casa Hach Lange, dos gotas de agua residual y a continuación la misma cantidad de agua osmotizada, para que la medida posterior no fuera errónea por salirse del rango permitido, a continuación, se agita el frasco enérgicamente para homogenizar la mezcla y que comience así la reacción exotérmica. Posteriormente se llevan los frascos cerrados a un calentador en el cual se produce una digestión a la temperatura que indica el fabricante en el "kit" y se espera el tiempo necesario, también indicado, una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar en un baño maría durante un tiempo aproximado de 10 minutos una vez atemperado se agita de nuevo el frasco y se introduce el mismo en un espectrofotómetro que puede medir dichas muestras en unidades de mg de O_2 /litros de muestra que se consume en la oxidación química.

- **Turbidez:** Mediante este parámetro se logra analizar la materia coloidal que existe en la muestra de agua a tratar. Esta medida se realiza con la ayuda de un turbidímetro. Antes de introducir las muestras de agua residual, el turbidímetro debe calibrarse mediante soluciones de turbidez conocida. Una vez calibrado, se pueden introducir los frascos que contienen la muestra que se desea medir. La medida que proporciona el turbidímetro se encuentra en unidades de NTU, es decir las unidades en la cual se mide la turbidez.
- **Alcalinidad:** Esta medida se expresa en ppm de CaCO₃, y se define como la capacidad que posee el agua para neutralizar los ácidos. Para realizar esta medida se debe llevar a cabo una valorización de 100 mL de muestra de agua residual con ácido clorhídrico (HCl) 0,1 M y un indicador (rojo de metilo) el cual indica el punto de viraje de la disolución, es decir, el momento en el que el CaCO₃ ha sido neutralizado. Una vez se ha tomado la medida del pH inicial se realiza una medida continua de este cada 0,5 mL. Por último, para poder obtener el valor de la alcalinidad, se hace valer de la ayuda de la representación gráfica de la curva de valorización, la cual te proporcionará el punto de viraje exacto. De este modo, el sistema sigue la siguiente reacción:



Mediante la ecuación 3, se puede obtener los moles de HCl que han sido necesarios para neutralizar la muestra. Por consiguiente, con la estequiometría de la reacción anterior y la ecuación 4, se pueden calcular los moles de CaCO₃, puesto que se sabe que por cada dos moles de HCl reacciona un mol de CaCO₃. Por último, una vez obtenidos estos moles y sabiendo el peso molecular de éste, se puede obtener la masa en gramos a la que corresponde (ecuación 5) y a continuación convertir este valor a las unidades correspondientes de alcalinidad (ppm) mediante la ecuación 6.

$$M_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} * PM_{\text{CaCO}_3} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} * 100}{V_{\text{muestra}}} \quad \text{Ecuación 6}$$

- **Extracción de fármacos:** Una vez se han realizado todos los ensayos en planta piloto, se procede a la extracción de los fármacos presentes en las muestras obtenidas en las distintas experiencias. Para ello, en primer lugar, se deben colocar los cartuchos en el soporte y preparar en los matraces de 250 mL las muestras que se pretenden extraer. A continuación, para activar los cartuchos se deben añadir 6 mL de metanol y vaciarlos mediante la aplicación de vacío. Posteriormente, se añadirá a los cartuchos la misma cantidad de agua osmotizada y se realizará el mismo proceso con el fin de limpiar los

cartuchos y dejarlos preparados para introducir las correspondientes muestras a extraer.

Tras la activación y limpieza de los cartuchos, se conectan éstos a los matraces de cada muestra por medio de tubos de absorción. Mediante la acción de la bomba de vacío, se realiza la extracción de los fármacos del matraz pasando a través de los cartuchos, reteniendo en los mismos las impurezas que pudiera haber en la muestra. Cuando el proceso de extracción se haya terminado se debe parar la bomba y desconectar los tubos y posteriormente dejar secar los cartuchos durante 20 minutos y con vacío.

Por último, se colocan los viales de cada extracción en la parte inferior de la planta y se coloca en cada cartucho 6 mL exactos de metanol y sin conectar la bomba se deja que estos caigan en los viales donde se encontraron los fármacos de las muestras, estos viales se conservan en el congelador y posteriormente se analizarán en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valencia.



Figura 17: Proceso de extracción de fármacos.

3.2.2 Ensayo de permeabilidad al agua.

El ensayo de permeabilidad se utiliza principalmente para calcular el coeficiente de permeabilidad al agua de cada una de las membranas utilizadas. Este coeficiente permite conocer la resistencia que ejerce la membrana al paso del agua a través de ella, conociendo así su estado inicial previo a los ensayos con agua residual. Para la realización de este ensayo se utilizó agua osmotizada.

En primer lugar, se introduce la membrana en el módulo de la planta y se sella, comprobando todas las conexiones de la misma. Una vez se ha constatado que todo está en la posición deseada y en correctas condiciones, se abre la corriente de alimento de la planta para que comience a caer por gravedad el agua y cebe la bomba centrífuga que será la que impulse el líquido durante todo el ensayo. Tras ello, se enciende la planta piloto y se ajusta el caudal de alimento deseado, modificando las revoluciones de la bomba. Esta variación se puede controlar

por medio del caudalímetro instalado en la planta. Posteriormente, se realiza la regulación de la presión de operación mediante el cierre de la válvula situada en la corriente de salida del rechazo de la membrana. En este ensayo, la membrana de ultrafiltración trabaja a unas cuatro presiones diferentes que varían de 0.5 a 3 bar, incrementando cada 30 minutos de ensayo; mientras que el caudal de alimento será de 2500 L/h y la temperatura se mantiene constante a una temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C. En cuanto a los ensayos de permeabilidad al agua en la planta de nanofiltración, las presiones seleccionadas fueron de 2, 4 y 6 bar, modificándose transcurridos 45 minutos de ensayo; mientras que el caudal se ajustó en 500 L/h y una temperatura de 25 °C.

Una vez ajustada las condiciones de trabajo, se procede a medir el tiempo que se tarda en llenar un litro de permeado (con ayuda de una probeta de 1000 mL), tomando muestras cada 5 minutos con el fin de obtener la evolución del flujo de permeado respecto del tiempo. De este modo se podrá obtener diferentes puntos de caudal de permeado a diferentes presiones. Mediante este caudal obtenido y conociendo el área de la membrana, utilizada en cada caso, se podrá obtener la densidad de flujo de permeado para cada punto anterior (J_p). Por la ley de Darcy se conoce que la pendiente de la representación de la densidad de flujo respecto del incremento de presión puede obtenerse el coeficiente de permeabilidad, tal y como se indicó anteriormente en la Ecuación 1.

3.2.3 Ensayos de ultrafiltración con agua real.

En primer lugar, previo al ensayo, debe prepararse la disolución de alimento, que estará compuesta por agua residual procedente de la salida del tratamiento secundario de una EDAR y se les inyectará las concentraciones de los fármacos mostrados en la tabla 1. Los cálculos para la adición de los medicamentos se encuentran en el anexo 1 de cálculos.

Tabla 1: Concentraciones de fármacos utilizados.

Ibuprofeno (1000 ng/L)	Naproxeno (300 ng/L)
Acetaminofén (1000 ng/L)	Diazepán (300 ng/L)
Sulfametoxazol (1000 ng/L)	Eritromicina (300 ng/L)
Cafeína (300 ng/L)	Triclosan (300 ng/L)
Diclofenaco (300 ng/L)	Trimetoprima (300 ng/L)

Una vez preparada la disolución a tratar, se realizará el ajuste de pH a las condiciones de trabajo deseadas. Como se ha comentado anteriormente, en esta planta se realizarán 9 experimentos a distintas condiciones de pH y presión de trabajo, las cuales se muestran en la figura 9. Una vez ajustado el pH, mediante las disoluciones anteriormente mencionadas de ácido clorhídrico o sosa, se debe anotar el pH exacto y conductividad inicial y coger una muestra inicial del alimento para su posterior análisis.

A continuación, cuando las condiciones del tanque de alimentación son correctas, se procede a comprobar las conexiones de toda la planta y se conecta la corriente eléctrica a la bomba, ajustando, al igual que en el ensayo anterior, el caudal y la presión. Una vez establecidas

las condiciones de ensayo, se acciona el cronómetro y comienza el tiempo de ensayo. Se obtendrán muestras a intervalos de tiempo regulares para observar la evolución de la densidad de flujo de permeado, el pH y la conductividad a lo largo del ensayo.

Cuando se ha completado el tiempo total de ensayo (tres horas), se debe realizar la parada de la planta mediante el alivio de la válvula de presión hasta presión atmosférica y, posteriormente, se reducirán las revoluciones de la bomba para la parada definitiva de la planta, pudiendo así cerrar las diferentes válvulas. Previamente a este paso, se cogerá una muestra de permeado y otra de rechazo para realizar la medida de las concentraciones de fármacos, del mismo modo que se realizó previamente en la muestra de alimento.

Por último, tras cada uno de los ensayos de ensuciamiento, se procede a la limpieza de la planta y la membrana mediante el paso de agua osmotizada a contracorriente, por lo que se debe modificar el circuito para que el agua de limpieza atraviese la membrana en sentido contrario a la del alimento.

4. Resultados.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados en el laboratorio siguiendo el mismo orden en el que se ha explicado el procedimiento experimental.

4.1 Ensayos en las plantas piloto.

4.1.1 Caracterización del agua residual.

Antes de comenzar los ensayos con el agua residual extraída de la salida del tratamiento secundario de la planta depuradora, debe caracterizarse dicha agua residual. Para los ensayos en planta piloto tanto de ultrafiltración como del sistema combinado ultrafiltración/nanofiltración se utilizaron dos muestras distintas procedentes de la misma estación depuradora.

Con el fin de caracterizar dicha agua en primer lugar, se determinó la m-alcalinidad de las muestras. Para ello, como se indicó en el procedimiento experimental, se realizó una valoración de las muestras con ácido clorhídrico, estudiando la evolución del pH de la muestra a medida que se añadía ácido. A la mezcla de HCl y agua residual se añadió un indicador (rojo de metilo) que tiene su viraje de color en valores de pH similares al punto de determinación de la m-alcalinidad (pH = 4.3). Así, el cambio de color observado proporciona una ayuda visual para determinar dicha alcalinidad. A partir de la valoración con HCl, se obtiene la siguiente representación gráfica (Gráfico 1).

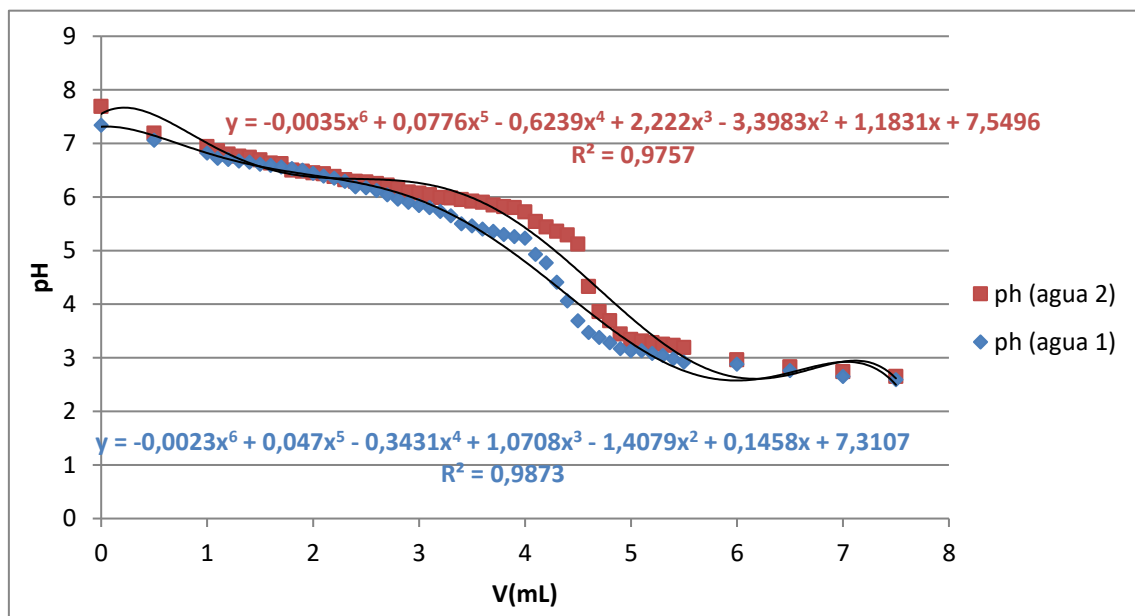


Gráfico 1: Representación de la alcalinidad de las dos aguas utilizadas para los ensayos en la planta piloto de ultrafiltración.

Con la representación anterior, se obtuvo una ecuación polinómica de orden 6 que se ajustaba a los datos experimentales obtenidos con un coeficiente de regresión R^2 superior al 97 % para hallar el volumen de ácido clorhídrico de manera objetiva.

Mediante los volúmenes obtenidos tanto experimentalmente como mediante el gráfico se realizó el promedio y la desviación estándar de los mismos y con éstos se obtuvo finalmente el valor de la valorización en ppm, por medio de las ecuaciones 3,4,5 y 6. Los datos de los resultados de este proceso se muestran en la tabla 2 y 3.

Tabla 2: Volumen experimentales y gráficos de la valorización con ácido clorhídrico.

	V_{experimental} (mL HCl)	V_{matlab} (mL HCl)
Agua 1	4,4	4,93
Agua 2	4,7	4,56
Promedio	4,6465	
Desviación estándar	0,2230	

Tabla 3: Valores obtenidos por medio de las ecuaciones para obtener alcalinidad del agua residual.

n_{HCl}	0,000465
n_{CaCO3}	0,000232
Alcalinidad (ppm)	465,054

A continuación, se midió la cantidad de sólidos que contenía el agua residual de trabajo mediante la diferencia de pesada de la muestra antes de introducir en la estufa y una vez finalizado el tiempo de secado. Por último también se midieron otros parámetros del agua como el pH, el color, la DQO y la turbidez, estos valores se midieron con la ayuda de distintos instrumentos de medida como el pHmetro, espectrofotómetro y turbidímetro. La medida de cada uno de los parámetros se realizó dos o tres veces para cada una de las aguas utilizadas, de este modo se consigue reducir el error experimental al máximo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Resumen de los parámetros obtenidos en la caracterización del agua residual.

Características	Promedio	Desviación estándar
pH	7,52	0,247
Color(absorbancia)¹	0,11	0,048
Turbidez(NTU)	0,61	0,113
DQO(mgO₂/L_{muestra})	14,08	2,128
Conductividad(μS/cm)	1551,00	117,380
Sólidos (ppm)²	8278,47	4453,248

- (1) Para calcular el valor del color se debe restar siempre el valor obtenido del blanco.
- (2) Para la obtención de los sólidos de la muestra se hace la diferencia entre el peso del crisol limpio y peso del crisol más la muestra tras la estufa, de este modo se obtendría la cantidad de sólidos en gramos, pero esta debe estar expresada en ppm. Para realizar esta conversión se calcula el cociente entre la masa de sólidos obtenida anteriormente convertida a mg y el volumen de muestra, utilizado para el análisis, en mL.

4.1.2 Ensayos permeabilidad

Los ensayos de permeabilidad se han realizado inicialmente, mediante agua osmotizada, para obtener el comportamiento de la membrana al paso del agua a diferentes presiones. Mediante los datos de densidad de flujo obtenidos durante estos ensayos se podrá hallar el coeficiente de permeabilidad para cada una de las membranas utilizadas.

Los resultados de permeabilidad obtenidos para la membrana de ultrafiltración y nanofiltración se pueden observar en el gráfico 2 y 3 respectivamente. Mediante dichos gráficos se ha podido observar los coeficientes de permeabilidad para cada uno, mediante la ecuación de la recta.

Se sabe que la membrana de nanofiltración se caracteriza por tener un tamaño de poro inferior al de ultrafiltración, en este caso de 15 kDa. Por ello, la membrana de nanofiltración opone mayor resistencia al paso del fluido, por lo que su coeficiente de permeabilidad deberá ser menor, esto se puede observar en la tabla 5.

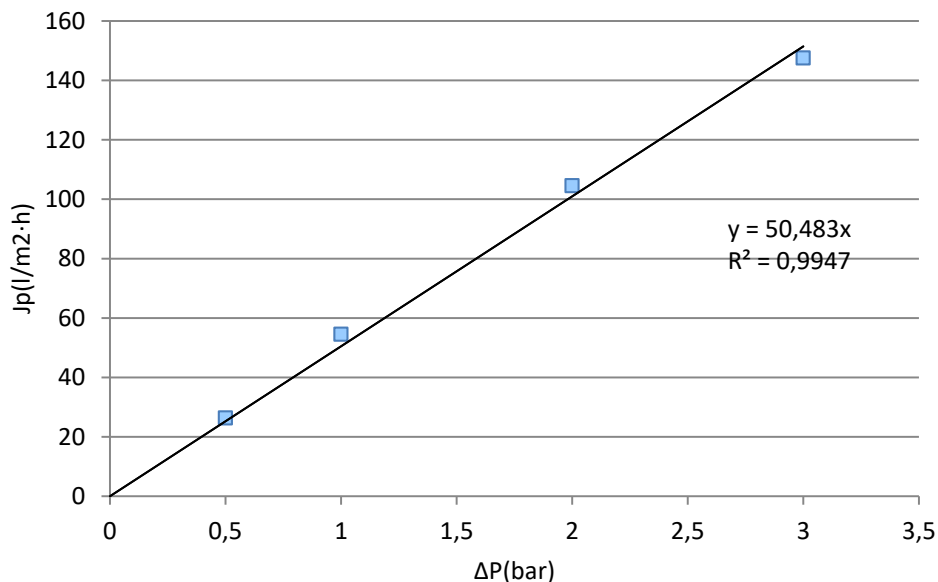


Gráfico 2: Ensayo permeabilidad de ultrafiltración.

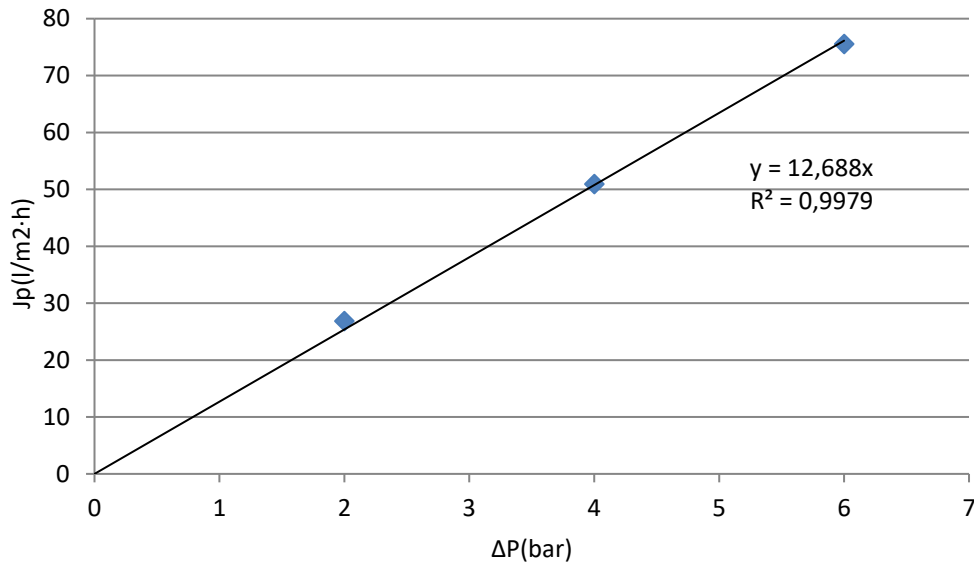


Gráfico 3: Ensayo de permeabilidad de nanofiltración.

Tabla 5: Coeficiente de permeabilidad obtenidos para cada membrana.

Membrana ultrafiltración	Membrana nanofiltración
$5 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$	$12,688 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$

Como se puede comprobar en la tabla 5, el valor obtenido del coeficiente coincide con lo comentado anteriormente, es decir al utilizar el mismo fluido el coeficiente de permeabilidad de la membrana de ultrafiltración es superior al de nanofiltración, puesto que esta impide dejar pasar una menor densidad de flujo.

4.1.3 Ensayos en las plantas piloto con agua real.

4.1.3.1 Planta piloto ultrafiltración.

Inicialmente mediante el agua residual extraída de la salida del tratamiento terciario de la depuradora de Carraixet se realizaron los ensayos con la membrana de ultrafiltración de 15 kDa. Para esta membrana se realizaron un total de nueve ensayos a diferentes condiciones, los cuales coincidirán con el diseño de experimentos y se muestran en la tabla 6, los parámetros experimentales que se modificaron en cada uno de estos ensayos son la presión y el pH de trabajo. Mediante estos ensayos se pretende obtener los valores de las variables respuesta, para posteriormente mediante el análisis de experimentos obtener las condiciones óptimas de trabajo para cada uno de ellos, además otro de los objetivos del seguimiento de datos experimentales es obtener la evolución y el control de la membrana con el paso del tiempo.

Tabla 6: Condiciones de los ensayos de ultrafiltración.

Ensayo Nº	pH	Presión (bar)
1	6	2
2	6	3
3	6	4
4	8	2
5	8	3
6	8	4
7	10	2
8	10	3
9	10	4

En las gráficas 4, 5 y 6 se puede observar la evolución de la densidad de flujo respecto al tiempo, para cada uno de los pH utilizados. A continuación, de la gráfica 7 a la 12 se ha estudiado la evolución de las otras dos variables respuesta obtenidas experimentalmente, el pH y la conductividad, sin embargo, estas graficas se han realizado para la misma presión para facilitar la lectura de los datos.

Estas gráficas se han obtenido con el objetivo de observar y estudiar el comportamiento de cada uno de los factores con el paso del tiempo y de este modo concluir como varían cada una de las variables.

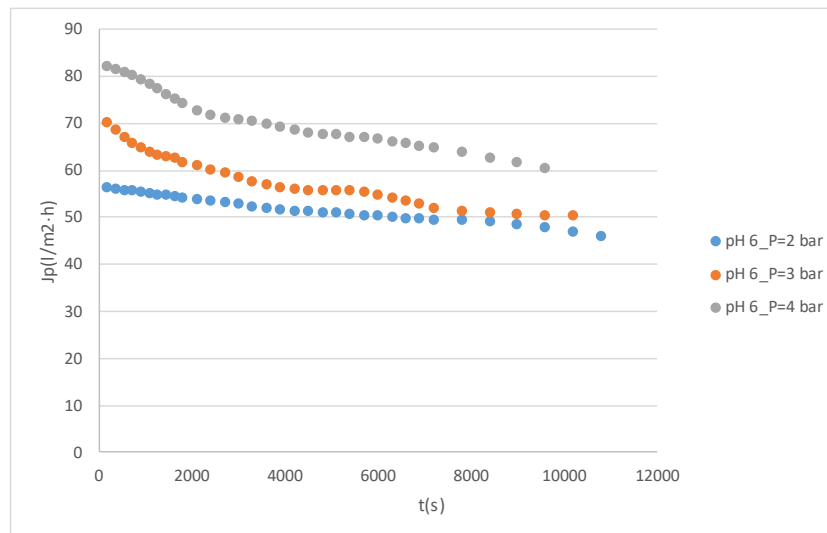


Gráfico 4: Evolución de la densidad de flujo con respecto el tiempo, para un pH 6 y diferentes presiones.

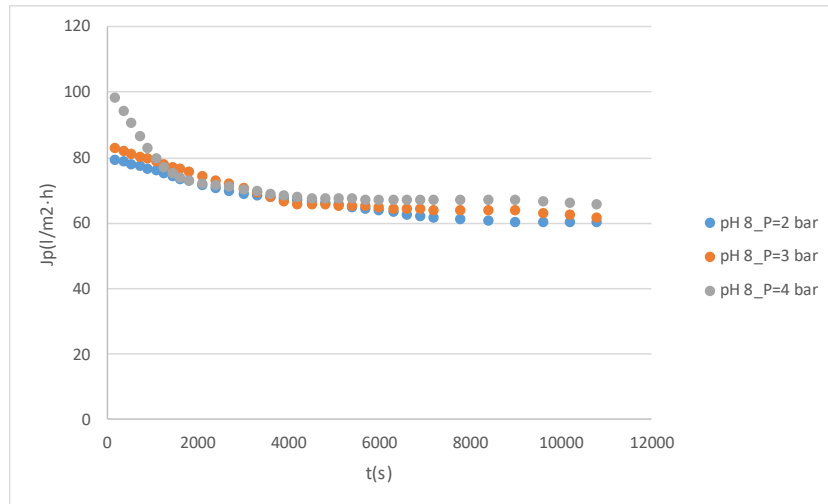


Gráfico 5: Evolución de la densidad de flujo con respecto al tiempo, para un pH 8 y diferentes presiones.

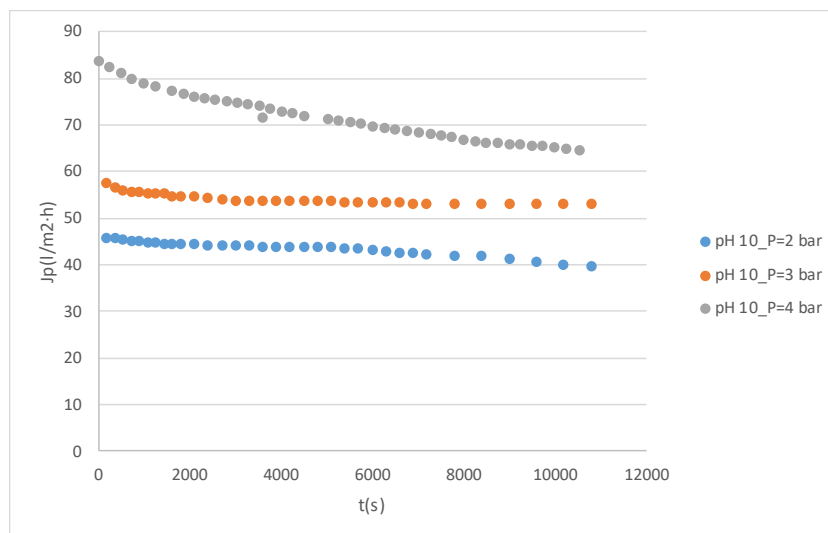


Gráfico 6: Evolución de la densidad de flujo con respecto al tiempo, para un pH 10 y diferentes presiones.

Como se puede observar en las gráficas anteriores la mayor densidad de flujo para cada pH se obtiene siempre para la presión mayor estudiada, 4 bar. Además, este parámetro disminuye a medida que transcurre el tiempo de ensayo, esto es debido al ensuciamiento de la membrana, esta característica consiste en la acumulación de materia en la superficie de la membrana debido a esto los poros de la membrana se cierran todavía más y por tanto opone una mayor resistencia al paso del fluido y su correcto funcionamiento, sin embargo, este proceso

es beneficioso para la eliminación de patógenos. También cabe destacar que algunos factores importantes que influyen en el ensuciamiento de la membrana son las condiciones de

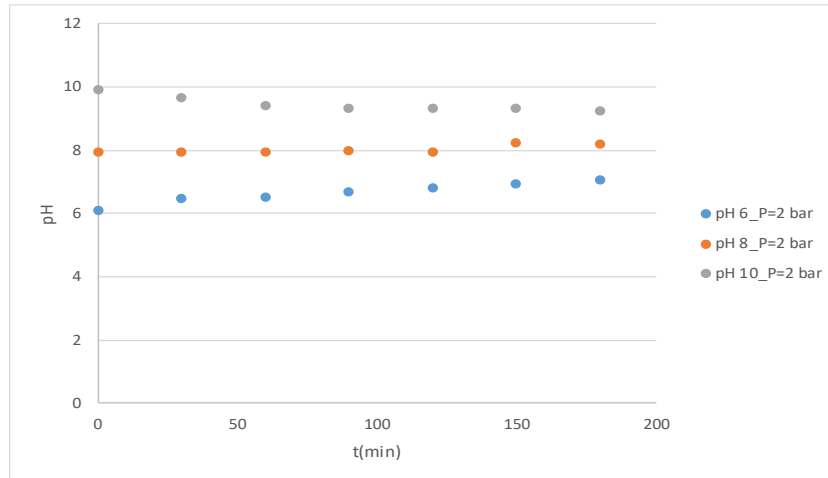


Gráfico 7: Evolución del pH con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 2 bar.

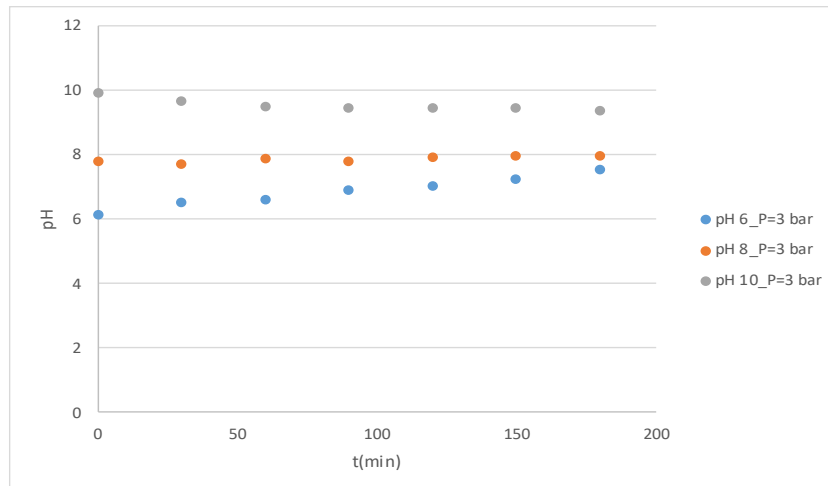


Gráfico 8: Evolución del pH con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 3 bar.

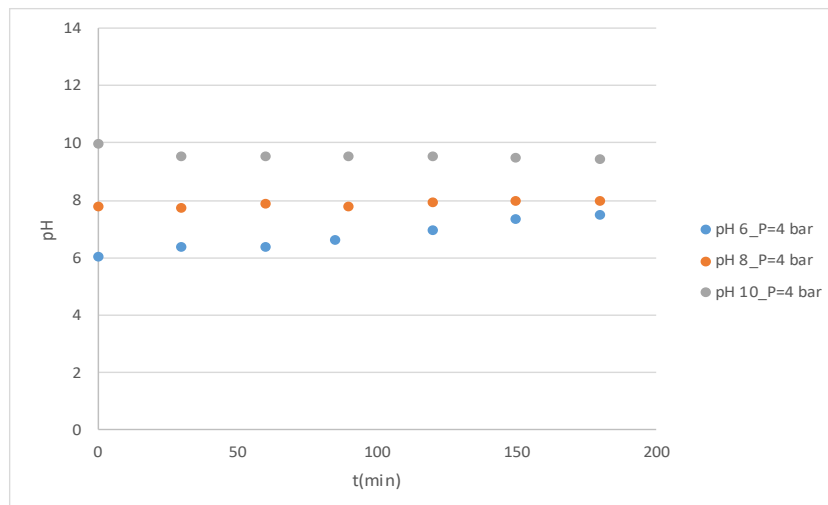


Gráfico 9: Evolución del pH con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 4 bar.

En las gráficas 7, 8 y 9 se ha representado la evolución del pH con el tiempo, como se puede observar en estas con la evolución del tiempo de ensayo el pH del agua tiende a pH 8, es decir cuando el ensayo se realiza a pH 6 este aumenta a medida que transcurre el ensayo, sin embargo, cuando se trabaja a pH 10 este disminuye y a pH 8 se mantiene prácticamente estacionario estable desde el inicio del ensayo. Si los ensayos se alargasen a lo largo del tiempo se podría observar que este parámetro finalmente alcanzaría un estado estacionario estable.

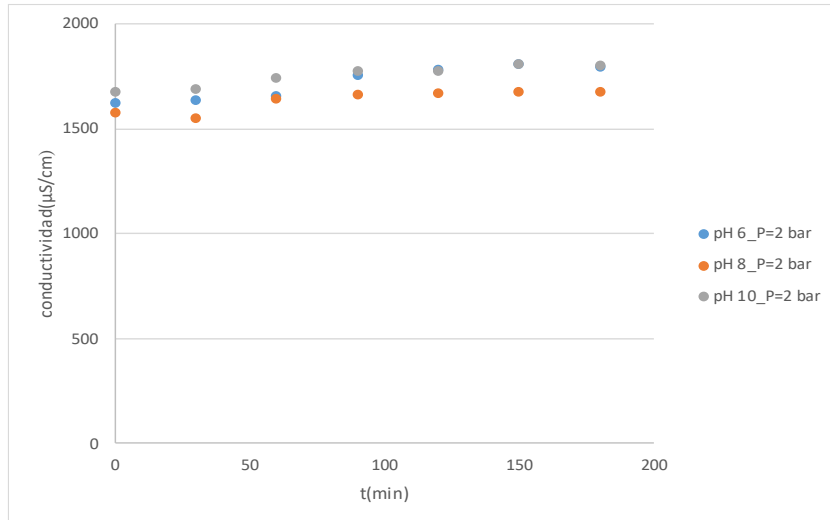


Gráfico 10: Evolución de la conductividad con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 2 bar.

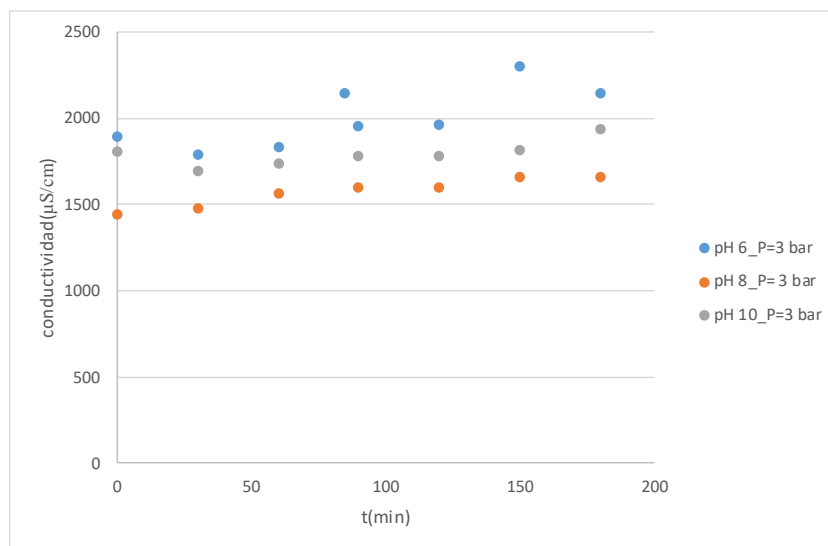


Gráfico 11: Evolución de la conductividad con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 3 bar.

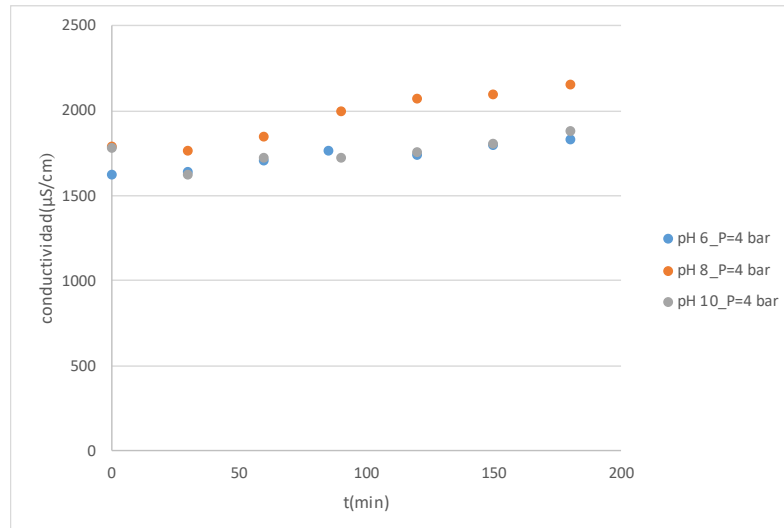


Gráfico 12: Evolución de la conductividad con el tiempo de ensayo, para presión de trabajo 4 bar.

Los gráficos 10, 11 y 12 se muestra la evolución de la conductividad con el tiempo, en estos se puede observar como este parámetro aumenta ligeramente para todos los ensayos, sin embargo, se observa que este no sigue ningún tipo de tendencia, por lo que no se considera un factor significativo en el análisis experimental.

4.1.3.2 Planta piloto nanofiltración.

A continuación, el permeado obtenido de cada ensayo se introduce en la plata de nanofiltración, en este caso únicamente se realizan 6 ensayos, puesto que se ha trabajado a dos presiones (5 y 10 bar) y tres valores de pH, estos ensayos se muestran en la tabla 6. Sin embargo, los pH que se estudian en esta planta no son los mismos debido a la mayor fragilidad de la membrana de nanofiltración, por lo que antes de introducir dicha agua en la planta de nanofiltración se debe tener un tanque de homogenización para ajustar el pH de nuevo.

Tabla 7: Condiciones de los ensayos de nanofiltración.

Ensayo Nº	pH	Presión (bar)
1	6	5
2	7	5
3	8	5
4	6	10
5	7	10
6	8	10

Por último, se ha representado, como en el caso de la ultrafiltración, la evolución de las variables de entrada (densidad de flujo, pH y conductividad) con el tiempo de ensayo. Dicho estudio se puede observar de la gráfica 13 a la 18.

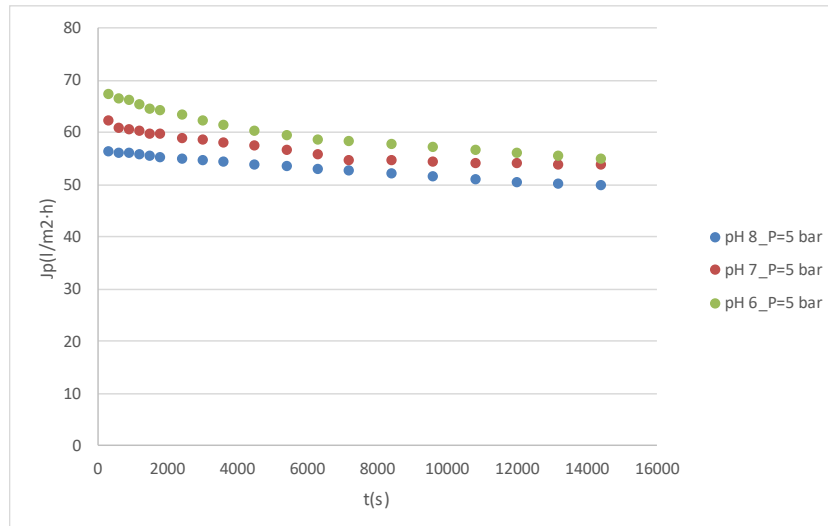


Gráfico 13: Evolución de la densidad de flujo con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 5 bar .

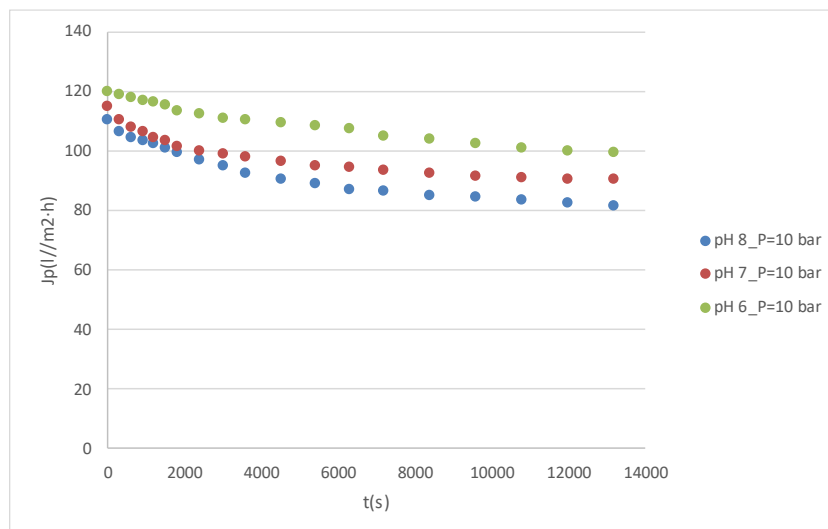


Gráfico 14: Evolución de la densidad de flujo con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 10 bar.

En este caso se puede observar que la mayor densidad de flujo se obtiene cuando se trabaja a pH 6 es decir el menor pH estudiado. Además, se puede observar que como en el caso anterior, también se produce un ensuciamiento de la membrana, puesto que la densidad de flujo se puede observar que disminuye conforme transcurre el tiempo de ensayo. Por último, se observa que todos los pH estudiados tienden a un valor estacionario estable.

Por ultimo comparando los resultados obtenidos de las dos presiones de trabajo se observa que la densidad de flujo aumenta con la presión sin embargo cuando la presión es más elevada el ensuciamiento de la membrana es mayor, por ello se muestra un descenso de la curva más pronunciado en el caso de presión 10 bar que cuando se trabaja a presión de 5 bar. No obstante, el comportamiento respecto al pH es similar en las dos presiones, es decir, la mayor densidad de flujo se obtiene a pH menores.

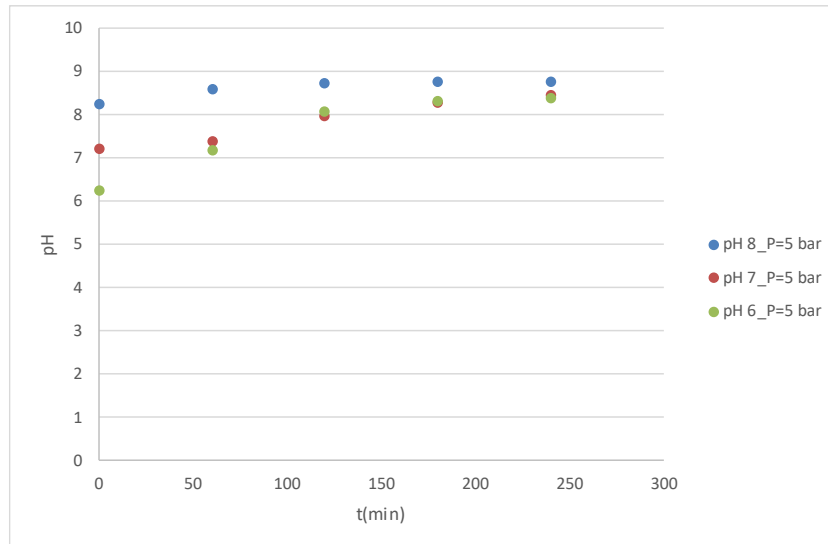


Gráfico 15: Evolución del pH con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 5 bar .

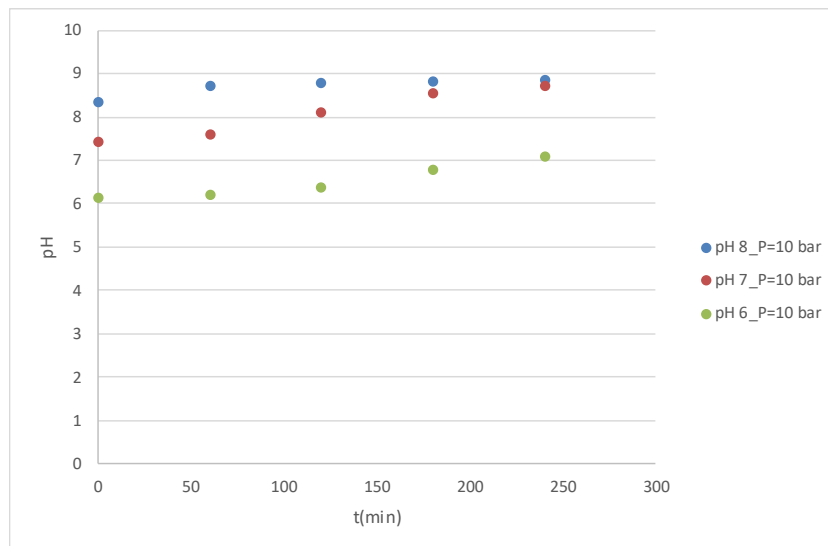


Gráfico 16: Evolución del pH con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 10 bar.

Con respecto al pH de trabajo que en todos los casos este aumenta con el tiempo hasta llegar al estado estacionario más estable en este caso cuando el pH es 9. Por otro lado, cabe destacar que cuando se trabaja pH mínimo y presión máximo la evolución de este es mucho más lenta que cuando se trabajaba a una presión inferior, por lo que tardara mayor tiempo en alcanzar el estado estacionario.

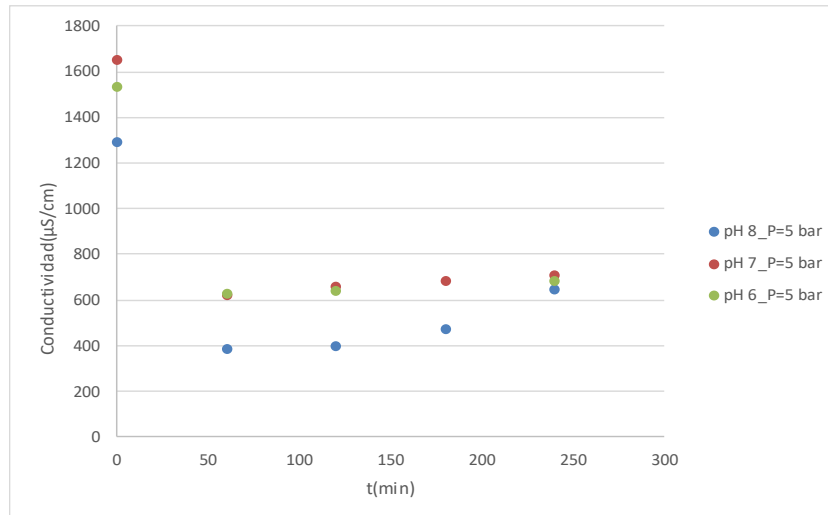


Gráfico 17: Evolución de la conductividad con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 5 bar.

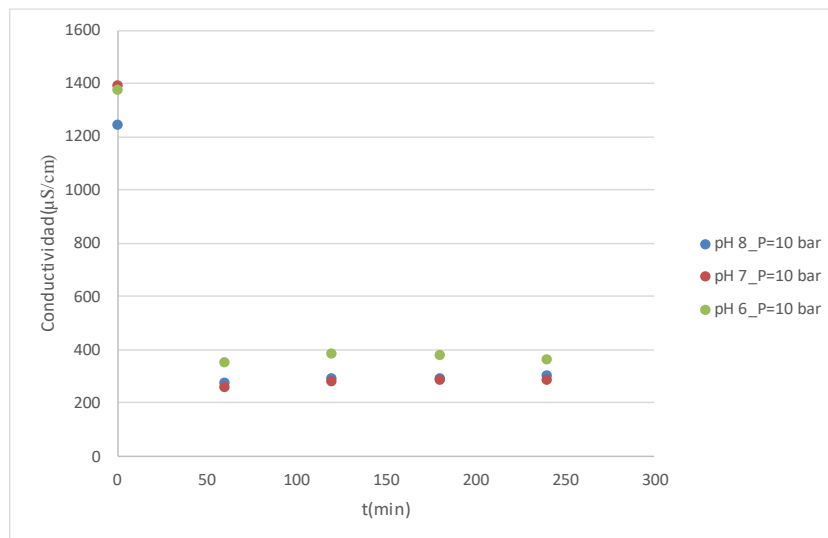


Gráfico 18: Evolución de la conductividad con respecto al tiempo, para los diferentes pH utilizados a una presión de 10 bar.

A continuación, en el estudio de la conductividad con el tiempo se puede observar que este parámetro disminuye drásticamente y a continuación sigue una tendencia creciente hasta que los tres pH estudiados alcanzan el estado estacionario en un mismo valor de conductividad.

4.2 Diseño de experimentos.

4.2.1 Planta piloto de ultrafiltración.

Para realizar el diseño de experimentos se ha calculado las diferentes variables de entrada a partir de los datos experimentales obtenidos en cada ensayo, estos se han realizado mediante el promedio de los últimos valores, para de este modo reducir el error experimental al máximo. Los datos que se utilizaron a continuación para el análisis experimental en el programa estadístico Statgraphics se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Resumen de datos introducidos en el Statgraphics para el diseño de experimentos.

Presión (bar)	pH alimento	Jp (l/m²·h)	Conductividad (μS/cm)	pH permeado
2	6	46,887	1801,00	6,99
3	6	50,515	2131,00	7,15
4	6	59,799	1766,50	7,17
2	8	51,023	1677,50	8,21
3	8	62,543	1662,00	7,96
4	8	64,945	2032,00	8,10
2	10	40,114	1807,50	9,28
3	10	53,030	1875,50	9,41
4	10	66,262	1840,56	9,46

A continuación, mediante los datos obtenidos del ensayo de la extracción de fármacos de cada muestra extraída y tras analizar las mismas se obtiene la concentración de cada fármaco tanto en el alimento, permeado y rechazo de cada ensayo realizado. Con estas concentraciones se puede obtener el valor del índice rechazo de cada fármaco para cada una de las condiciones de operación que se han utilizado, como se muestra en la ecuación 2, dichos resultados se muestran en las tablas 9, 10 y 11.

Tabla 9: Índices de rechazo de cada fármaco en los ensayo de ultrafiltración para pH 6.

IR (%) de cada Fármacos	ΔP= 2 bar	ΔP= 3 bar	ΔP= 4 bar
Acetaminofén	10,15	15,80	34,58
Cafeína	9,01	17,28	32,58
Diazepán	3,54	9,86	15,50
Diclofenaco	5,43	10,95	13,64
Eritromicina	9,47	26,68	37,34
Ibuprofeno	20,29	33,58	53,00
Naproxeno	8,51	21,34	26,74
Sulfanetoxazol	1,13	12,23	21,91
Triclosan	16,74	29,41	39,43
Trimethoprima	4,75	8,95	9,07

Tabla 10: Índices de rechazo de cada fármaco en los ensayo de ultrafiltración para pH 8.

IR(%) de cada Fármacos	$\Delta P= 2 \text{ bar}$	$\Delta P= 3 \text{ bar}$	$\Delta P= 4 \text{ bar}$
Acetaminofén	11,83	19,91	44,14
Cafeína	11,20	29,02	37,65
Diazepán	4,87	23,32	27,35
Diclofenaco	13,52	14,04	25,27
Eritromicina	14,00	35,62	62,95
Ibuprofeno	23,70	35,67	57,38
Naproxeno	16,25	24,52	37,58
Sulfanetoxazol	4,78	23,44	42,33
Triclosan	37,10	45,42	52,80
Trimethoprima	12,23	17,41	25,69

Tabla 11: Índices de rechazo de cada fármaco en los ensayo de ultrafiltración para pH 10.

IR(%) de cada Fármacos	$\Delta P= 2 \text{ bar}$	$\Delta P= 3 \text{ bar}$	$\Delta P= 4 \text{ bar}$
Acetaminofén	14,00	25,99	59,77
Cafeína	16,14	44,53	49,83
Diazepán	4,74	23,42	31,94
Diclofenaco	18,43	29,28	38,20
Eritromicina	18,74	47,93	67,17
Ibuprofeno	30,95	37,24	62,09
Naproxeno	19,19	26,93	40,32
Sulfanetoxazol	19,29	28,36	65,54
Triclosan	38,03	49,21	60,38
Trimethoprima	16,94	24,53	32,79

Una vez obtenidos todos los datos anteriores se puede proceder a realizar el diseño de experimento, este se realizará mediante el programa estadístico Statgraphics. De este modo mediante el análisis del diseño de experimental, es decir la obtención del diagrama de Pareto, diagrama respuesta y grafico de interacción se podrá observar la influencia de cada uno de los factores experimentales (presión y pH) en las variables respuesta (índice de rechazo, densidad de flujo, pH de permeado y conductividad). A continuación, se muestran los gráficos a analizar (figuras de la 18 a la 26). Mediante el análisis individual de cada uno de los parámetros se podrá

extraer un análisis global, mediante el cual se puede concluir cuales serían las condiciones óptimas de trabajo en cada caso.

4.2 1.1 Estudio de la densidad de flujo en el permeado.

En primer lugar se ha realizado el analisis estadístico de la influencia de la presión y el pH en la densidad de flujo en el permeado. Este analisis se muestra en las figuras 18, 19 y 20.

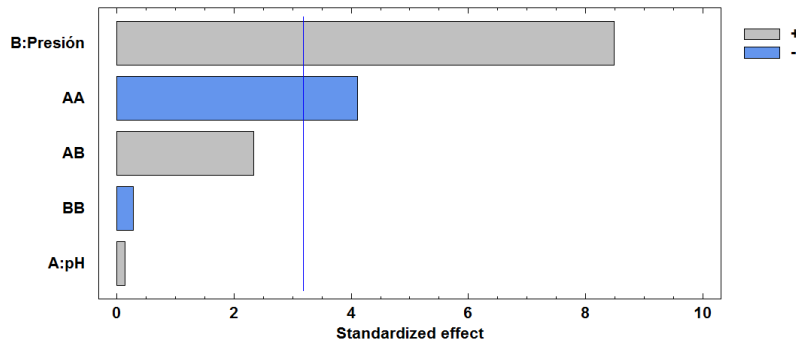


Figura 18: Diagrama de Pareto de la densidad de flujo de los ensayos de ultrafiltración.

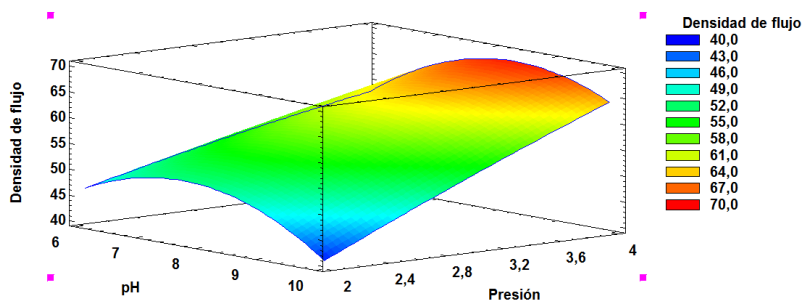


Figura 19: Diagrama respuesta de la densidad de flujo de los ensayos de ultrafiltración.

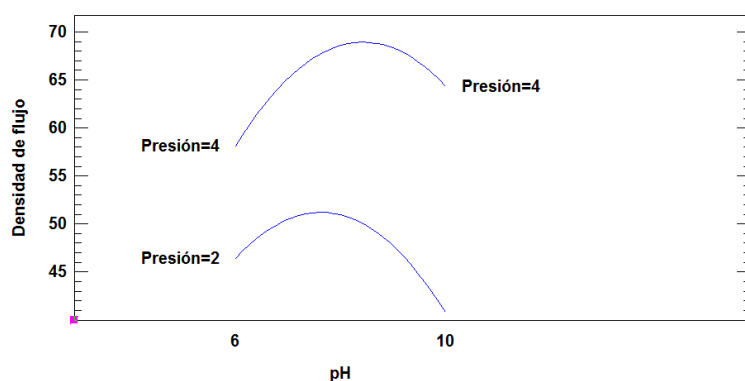


Figura 20: Gráfica interacción de la densidad de flujo de los ensayos de ultrafiltración.

En el diagrama de Pareto (figura 18) se puede observar que la presión y el pH² tienen una influencia estadística significativa en la densidad de flujo de permeado. Se puede observar que estos dos factores influyen de manera contraria en el valor de la densidad de flujo, es decir, la presión tiene un efecto positivo en el valor de la densidad de flujo, lo que significa que a una mayor presión el valor de la densidad de flujo aumentará. Por lo contrario, el pH² presenta un efecto negativo para la densidad de flujo, para que este aumente el pH² debe disminuir. También

cabe destacar que, aunque el pH^2 tiene una influencia estadística significativa en el parámetro principal de estudio el pH como variable individual no influye significativamente.

En el diagrama de respuesta (grafica 19) se puede confirmar lo que se ha analizado en el diagrama de Pareto, es decir, la mayor densidad de flujo se obtiene cuando se trabaja a una presión a una presión de 4 bar y en un pH entre 7 y 10.

Por último, en la gráfica de interacción se puede observar cómo evoluciona la densidad de flujo en las condiciones extremas de trabajo. Para las dos presiones de trabajo estudiadas la mayor densidad de flujo se consigue cuando la planta de ultrafiltración funciona a un pH intermedio, aproximadamente 8 y a la presión máxima estudiada.

4.2 1.2 Estudio del pH en el permeado

En las gráficas 21, 22 y 23 se muestran las representaciones necesarias para el análisis estadístico de cómo influye el pH y la presión en el valor del pH del permeado.

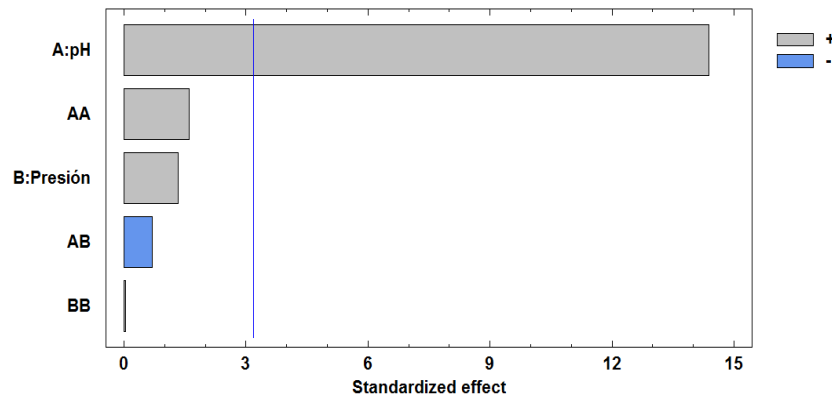


Figura 21: Diagrama de Pareto del pH del permeado de los ensayos de ultrafiltración.

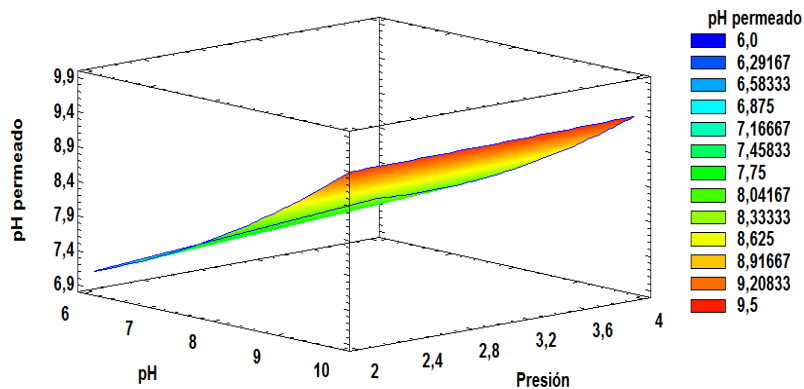


Figura 22: Diagrama respuesta del pH del permeado de los ensayos de ultrafiltración.

En primer lugar en el diagrama de Pareto se puede observar que el único parámetro experimental que es estadísticamente significativo para el pH del permeado es el valor de este en el alimento. Este hecho se puede contrastar con el gráfico posterior en el cual se puede observar claramente que la presión no es un factor influyente en el valor del pH de permeado y el mayor valor de este parámetro se obtendrá al pH de alimento máximo estudiado y cualquier

presión. En este caso no se ha representado la grafica de interseccion de los parametros puesto que esta era lineal y no se ha considerado que aportara información relevante para el analisis del diseño experimental.

4.2 1.3 Estudio de la conductividad en el permeado.

La conuctividad es otra variable respuesta de la cual debemos estudiar su comportamiento respecto a los factores experimentales. Su analisis experimental se muestra en las figuras 23, 24 y 25.

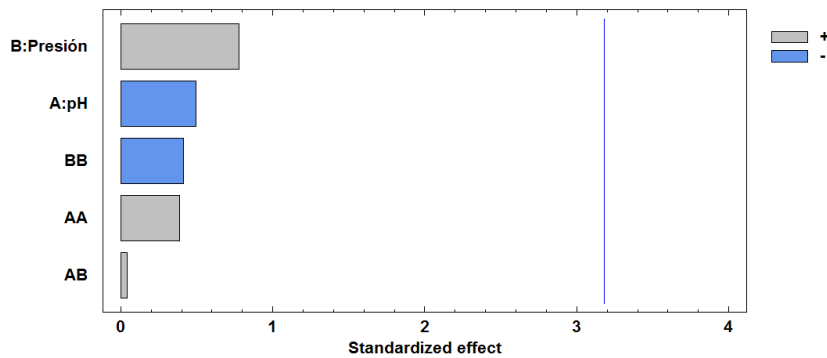


Figura 23:Diagrama de Pareto de la conductividad de los ensayos de ultrafiltración.

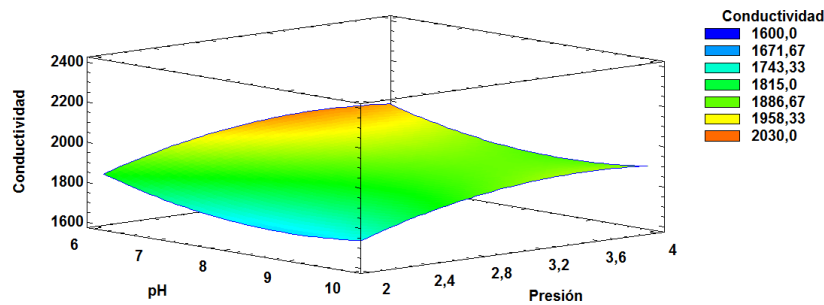


Figura 24:Diagrama respuesta de la conductividad de los ensayos de ultrafiltración.

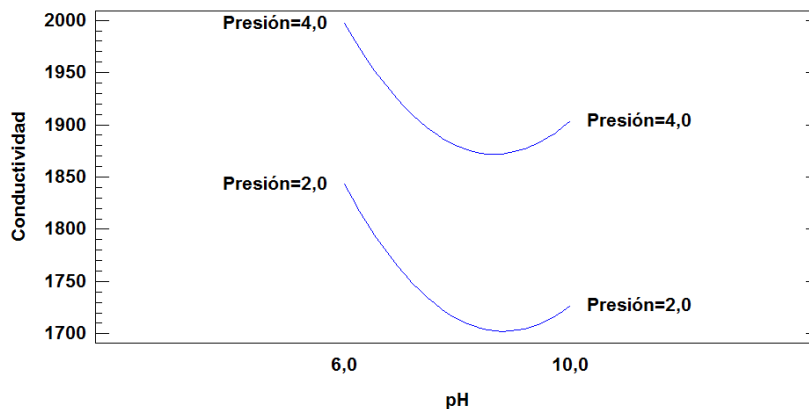


Figura 25: Gráfica interacción de la conductividad de los ensayos de ultrafiltración.

En el diagrama de Pareto se puede observar que ninguno de los parámetros de estudio es estadísticamente significativo sin embargo se puede destacar que la presión es factor que más afecta al valor de conductividad, pero al no ser ninguno estadísticamente significativo se

puede decir que no existe ninguna relación entre el valor de conductividad del permeado y los factores experimentales estudiado. este hecho se confirma también con el diagrama respuesta en el cual además se observa que el valor máximo de conductividad se obtiene cuando se trabaja a presiones altas y pH bajos.

Por ultimo en la gráfica de interacción se observa que el valor de conductividad es mayor cuando se trabaja a una presión mayor (4 bar) y en los dos casos la conductividad disminuye al aumentar el pH alcanzando su mínimo en un pH aproximado de 8, donde comienza otra vez a aumentar.

4.2 1.4 Estudio los índices de rechazo de cada farmaco en el permeado

- **Diagramas de pareto**

De la figura 26 a la 35 se muestran los diagramas de pareto obtenidos del analisis de los índices de rechazos utilizados para los ensayos de ultrafiltración. En este tipo de diagrama se puede extraer la información de que parametros experimentales son estadísticamente significativos para el parametro de estudio y de que manera influyen los mismo

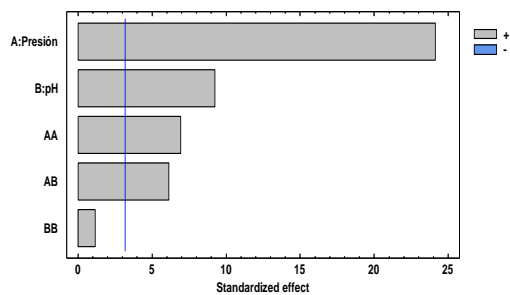


Figura 26: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del acetaminofén en los ensayos de UF.

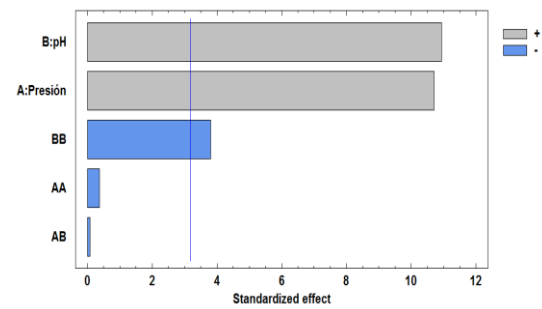


Figura 28: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Diclosano en los ensayos de UF.

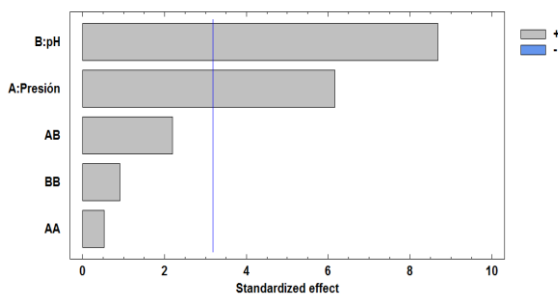


Figura 27: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del diclofenaco en los ensayos de UF

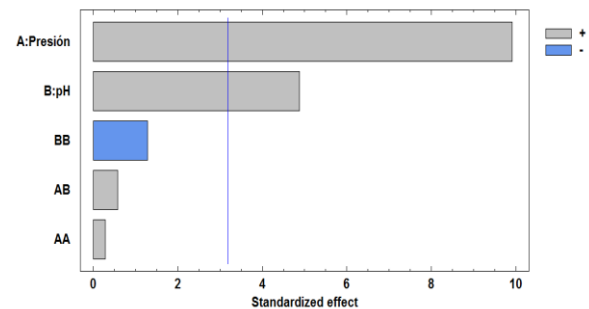


Figura 29: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Naproxeno en los ensayos de UF

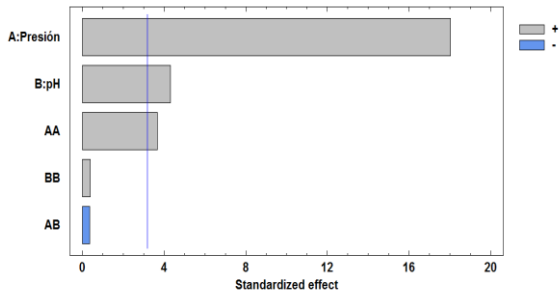


Figura 30: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Ibuprofeno en los ensayos de UF.

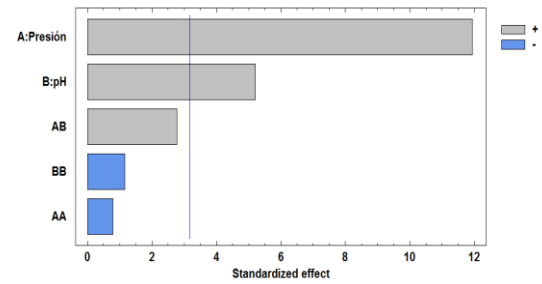


Figura 33: Diagrama de Pareto del índice de rechazo de la Eritromicina en los ensayos de UF.

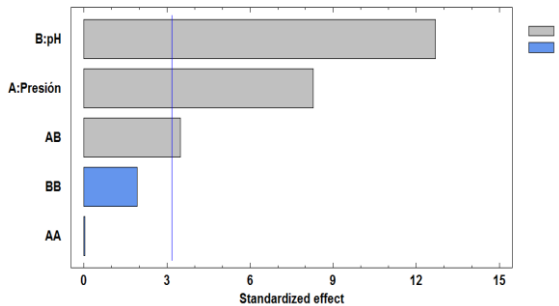


Figura 31: Diagrama de Pareto del índice de rechazo de la Trimetropima en los ensayos de UF.

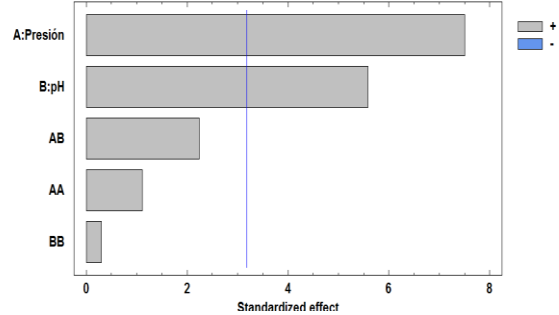


Figura 34: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Sulfamethozaxol en los ensayos de UF.

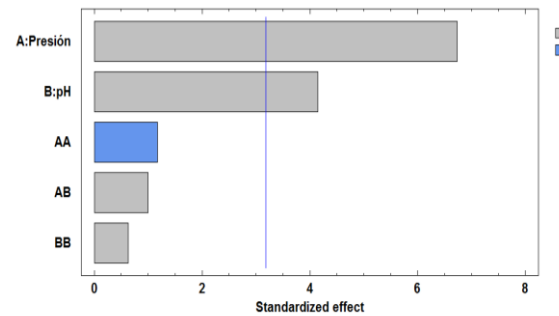


Figura 32: Diagrama de Pareto del índice de rechazo de la Cafeína en los ensayos de UF.

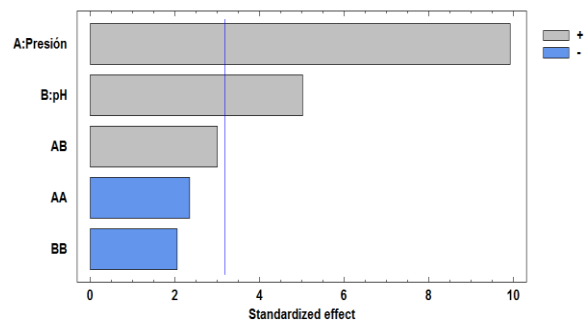


Figura 35: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Dizepán en los ensayos de UF.

Como se puede observar en el análisis mediante los diagramas de Pareto anteriores los parámetros estadísticos que se modifican durante los ensayos son estadísticamente significativos para todos los índices de rechazo de los fármacos estudiados. Además, estos influyen de manera positiva para todos los índices de rechazos, es decir al aumentar el valor de cualquiera de los dos factores estadísticos (presión o pH) también se produce un incremento en la eficacia de eliminación de los fármacos, siendo de este modo el índice de rechazo de cada fármaco creciente conforme aumentan los valores de los parámetros de operación.

Por otro lado, cabe destacar que, aunque como se ha comentado antes los parámetros experimentales son estadísticamente significativos para todos los índices de rechazos la relación entre estos solo es importante para algunos fármacos como el Acetaminofén (figura 26) o a la Trimetropima (figura 31), puesto que en estos casos cuando aumentan la presión y también lo hace el valor de pH se incrementa el índice de rechazo en los análisis de estos fármacos.

• **Diagramas respuesta.**

Mediante los diagramas de respuestas que se muestran de la figura 36 a la 45 se puede complementar la información extraída de los diagramas de Pareto anteriores puesto que mediante este se pueden obtener las condiciones de operación con las que se obtienen los mayores índices de rechazo de cada fármaco.

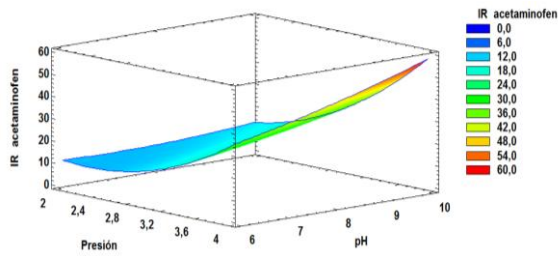


Figura 36: Diagrama respuesta del índice de rechazo del acetaminofén en los ensayos de UF.

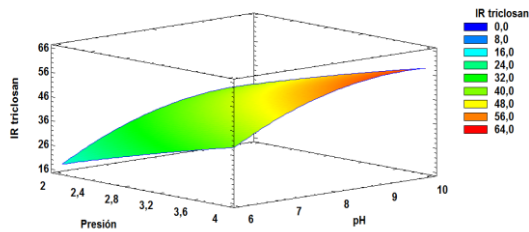


Figura 37: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Triclosan en los ensayos de UF.

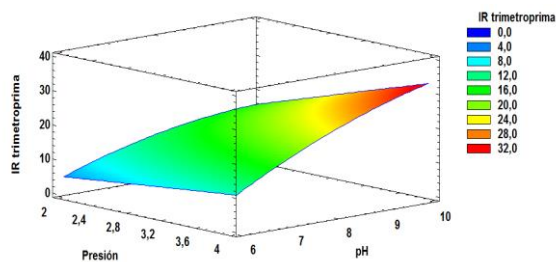


Figura 38: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Trimetoprima en los ensayos de UF.

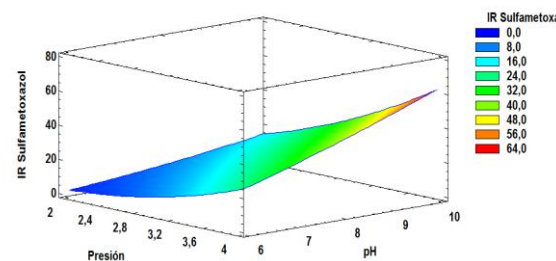


Figura 39: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Sulfametoxazol en los ensayos de UF.

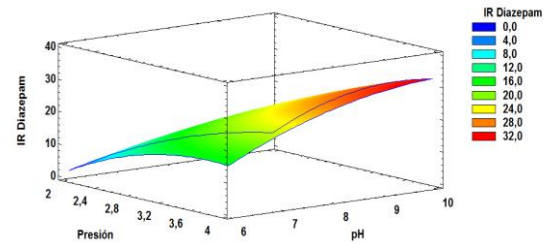


Figura 40: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Dizepán en los ensayos de UF.

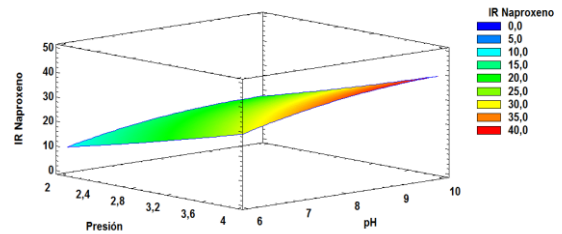


Figura 41: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Naproxeno en los ensayos de UF.

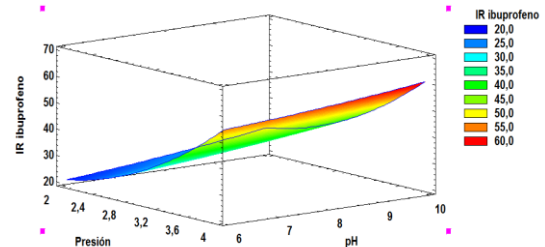


Figura 42: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Ibuprofeno en los ensayos de UF.

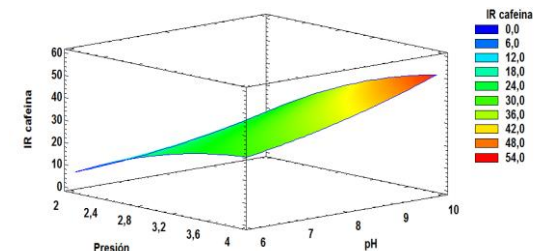


Figura 43: Diagrama respuesta del índice de rechazo de la Cafeína en los ensayos de UF.

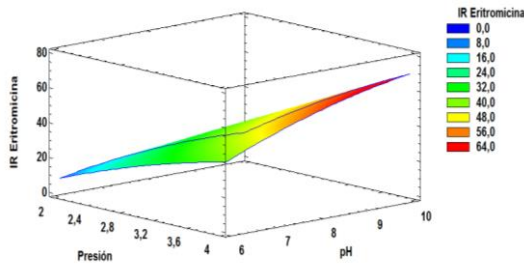


Figura 44: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Eritromicina en los ensayos de UF.

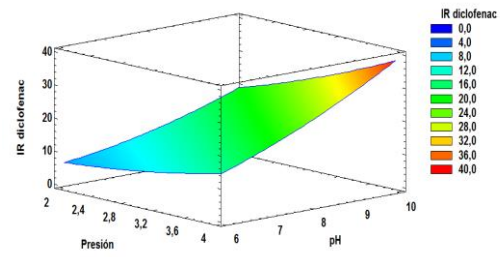


Figura 45: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Diclofenaco en los ensayos de UF

Se puede observar que las mejores condiciones de trabajo, dentro del rango estudiado, para obtener el mayor índice de rechazo posible de todos los fármacos son cuando se trabajan a valores de pH y presión elevados, en este caso pH 10 y presión 4 bar. Esto coincide con lo comentado para los diagramas de Pareto anteriores puesto que como se analizó en estos los dos parámetros experimentales de estudio afectan en el valor del índice de rechazo.

- **Coefficientes de regresión.**

Las ecuaciones que se muestran en la tabla 12 resumen la información que se ha podido extraer del análisis del ANOVA así como del diagrama de Pareto, puesto que si el coeficiente que acompaña a los parámetros experimentales es negativo se sabe que este influye de manera inversa en el índice de rechazo del fármaco en cuestión sin embargo, si este es positivo afecta favorablemente al índice de rechazo.

Tabla 12: Coeficientes de regresión de los índices de rechazo de los fármacos en nanofiltración.

Trimetoprima	$IR(\%) = -34,8856 - 5,615 \cdot \text{Presión} + 9,05375 \cdot \text{pH} - 0,0516667 \cdot \text{Presión}^2 + 1,44125 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,568 \cdot \text{pH}^2$
Diazepán	$IR(\%) = -81,35 + 20,2933 \cdot \text{Presión} + 11,605 \cdot \text{pH} - 4,21 \cdot \text{Presión}^2 + 1,905 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,920 \cdot \text{pH}^2$
Ibuprofeno	$IR(\%) = 27,3878 - 16,605 \cdot \text{Presión} + 0,10625 \cdot \text{pH} + 5,73833 \cdot \text{Presión}^2 - 0,19625 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,152 \cdot \text{pH}^2$
Diclofenaco	$IR(\%) = 30,8156 - 10,8883 \cdot \text{Presión} - 6,52417 \cdot \text{pH} + 0,991667 \cdot \text{Presión}^2 + 1,445 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,428 \cdot \text{pH}^2$
Naproxeno	$IR(\%) = -47,7011 + 4,205 \cdot \text{Presión} + 10,5133 \cdot \text{pH} + 0,501667 \cdot \text{Presión}^2 + 0,36253 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,569 \cdot \text{pH}^2$
Eritromicina	$IR(\%) = -69,6544 + 11,765 \cdot \text{Presión} + 10,0175 \cdot \text{pH} - 2,45833 \cdot \text{Presión}^2 + 3,065 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,907 \cdot \text{pH}^2$
Acetaminofén	$IR(\%) = 105,582 - 55,325 \cdot \text{Presión} - 10,42 \cdot \text{pH} + 8,51167 \cdot \text{Presión}^2 + 2,6675 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,355 \cdot \text{pH}^2$
Cafeína	$IR(\%) = -18,6811 + 29,0817 \cdot \text{Presión} - 8,57917 \cdot \text{pH} - 4,20833 \cdot \text{Presión}^2 + 1,265 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,568 \cdot \text{pH}^2$
Sulfametoxazol	$IR(\%) = 52,7056 - 34,96 \cdot \text{Presión} - 7,96458 \cdot \text{pH} + 4,48667 \cdot \text{Presión}^2 + 3,18375 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,307 \cdot \text{pH}^2$
Triclosan	$IR(\%) = -132,483 + 14,0633 \cdot \text{Presión} + 30,2575 \cdot \text{pH} - 0,6 \cdot \text{Presión}^2 - 0,0425 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 1,56 \cdot \text{pH}^2$

- **Análisis global de los ensayos de ultrafiltración.**

Tras el análisis exhaustivo realizado para los índices de rechazo de los fármacos utilizados en los ensayos de ultrafiltración se ha obtenido que las mejores condiciones, y por tanto las que serán utilizadas para el diseño industrial de la instalación, son cuando la planta opera a pH 10 y presión de 4 bar. Mediante estas condiciones se conseguirá aumentar al máximo el índice de rechazo de todos los fármacos a la salida de la planta de ultrafiltración y de este modo a la entrada de nanofiltración la concentración de estos se habrá reducido significativamente en comparación con la que existía a la salida de la planta depuradora de aguas residuales.

Analizando además el resto de variable de estrada a estudiar se puede concluir en primer lugar que para la densidad de flujo las condiciones seleccionadas son las mejores puesto que como se ha comentado en su análisis anterior el mayor valor de este parámetro se obtenía a las condiciones máximas de trabajo estudiadas. Por otro lado, para el pH de permeado solo era influyente el pH del alimento y este era favorable cuando era 10 por lo que también sería unas condiciones óptimas para este parámetro. Por último, la conductividad sería el único parámetro que no estaría optimizado para obtener el máximo puesto que este se obtiene a pH 6 y presión de 4 bar, sin embargo, este no es extremadamente importante para la finalidad buscada mediante la instalación.

4.2.2 Planta piloto de nanofiltración.

Una vez finalizado el diseño de experimentos de la planta piloto de ultrafiltración se procede a el análisis experimental del diseño experimental de los ensayos de nanofiltración. En la tabla 13 se muestran las variables respuesta y los factores experimentales que se deben estudiar. Los datos de dicha tabla se han extraído de los datos experimentales recogidos en el laboratorio durante los ensayos de nanofiltración a distintas condiciones de trabajo. Como se puede observar en la tabla resumen de los datos necesarios para el diseño de experimentos los niveles a estudiar de los dos factores experimentales no coinciden, por lo que se realizara un diseño experimental multifactorial, con 2 niveles para el parámetro de la presión y 3 niveles para el pH del alimento.

Tabla 13: Resumen de datos introducidos en el Statgraphics para el diseño de experimentos.

Presión (bar)	pH alimento	Jp (l/m²·h)	Conductividad (μS/cm)	pH permeado
5	6	55,560	663,0	8,35
5	7	53,993	696,5	8,37
5	8	50,236	560,5	8,76
10	6	100,041	375	6,96
10	7	90,513	290	8,65
10	8	82,433	302	8,85

A continuación, se han calculado los índices de rechazo de cada fármaco, por medio de las concentraciones de estos obtenidas mediante el ensayo de extracción de fármacos de cada muestra (ecuación 2), obteniendo de este modo otra variable respuesta a estudiar su comportamiento.

Tabla 14: Índices de rechazo de cada fármaco en los ensayos de nanofiltración a presión 5 bar

Índices de rechazo(%)	pH=6	pH=7	pH=8
Acetaminofén	78,34	79,12	83,94
Cafeína	53,89	55,84	56,91
Diazepán	91,72	94,73	97,83
Diclofenaco	63,18	74,59	88,33
Eritromicina	99,00	99,24	99,71
Ibuprofeno	84,18	91,59	95,55
Naproxeno	95,37	98,33	98,76
Sulfanetoxazol	93,92	95,13	95,22
Triclosan	91,20	85,45	93,53
Trimethoprima	98,28	94,43	96,83

Tabla 15: Índices de rechazo de los ensayos de nanofiltración a presión 10 bar

Índices de rechazo(%)	pH=6	pH=7	pH=8
Acetaminofén	93,70	95,76	99,51
Cafeína	79,32	80,05	84,66
Diazepán	97,73	98,17	98,70
Diclofenaco	86,69	88,51	93,99
Eritromicina	99,78	99,82	99,89
Ibuprofeno	99,10	99,68	99,80
Naproxeno	99,10	99,17	99,44
Sulfanetoxazol	95,00	96,32	97,00
Triclosan	90,45	91,20	94,52
Trimetroprima	97,66	98,28	99,33

Con los datos de las tablas 13, 14 Y 15 se ha realizado el análisis del diseño experimental multifactorial y se ha estudiado como influyen el pH de alimentación y la presión de trabajo en la densidad de flujo, el pH de permeado, la conductividad y los índices de rechazo de cada fármaco. Dicho análisis experimental se muestra en las gráficas siguientes.

4.2 2.1 Estudio de la densidad de flujo en el permeado.

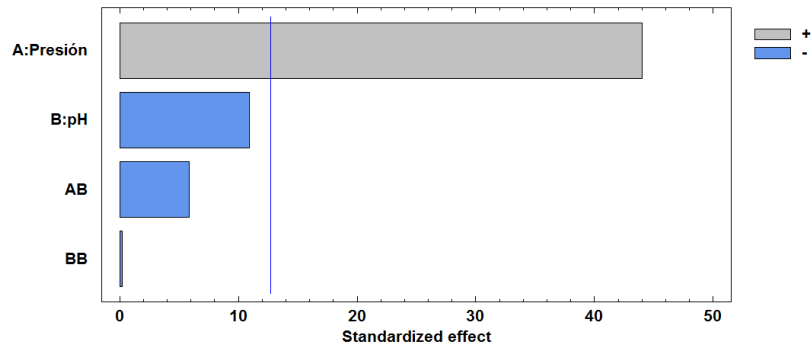


Figura 46: Diagrama de Pareto de la densidad de flujo de los ensayos de nanofiltración.

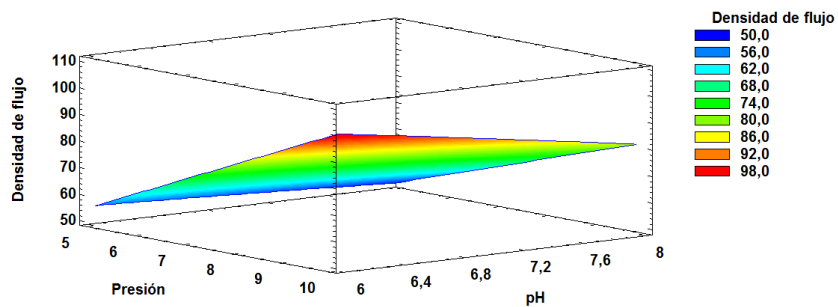


Figura 47: Diagrama respuesta de la densidad de flujo de los ensayos de nanofiltración.

En primer lugar, en el diagrama de Pareto se puede observar que el único factor experimental estadísticamente significativo en el valor de la densidad de flujo es la presión de trabajo de la planta de nanofiltración. Además, se sabe que la presión influye en este factor de manera positiva, es decir, la densidad de flujo aumenta a medida que lo hace también la presión de trabajo. A continuación, en la figura 47 se puede concluir que la densidad de flujo máxima se alcanzaría cuando se trabaja a un pH bajo y a una presión alta. No se ha representado la gráfica de interacción puesto que la relación entre los parámetros era directamente proporcional.

4.2 2.2 Estudio del pH en el permeado.

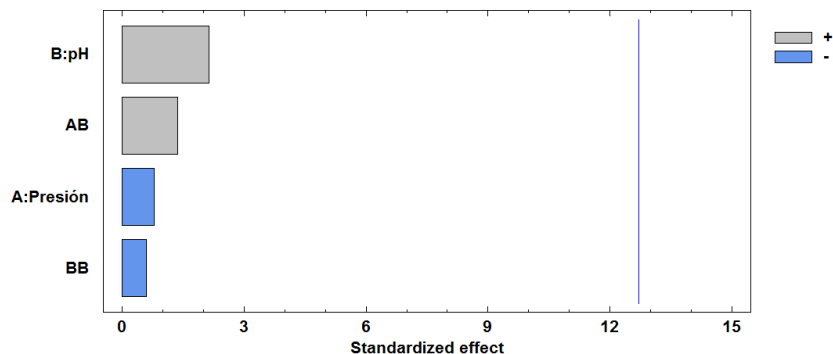


Figura 48: Diagrama de Pareto del pH del permeado de los ensayos de nanofiltración.

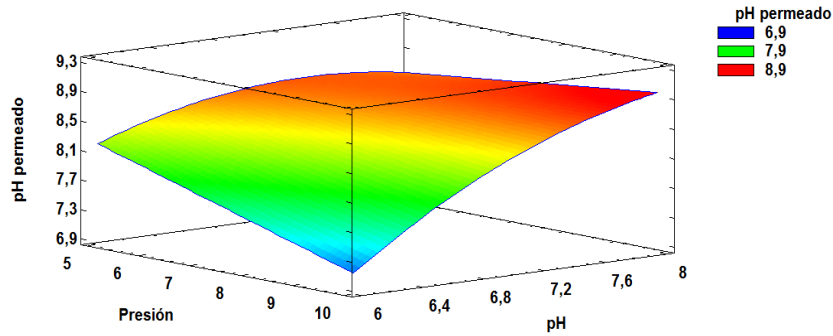


Figura 49: Diagrama respuesta del pH del permeado de los ensayos de nanofiltración.

Como se puede observar en el diagrama de Pareto, ningún parámetro experimental estudiado es estadísticamente significativo para el valor del pH del permeado, a diferencia de lo que pasaba en los ensayos de ultrafiltración, en los cuales este valor dependía en gran medida del pH del alimento. Sin embargo, mediante el diagrama de respuesta (figura 49) se observa que el mayor pH de permeado se obtiene cuando se trabaja a una presión y un pH de alimento elevado. De nuevo no se ha representado la gráfica de interacción porque las relaciones eran directamente proporcionales.

4.2.2.3 Estudio de la conductividad en el permeado.

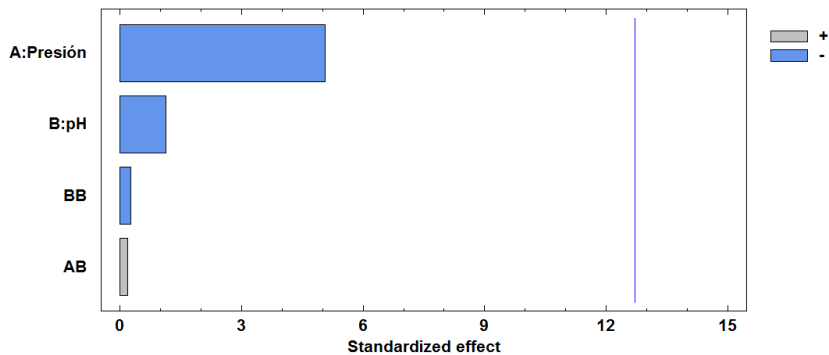


Figura 50: Diagrama de Pareto de la conductividad de los ensayos de ultrafiltración.

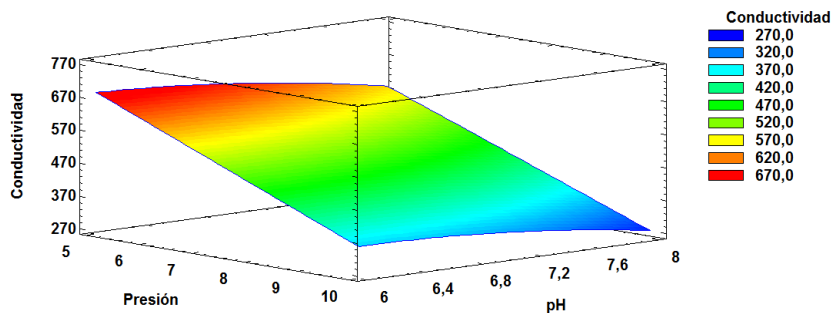


Figura 51: Diagrama respuesta de la conductividad de los ensayos de ultrafiltración.

En el diagrama de Pareto se puede observar que la conductividad es independiente de cualquier factor experimental estudiado, ninguno de estos influye significativamente en su valor, sin embargo, mediante el diagrama de respuesta (figura 51) se observa que el mayor valor de conductividad se obtiene cuando se trabaja a presiones y pH bajo. En la figura 50 se muestra que los dos parámetros

experimentales influyen de manera positiva, es decir, a mayor pH y presión menos será el valor de conductividad.

4.2 2.4 Estudio los índices de rechazo de cada farmaco en el permeado.

- **Diagramas de pareto**

Mediante el analisis del diagrama de Pareto se puede observar el comportamiento del parametro de estudio ante cambios en las variables experimentales ademas de conocer cuales de ellos serán estadisticamente significativos para cada indice de rechazo de los diferentes farmacos.

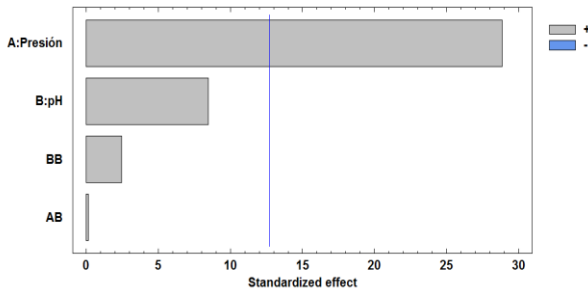


Figura 52: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Acetaminofén en los ensayos de nanofiltración.

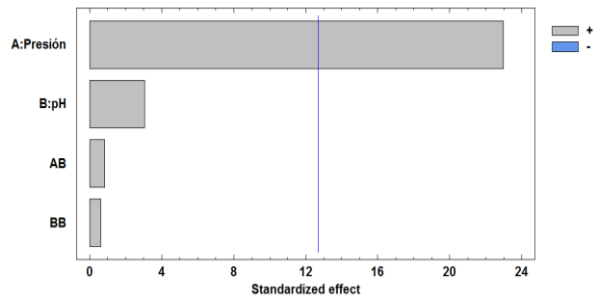


Figura 55:Diagrama de Pareto del índice der rechazo de la Cafeína en los ensayos de nanofiltración.

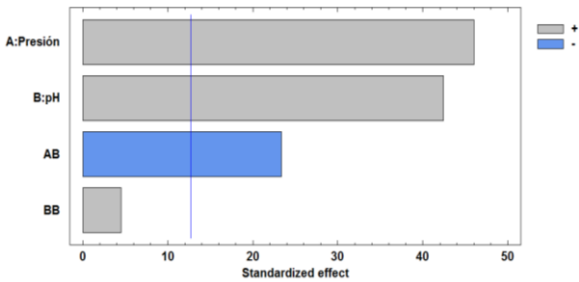


Figura 53:Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Diclofenaco en los ensayos de nanofiltración.

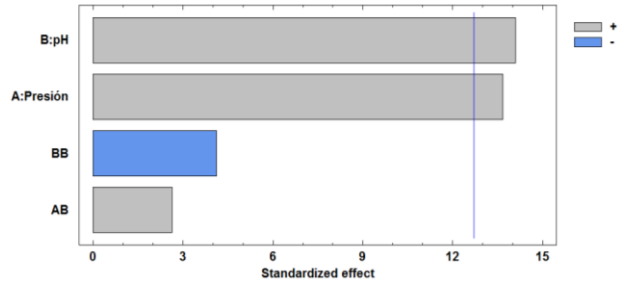


Figura 56: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Sulfametoxazol en los ensayos de nanofiltración.

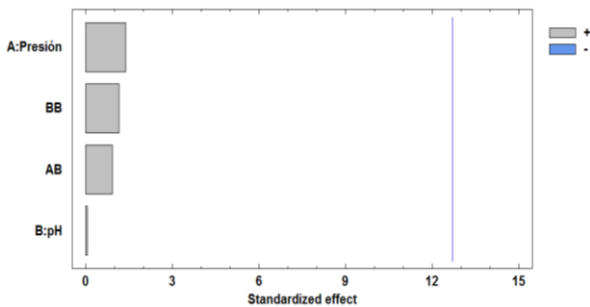


Figura 54:Diagrama de Pareto del índice de rechazo del en Trimethoprimsa los ensayos de nanofiltración.

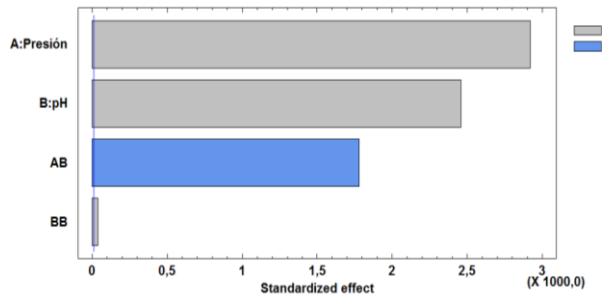


Figura 57: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Diazepán en los ensayos de nanofiltración.

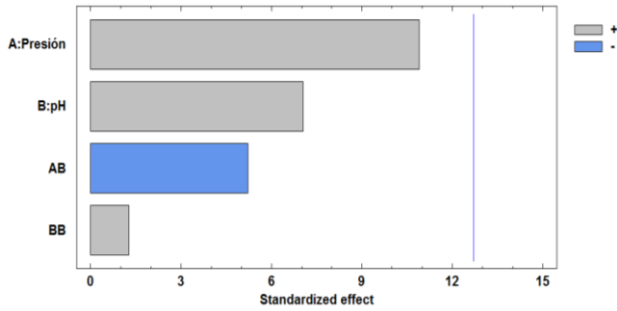


Figura 58:Diagrama de Pareto del índice de rechazo de la Eritromicina en los ensayos de nanofiltración.

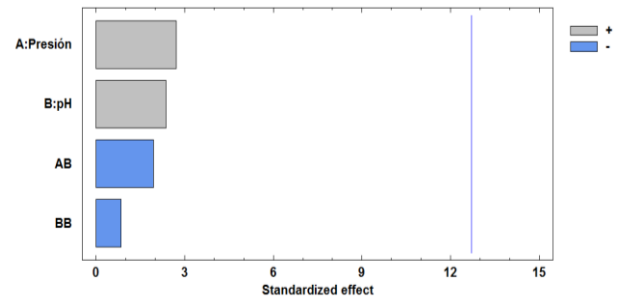


Figura 60: Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Naproxeno en los ensayos de nanofiltración.

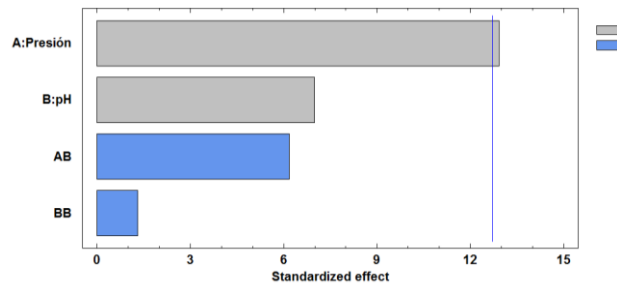


Figura 59:Diagrama de Pareto del índice de rechazo del Ibuprofeno en los ensayos de nanofiltración.

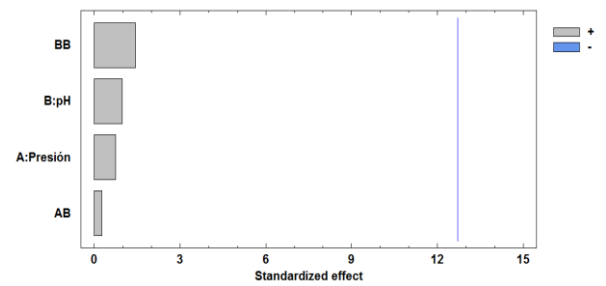


Figura 61: Diagrama de Pareto del índice de rechazo de Triclosan en los ensayos de nanofiltración.

Como se puede observar en los diagramas de Pareto de los índices de rechazo de los fármacos utilizados en los ensayos, algunos se comportan de manera similar ante cambios en los parámetros experimentales. Por ejemplo, para los índices de rechazo de la Eritromicina (figura 58), Naproxeno (figura 60), el Triclosan (figura 61) y la Trimetroprima (figura 54) la variación en los factores experimentales afecta de manera positiva en el valor del parámetro de estudio, sin embargo, estos no son estadísticamente significativos. Por otro lado, para la Cafeína, el Ibuprofeno y el Acetaminofén, la presión les afecta de manera positiva y es importante tenerlo en cuenta puesto que a diferencia del pH este si es estadísticamente significativo. Para el caso del Sulfamethozaxol se observa que además de la presión el pH también es estadísticamente significativo en el valor del índice de rechazo de este fármaco además los dos parámetros afectan de manera positiva, es decir, al aumentar el pH o la presión también lo hacen el índice de rechazo del Sulfametoxazol (figura 56). Por último, para el índice de rechazo del Diclofenaco (figura 53) y el Diazepán (figura 57) se observa que dos parámetros experimentales son estadísticamente significativos y además también lo es la relación entre ellos. Los dos parámetros afectan de manera positiva siendo la presión el que presenta una mayor importancia.

- **Diagramas respuesta**

Mediante el análisis del diagrama respuesta se puede conocer cuáles van a ser las mejores condiciones de operación, dentro del rango estudiado de presión y pH, concluyendo de este modo mediante un análisis global con que condiciones de trabajo se obtienen mayores índices de rechazo.

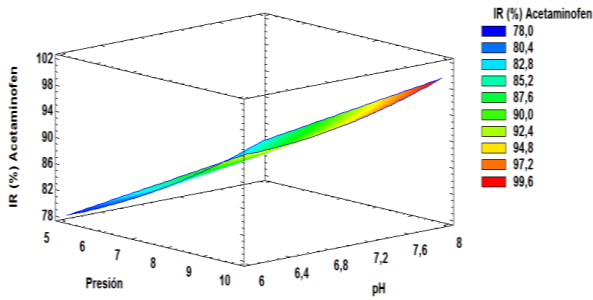


Figura 62: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Acetaminofén en los ensayos de nanofiltración.

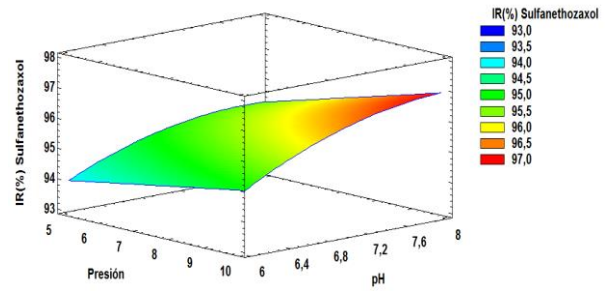


Figura 66: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Sulfametoxazol en los ensayos de nanofiltración.

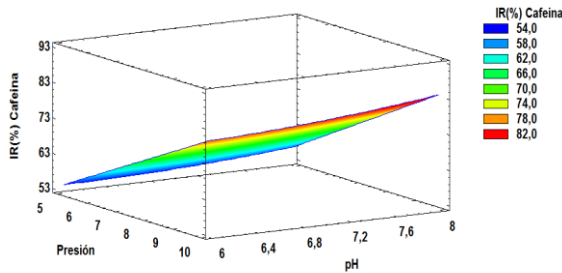


Figura 63: Diagrama respuesta del índice de rechazo de la Cafeína en los ensayos de nanofiltración.

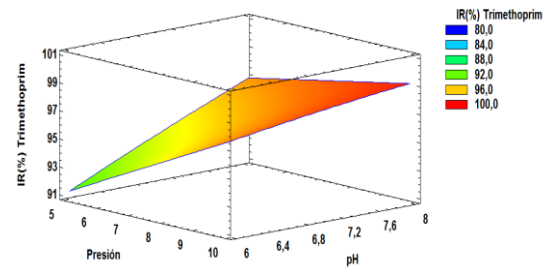


Figura 67: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Trimetroprima en los ensayos de nanofiltración.

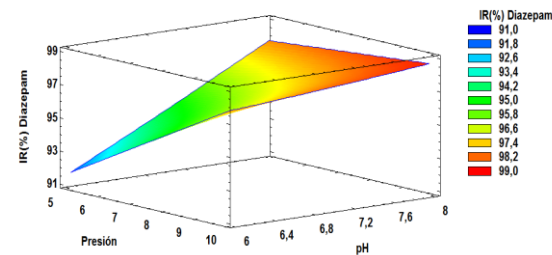


Figura 64: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Diazepán en los ensayos de nanofiltración.

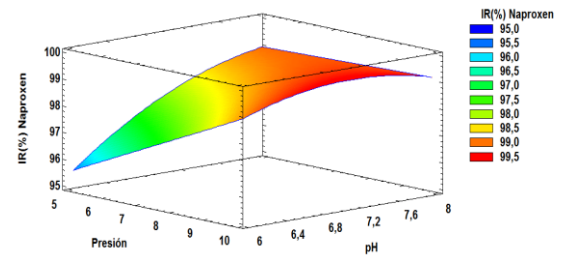


Figura 68: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Naproxeno los ensayos de nanofiltración.

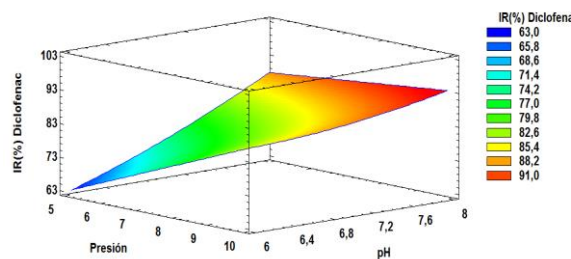


Figura 65: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Diclofenac en los ensayos de nanofiltración.

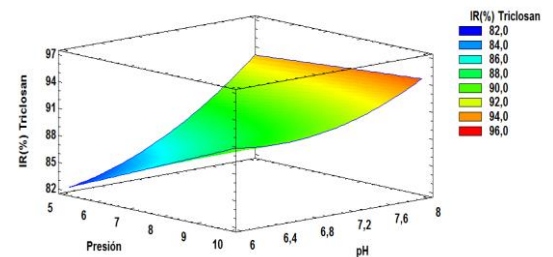


Figura 69: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Triclosan en los ensayos de nanofiltración.

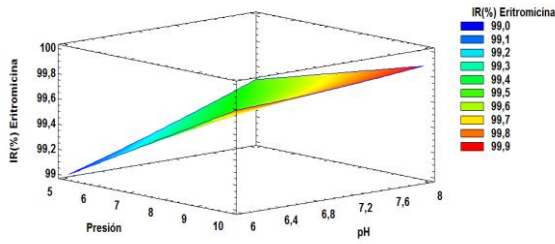


Figura 70: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Eritromicina en los ensayos de nanofiltración.

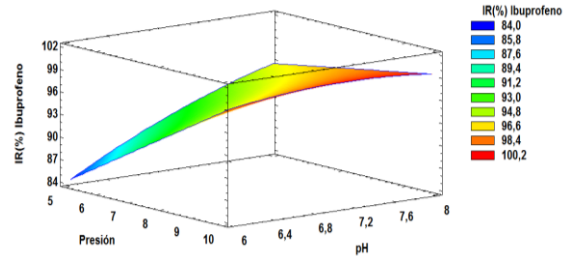


Figura 71: Diagrama respuesta del índice de rechazo del Ibuprofeno en los ensayos de nanofiltración

Como se puede observar en los diagramas respuesta anteriores de los índices de rechazo tras el tratamiento de nanofiltración todos los fármacos obtienen na mayor reducción de la concentración cuando se trabaja a condiciones elevadas es decir presiones y pH elevados y estos descienden conforme disminuyen. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente a raíz de los diagramas de Pareto algunos índices de rechazo no se ven afectados por el pH por lo se obtienen altos índices de rechazos en todo el rango de operación esto se muestra por ejemplo para el caso del Trimetropima (figura 67), el Naproxeno (figura 68) o el Ibuprofeno (figura 71).

- **Coefficientes de regresión.**

A continuación, en la tabla 16 se muestra, como en el caso de los ensayos de ultrafiltración, los coeficientes de regresión de cada uno de los índices der rechazo de los fármacos estudiados, mediante estas ecuaciones se engloba la información que aporta tanto el análisis de la ANOVA como los diagramas comentados anteriormente.

Tabla 16: Coeficientes de regresión de los índices de rechazo de los fármacos en nanofiltración.

Trimetropima	$IR(\%) = 51,871 + 3,61469 \cdot \text{Presión} + 6,09931 \cdot \text{pH} - 0,394449 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,094 \cdot \text{pH}^2$
Diazepán	$IR(\%) = 54,250 + 4,287 \cdot \text{Presión} + 4,95163 \cdot \text{pH} - 0,514118 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,048 \cdot \text{pH}^2$
Ibuprofeno	$IR(\%) = -42,923 + 9,28845 \cdot \text{Presión} + 24,6747 \cdot \text{pH} - 1,06727 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,975 \cdot \text{pH}^2$
Diclofenaco	$IR(\%) = -16,9514 + 15,3683 \cdot \text{Presión} + 0,48844 \cdot \text{pH} - 1,78518 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 1,50078 \cdot \text{pH}^2$
Naproxeno	$IR(\%) = 45,091 + 2,48226 \cdot \text{Presión} + 11,3636 \cdot \text{pH} - 0,304687 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,582 \cdot \text{pH}^2$
Eritromicina	$IR(\%) = 97,3049 + 0,524285 \cdot \text{Presión} - 0,239322 \cdot \text{pH} - 0,0602248 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,0638978 \cdot \text{pH}^2$
Acetaminofen	$IR(\%) = 115,008 + 3,02739 \cdot \text{Presión} - 17,3693 \cdot \text{pH} + 0,0204991 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 1,433 \cdot \text{pH}^2$
Cafeína	$IR(\%) = 63,4939 + 3,53565 \cdot \text{Presión} - 10,1329 \cdot \text{pH} + 0,231906 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 0,748775 \cdot \text{pH}^2$
Sulfamethozaxol	$IR(\%) = 70,2816 - 0,175703 \cdot \text{Presión} + 6,33075 \cdot \text{pH} + 0,0632136 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} - 0,426 \cdot \text{pH}^2$
Triclosano	$IR(\%) = 111,118 + 5,89703 \cdot \text{Presión} - 17,6709 \cdot \text{pH} - 0,702006 \cdot \text{Presión} \cdot \text{pH} + 1,90885 \cdot \text{pH}^2$

- **Análisis global de los ensayos de nanofiltración.**

Una vez terminado el análisis del diseño experimental de los ensayos realizados en la planta piloto de nanofiltración se procede a un análisis global de los resultados obtenidos, para obtener las mejores condiciones de trabajo, para la eliminación de cada fármaco, entre las condiciones seleccionada para la realización de los ensayos.

Tabla 17:Resumen condiciones óptimas de eliminación de cada fármaco.

Fármaco	pH	Presión (bar)
Acetaminofén	8	10
Cafeína	8	10
Diazepán	8	10
Diclofenaco	8	10
Eritromicina	8	10
Ibuprofeno	Todos	10
Naproxeno	Todos	10
Suffanetoxazol	8	10
Triclosan	8	10
Trimethoprima	8	10

Como se puede observar en la tabla 17 el mayor índice de rechazo para todos los fármacos estudiados se obtendría con unas condiciones de trabajo de pH 8 y presión 10 bar es decir la mayor presión y pH de trabajo. Al trabajar con el mayor pH el gasto que de los reactivos ácidos y básicos para el ajuste del agua residual inicial ser muy inferior que si se trabajase a pH 6 puesto que el agua residual tiende a tener un pH básico, por lo que siempre se va a encontrar más cerca de estas condiciones.

Por otro lado, al analizar el resto de variables de entrada estudiadas se puede decir en primer lugar que la densidad de flujo a las condiciones seleccionadas no sería la más alto posible que se puede obtener, puesto que este valor se obtiene a pH 6 y presión de 10 bar, no obstante, con las condiciones seleccionadas no se obtiene un bajo valor de este parámetro. A continuación, al analizar las condiciones óptimas para el pH se observa que el valor más elevado de este se obtiene para las condiciones de trabajo seleccionadas para la mejor eliminación de los fármacos, por lo que estas también serían las condiciones más correctas para este parámetro. Por último cuando el análisis se centra en el estudio de la conductividad se observa que el peor valor de este parámetro se obtiene cuando se trabaja a pH 8 y presión máxima por lo que las condiciones seleccionadas serían las menos indicadas sin embargo cuando si se observa el diagrama de Pareto se puede observar que ningún factor experimental es estadísticamente significativo para la conductividad por lo que no es un factor prioritario para la selección de las condiciones óptimas de trabajo, puesto que el principal objetivo de cada ensayo es la máxima eliminación de cada fármaco.

5. Diseño industrial

Para el diseño industrial de la planta, que se ubicaría a la salida de la EDAR para mejorar la calidad del agua, se realizará en base al proceso combinado y las características de trabajo seleccionadas en el análisis experimental anterior mediante las cuales se obtenía la mayor reducción de la concentración de fármacos de las condiciones estudiadas.

5.1 Dimensionamiento de la instalación de UF

Se sabe que la instalación de tratamiento a diseñar consiste en un proceso combinado de ultrafiltración y nanofiltración a la salida de la planta para 1000 HE/día, con lo que para dimensionar dicha instalación en primer lugar se debe conocer el agua que necesita esta población con este valor se tendrá el valor del caudal de alimento de la membrana de ultrafiltración.

$$1000\text{HE} * \frac{150\frac{\text{L}}{\text{d}}}{1\text{ HE}} * \frac{1\text{d}}{24\text{ h}} = 6250\frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Suponiendo un rendimiento del proceso de ultrafiltración del 60% y sabiendo el caudal de entrada calculado mediante la ecuación 7 se puede hallar el caudal de permeado de la instalación industrial a dimensionar mediante la ecuación 8.



$$Q_{\text{permeado instalación}} = 0,6 * 6250\frac{\text{L}}{\text{h}} = 3750\frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Mediante el caudal de permeado calculado en la ecuación 9 y la densidad de flujo obtenida en el permeado para el ensayo de pH 10 y presión 4 bar en la planta piloto de ultrafiltración mediante la membrana de 15 kDa haciéndose valer de la ecuación 9 se puede hallar el área total de la instalación.

$$A_{\text{total instalación}} = \frac{Q_{\text{permeado instalación}}}{J_{\text{permeado en la planta}}} = \frac{3750\frac{\text{L}}{\text{h}}}{66,26\frac{\text{L}}{\text{m}^2\cdot\text{h}}} = 56,59\text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 9}$$

Como la instalación de tratamiento diseñada trata un caudal superior a el caudal utilizado en los ensayos experimentales (2500 l/h). con el fin de obtener un mayor rendimiento y reducir el coste económico de la instalación industrial se utilizará una membrana de mayor tamaño y número de canales. En la tabla 18 se muestran las características de las dos membranas utilizadas.

Tabla 18: Membranas de ultrafiltración utilizadas para el dimensionamiento de la instalación

	Corte transversal	Nº canales	Diámetro hidráulico (mm/canal)	Área(m²)
Membrana laboratorio		8	6	0,2
Membrana instalación industrial		23	3,5	0,35

Se ha decidido seleccionar la membrana de 23 canales (sunflower) puesto que presenta una ventaja importante frente a la que existe con un número canales superiores, el inconveniente de esta frente a la seleccionada es que al tener un número de canales tan elevado sufren un gran ensuciamiento durante el proceso, el cual se puede reducir aumentando el diámetro hidráulico y reduciendo el número de canales como se ha hecho en este caso. Es decir, mediante esta membrana se tendría que instalar un mayor número de membranas sin embargo a largo plazo el coste económico y la vida útil de estas sería más elevadas además de obtener un rendimiento mayor.

Sabiendo el área total de la instalación y el área de la membrana a instalar se puede obtener el número de membranas que serán necesarias (ecuación 10):

$$n^{\circ} \text{ membranas UF} = \frac{A_{\text{total instalación}}}{A_{\text{membrana instalación}}} = \frac{56,59 \text{ m}^2}{0,35 \text{ m}^2} = 161,7 \text{ membranas} \quad \text{Ecuación 10}$$

Con lo que para la instalación se necesitaran 162 membranas de ultrafiltración de 15 kDa y las características que se muestran en la tabla 17. Estas membranas según el manual del fabricante de las mismas se pueden organizar en carters de hasta 99 membranas con lo que se ha decidido instalar estas membranas en 3 carters de 55 membranas cada uno, puesto que necesitas asegurarte de exista el mínimo de membranas cálculo para que se cumplan los requisitos de demanda. Con todo ello se sabe que la nueva área de la instalación, para el numero de membranas calculado es la que se muestra en la ecuación 11.

$$\text{Nueva área de la instalación} = 162 \text{ membranas} * 0,35 \text{ m}^2 = 56,7 \text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 11}$$

Por ultimo como se ha rediseñado los parámetros de la instalación se debe obtener la nueva densidad de flujo y caudal de permeado de la instalación con estos parámetros, así como la eficacia de esta. En las ecuaciones 12,13 y 14 se observa los calculo procedentes para obtener estos valores.

$$J_{\text{permeado final UF}} = J_{\text{permeado ensayosUF}} * \text{membranas UF utilizadas}$$

$$J_{\text{permeado final UF}} = 66,26 * (3 * 55) = 10932,9 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$Q_{\text{permeado final UF}} = J_{\text{permeado final UF}} * A_{\text{membrana UF instalación}}$$

$$Q_{\text{permeado final UF}} = 10932,9 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} * 0,35 \text{ m}^2 = 3826,515 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\text{Nuevo rendimiento UF} = \frac{Q_{\text{permeado final UF}}}{Q_{\text{alimento}}} = \frac{3826,515 \frac{\text{L}}{\text{h}}}{6250 \frac{\text{L}}{\text{h}}} = 0,6122 \quad \text{Ecuación 14}$$

Con los anteriores cálculos se ha hallado que con el nuevo diseño de la instalación y seleccionando una nueva membrana para esta se ha conseguido aumentar el rendimiento hasta un 61,22%.

5.2 Dimensionamiento de la instalación de NF

A la salida del módulo de ultrafiltración se debe instalar uno de nanofiltración para aumentar el índice de rechazo de los fármacos utilizados. Al igual que en el caso anterior para dimensionar esta parte del tratamiento se realizan los mismos cálculos que en el caso anterior, sin embargo, la entrada para la membrana de nanofiltración es el permeado que se obtiene de la membrana de ultrafiltración anterior. Esta se ha diseñado con unas condiciones de operación de pH 8 y presión 10 bar.

$$Q_{\text{permeado instalación NF}} = 0,6 * Q_{\text{permeado final UF}}$$

$$Q_{\text{permeado instalación NF}} = 0,6 * 3826,515 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 2295,909 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$A_{\text{total instalación NF}} = \frac{Q_{\text{permeado instalación NF}}}{J_{\text{permeado en la planta NF}}} = \frac{2295,909 \frac{\text{L}}{\text{h}}}{82,4326 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}} = 27,85 \text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 16}$$

En la tabla 19 se muestran las características de las membranas utilizadas para el caso de nanofiltración.

Tabla 19:Características de las membranas de nanofiltración utilizadas.

	Tipo	Área(m ²)
Membrana laboratorio	NF270-2540	2,6
Membrana industrial	NF270-4040	7,6

$$n^{\circ} \text{ membranas NF} = \frac{A_{\text{total instalación NF}}}{A_{\text{membrana instalación NF}}} = \frac{27,85 \text{ m}^2}{7,6 \text{ m}^2} = 3,66 \quad \text{Ecuación 17}$$

$$J_{\text{permeado final NF}} = J_{\text{permeado ensayos NF}} * \text{membranas NF utilizadas} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$J_{\text{permeado final NF}} = 82,4326 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} * 4 = 329,73 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

$$Q_{\text{permeado final NF}} = J_{\text{permeado final NF}} * A_{\text{membrana UF instalación NF}} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$Q_{\text{permeado final NF}} = 329,73 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} * 7,6 \text{ m}^2 = 2505,951 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

Como se indica en la ecuación 17 se deben instalar aproximadamente 4 membranas, por ello se calcula la nueva área de la instalación.

$$\text{Área nueva final} = 4 * 7,6 \text{ m}^2 = 30,4 \text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\text{Nuevo rendimiento NF} = \frac{Q_{\text{permeado final NF}}}{Q_{\text{permeado final UF}}} = \frac{2505,951 \frac{\text{L}}{\text{h}}}{3826,515 \frac{\text{L}}{\text{h}}} = 0,6549 \quad \text{Ecuación 21}$$

Igual que en el caso de ultrafiltración con el nuevo diseño y ajustando las membranas se ha conseguido aumentar el rendimiento de la instalación hasta 65,49%.

Por último, se debe obtener el diámetro de las tuberías a instalar en la planta de tratamiento diseñada. Para obtener este valor en primer lugar se calculará la velocidad transversal de la membrana tubular mediante la ecuación 23. De esta ecuación se sabe que el número de canales de la membrana utilizada en la planta piloto es de 8 y que en caudal de entra de esta eran 2500 L/h, por último, el valor del área transversal que se introduce para calcular la velocidad se muestra en la ecuación 22. Además, se sabe que el valor de la velocidad transversal se mantiene por lo que sería la misma para la planta que en la instalación diseñada.

$$\text{Área transversal de la planta} = \pi * \frac{DH^2}{4} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\text{Área transversal de la planta} = \pi * \frac{0,002^2}{4} = 2,827 * 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$\text{velocidad transversal por canal} = \frac{\frac{Q_{\text{ent}}}{\text{n}^\circ \text{ canales}}}{\text{area transversal de la planta}} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$\text{velocidad transversal por canal} = \frac{\frac{2,5 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{8 \text{ canales}}}{2,827 * 10^{-5} \text{ m}^2} = 11052,40076 \text{ m/h} = 3,0717 \text{ m/s}$$

Mediante la velocidad obtenidas con la ecuación 23 se puede hallar el área de la tubería despejando este parámetro de la ecuación 24, una vez se ha obtenido este valor, mediante la ecuación 25 se puede obtener el diámetro de la misma.

$$V_{\text{tubería}} = \frac{Q_{\text{tubería}}}{A_{\text{tubería}}} \quad \text{Ecuación 24}$$

$$A_{\text{tubería}} = \frac{6,25 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}}{3,0717 \text{ m/s}} = 5,652 * 10^{-4}$$

$$A_{\text{tubería}} = \pi * r^2 = \pi * \frac{D^2}{4} \quad \text{Ecuación 25}$$

$$D = \sqrt{\frac{A_{\text{tubería}} * 4}{\pi}} = 0,0268 \text{ m} = 26,8 \text{ mm}$$

Se ha obtenido mediante las ecuaciones anteriores un diámetro nominal de 0,0268 metros (26,8 mm) para el dimensionamiento de la instalación, por lo que se seleccionaran para el diseño y el ajuste del presupuesto de la instalación el diámetro comercial más cercano para este caso sería de 32 mm. Para las tuberías que conectan los tanques de ajuste de pH con la alimentación se colocara el diámetro nominal más reducido encontrado en este caso 6 mm, puesto que esta no necesitara un gran caudal.

5.3 Circuito Ultrafiltración.

En la primera parte del diagrama de flujo se encuentra la planta de ultrafiltración, la cual consta de dos tanques de alimentación en los cuales se introduce el agua a tratar de la salida de la planta depuradora. Se ha configurado dos circuitos en paralelo para evitar paradas de la planta por fallos, obstrucción o limpieza de uno de ellos, de este modo, aunque suceda algún imprevisto la planta puede continuar suministrando agua en continuo. En estos tanques se realiza el ajuste del pH del agua al valor deseado depositando hidróxido sódico o ácido clorhídrico en el mismo. Además, estos tanques también tienen un control de temperatura continuo mediante un intercambiador de calor y su contenido permanece homogenizado gracias a los agitadores.

A la salida de cada tanque se encuentran otros dos circuitos en paralelo donde cada uno consta de un filtro para eliminar las partículas que contiene el agua para de este modo proteger la bomba que se encuentra a continuación a la salida de la bomba existe una válvula de alivio por si se produce una sobrepresión tras esta. Una vez llegado a este punto se coloca otro filtro para detener cualquier tipo de desperfecto que se haya podido generar en la bomba, como desprendimientos de goma por el paso del tiempo y proteger así la membrana. Para esta instalación se han diseñado 3 carters en paralelo de 55 membranas en cada uno. antes de la entrada al módulo de membranas se coloca un caudalímetro y un manómetro para controlar el caudal y la presión del alimento. Por último, el permeado que se obtiene en las membranas de ultrafiltración se lleva a un tanque de homogenización a la entrada de la planta de nanofiltración y el rechazo se recircula de nuevo al tanque de alimento para de este modo evitar la mayor cantidad de residuos posibles a la salida de la planta de ultrafiltración.

5.4 Circuito de nanofiltración.

Una vez finalizado el proceso de ultrafiltración, una parte de la concentración de fármacos iniciales se ha conseguido retener en el rechazo. Sin embargo, para conseguir un mayor rendimiento del proceso global se introduce una planta de nanofiltración. Inicialmente se homogeniza el permeado extraído en la planta de ultrafiltración ajustando las distintas condiciones en este tanque como el pH, puesto que para obtener la mayor eficacia en esta planta se trabaja a condiciones distintas a las anterior. Al igual que en el caso anterior el pH del tanque se ajusta por medio de un ácido como el clorhídrico y una base como el hidróxido sódico.

Este tanque como en el caso anterior también se mantiene homogenizado mediante un agitador y posee indicadores de nivel para que siempre tenga un nivel correcto y evitar problemas de desbordamientos o entrada de aire por falta de nivel.

A la salida del tanque se sigue un proceso similar al caso anterior en la planta de ultrafiltración, es decir, el agua para pasa por un filtro inicial para proteger la bomba de impulsión que también dispondrá de una válvula de seguridad para utilizarla en caso que sea necesario un alivio de presión, a continuación de esta se encuentra otro filtro para proteger la membrana, antes de la entrada de esta se encuentra un caudalímetro y manómetro con el fin de medir y poder ajustar el caudal y la presión del alimento. A la salida de la membrana la corriente de permeado pasa un control de calidad, para asegurarse que la concentración de fármacos que esta lleva es viable para poder verterla a cauce y ser consumida por la población. Por último, el rechazo de nuevo se recircula para que vuelva a realizar el proceso y reducir al máximo el número de partículas.

Todas las dimensiones y volúmenes de los tanques y equipos instalados se encuentran descritas en el presupuesto.

5.5 Circuito de limpieza

Otro de los circuitos importantes en el diagrama de flujo de las plantas industriales es el sistema de limpieza para cada una de las plantas. Normalmente este proceso está compuesto por cinco etapas. Inicialmente se realiza un enjuague con agua a continuación se realiza la permeabilidad de la membrana si esta coincide con la inicial se finaliza la limpieza si no es así se continua con una limpieza mediante un reactivo básico, con el fin de eliminar la materia orgánica que ha dejado el agua en la planta a su paso a continuación se realiza un lavado con agua y se vuelve a realizar la permeabilidad. Si de nuevo la permeabilidad no coincide con la inicial significa que la limpieza no ha terminado y se debe realizar un lavado de la planta con un reactivo ácido con el objetivo de eliminar los restos de la base anterior y este se enjuaga con agua para completar la limpieza de la planta.

Sabiendo el seguimiento que se sigue habitualmente en una planta industrial de este estilo, mediante el manual de los diferentes fabricantes de las membranas utilizadas se ha obtenido los reactivos recomendados para cada una de estas. Para el caso de las membranas de ultrafiltración de la empresa TAMI la limpieza se realiza mediante hidróxido sódico (NaOH) como base del tratamiento y ácido nítrico (HNO₃) como compuesto ácido utilizado en la limpieza. Por otra parte, la limpieza de la membrana de nanofiltración, del fabricante DOW, se realiza mediante hidróxido sódico como base y a diferencia del caso anterior en la planta de nanofiltración se utiliza Na₄EDETA como reactivo ácido del proceso.

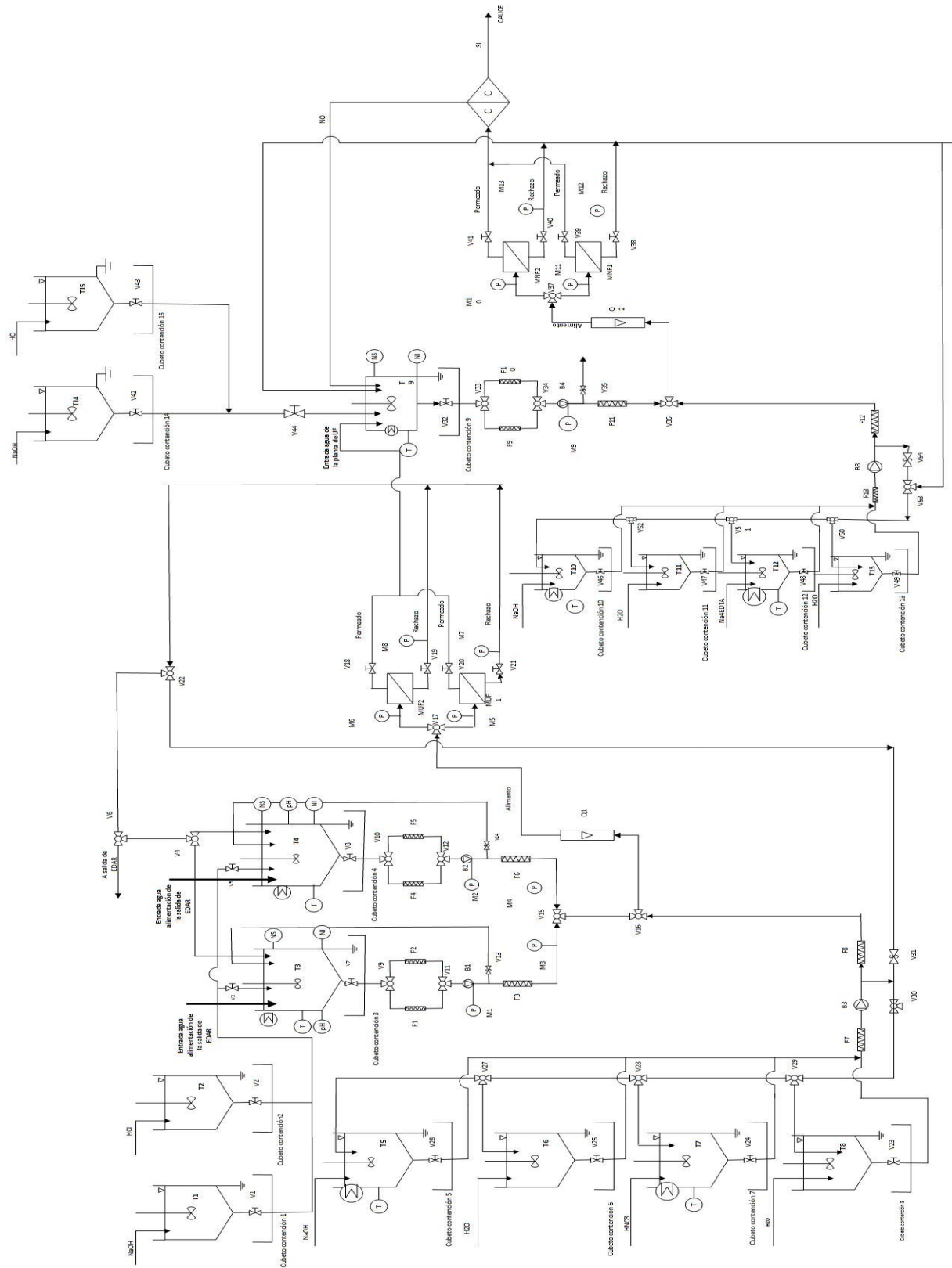
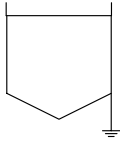
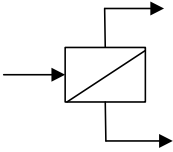






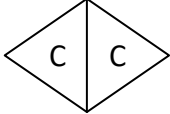


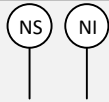



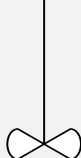


Figura 72: Diagrama de flujo de la instalación industrial del proceso combinado.

5.6 Leyenda del diagrama de flujo de la planta industrial.

Tanque con toma de tierra		Módulo de membrana	
Tanque de homogenización con toma de tierra		Intercambiador de calor	
Filtro		Manómetro	
Bomba		Termómetro	
Control de calidad		Caudalímetro	
Válvula de paso		Indicadores de nivel	
Válvula de alivio o seguridad		Cubeto de contención	
Válvula de obturación		Agitador de hélice	

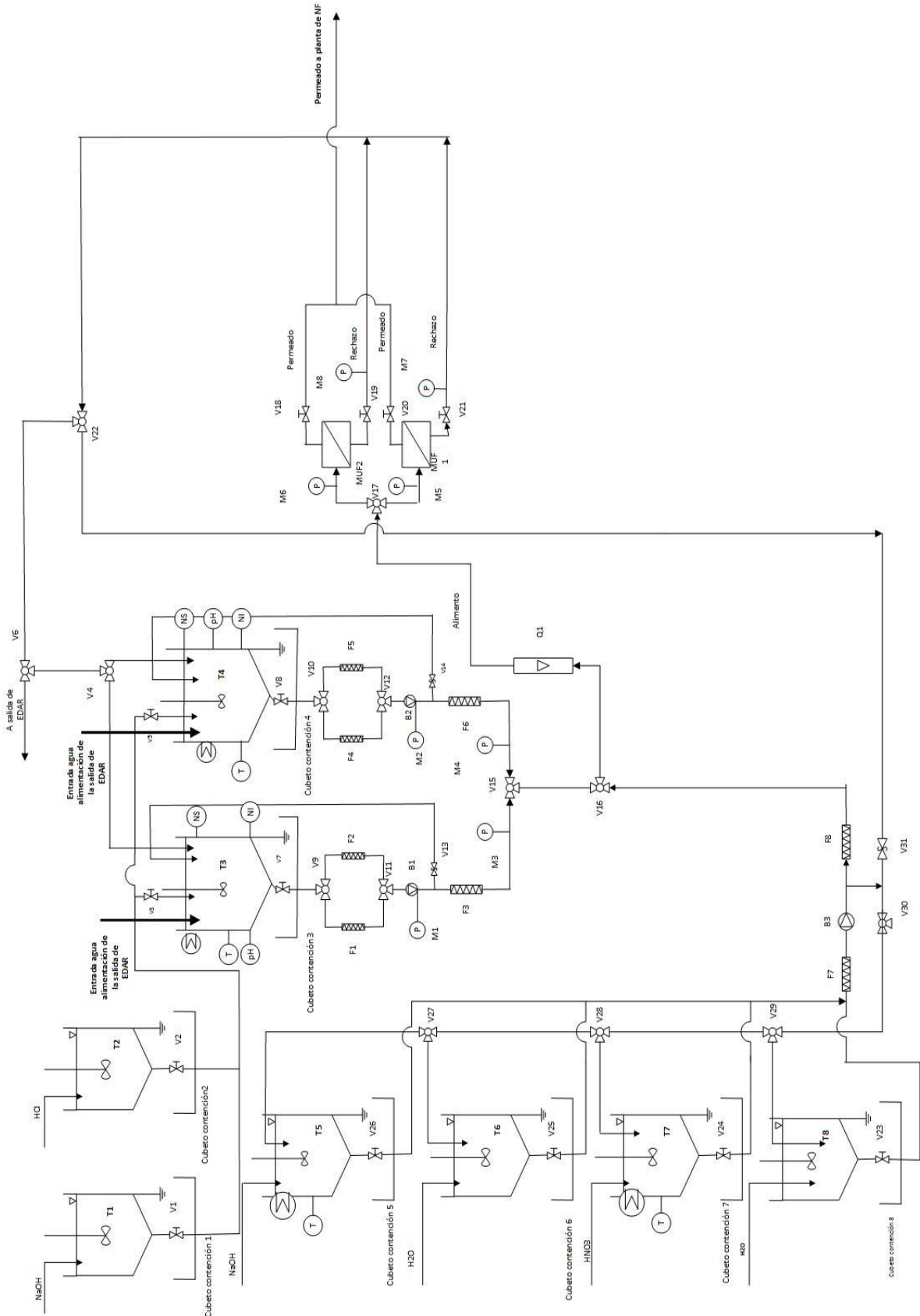


Figura 73: Diagrama de flujo del tratamiento de ultrafiltración en la instalación industrial.

Diseño de una instalación de membranas sintéticas para la eliminación/concentración de contaminantes emergentes procedentes de una EDAR de 1000 habitantes/día.

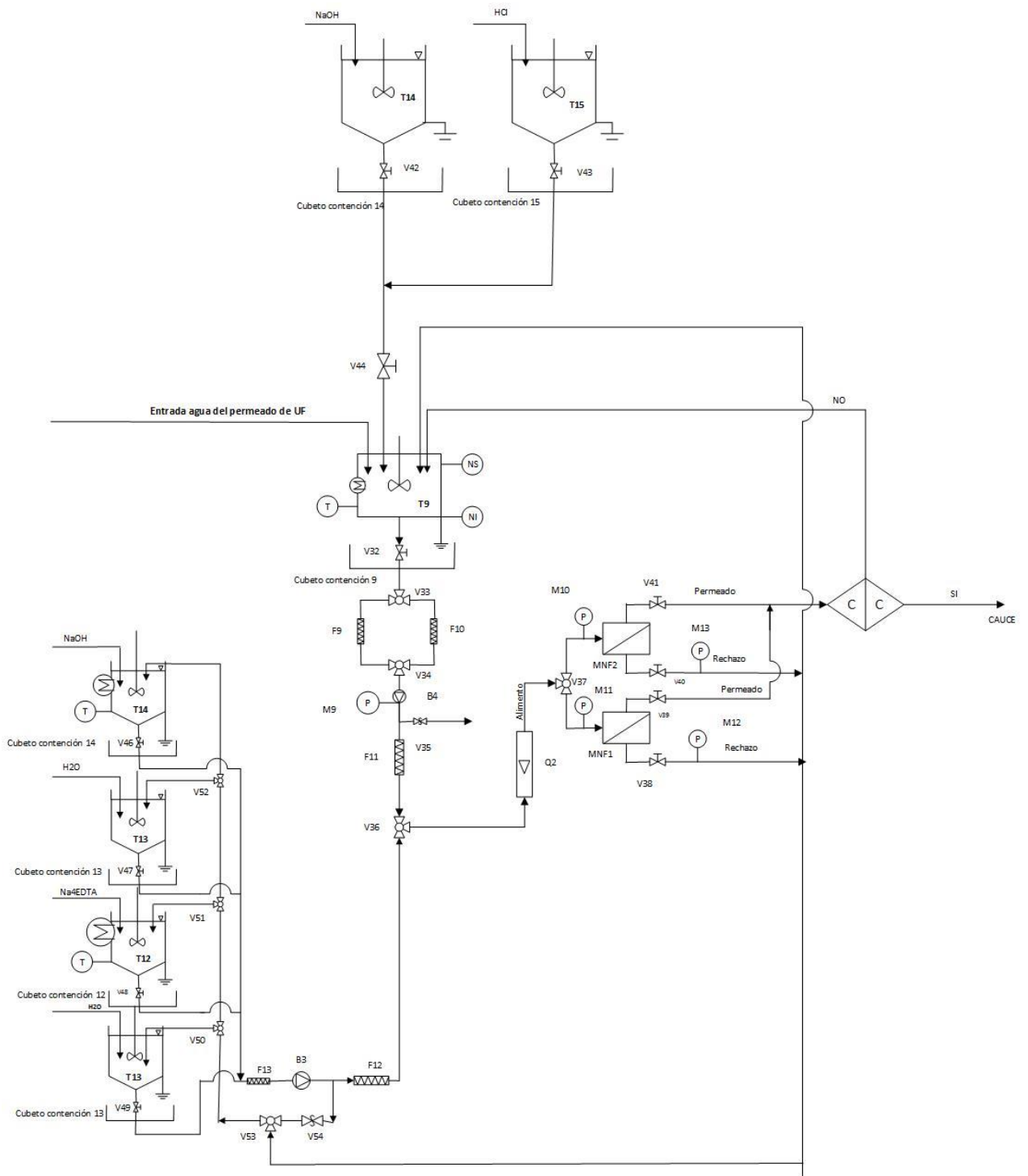


Figura 74: Diagrama de flujo del tratamiento de nanofiltración en la instalación industrial.

6. Conclusiones.

Finalmente, tras la realización del presente Trabajo Fin de Grado se pueden resaltar varias conclusiones. Las cuales se han podido extraer tras la ejecución de ensayos experimentales, mediante plantas pilotos de ultrafiltración y nanofiltración y el posterior análisis de los resultados obtenidos de estas.

Inicialmente se estudió el proceso de ultrafiltración, sin embargo, para favorecer el tratamiento de eliminación de los fármacos presentes en el agua residual de la salida de una planta depuradora de 1000 habitantes equivalentes, se colocó a la salida del permeado de ultrafiltración un proceso de nanofiltración mediante el cual se lograba aumentar el rendimiento de la instalación global, obteniendo de este modo el alcance del éxito respecto al objetivo propuesto inicialmente.

Una vez seleccionado el proceso combinado de dos tipos de filtración por membranas se seleccionaron las condiciones óptimas de operación de cada una de las plantas, para de este modo favorecer al máximo la reducción de la concentración de los fármacos de estudio. Con todo este análisis de datos se llevó a cabo el dimensionamiento y diseño de una instalación industrial partiendo del caudal de alimento de esta, el cual coincidió con la salida de la depuradora de estudio. Por último, se presupuestó el proyecto propuesto, para de este modo conocer la inversión necesaria para llevarlo a cabo.

Con todo ello se concluye que se han alcanzado los objetivos técnicos que se proponían para la instalación, sin embargo, el presupuesto puede resultar excesivo para tratar un caudal tan pequeño como el planteado. Por ello, como opinión personal se propone instalar este tipo de plantas en aguas que contengan una mayor concentración de medicamentos, como pueden ser las aguas residuales de los hospitales. De este modo esta agua llegaría a las depuradas con una concentración muy reducida de fármacos y por tanto una aportación de estos inferior a la actual. Justificando así la inversión inicial necesaria para instalar la planta de tratamiento.

Además del aspecto técnico que se buscaba también se han alcanzado los objetivos académicos, obteniendo una mayor capacidad crítica a la hora de analizar los resultados, autonomía de trabajo y búsqueda de información, además del manejo de programas informáticos con todo ellos se ha logrado afianzar muchos de los conocimientos y competencias transversales adquiridos durante el estudio de Grado en Ingeniería Química.

7. Bibliografía.

Andrea Vona, Francesco di Martino, Jorge Garcia-Ivars, Yolanda Picó, José-Antonio Mendoza-Roca, Maria-Isabel Iborra-Clar ,(2015). "Comparison of different removal techniques for selected Pharmaceuticals". Journal of water process engineering.

Bes Piá, M. A. (2003). "Realización de aguas residuales en la industria textil aplicando conjuntamente tratamiento físico-químico y procesos de membranas". Universidad Politécnica de Valencia.

C.M.Villanueva, M. Kogevinas, J.O.Grimalt,(2001). "Chlorination of drinking water in Spain and bladder cancer". Institut Municipal d'Investigació Mèdica (IMIM).

Carmelo Fernández Pardo, (2004) "Agua y desarrollo humano". Revista de Humanidades.

Cortacans Torre, Hernández Lehmann, Castillo González, Montes Carmona, Hernández Muñoz, (2006). "Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación"

D. Mourato, Ph.D.(2000). "microfiltración y nanofiltración en el área de agua potable".ZENON Environmental Inc.Burlington, Ontario, Canadá.

Damiá Barceló,(2014). "Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos". Instituto Catalán de Investigación del Agua.

Garcia Ivars, J. (2015). "Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración debajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación". Universidad Politécnica de Valencia.

García-Gómez C., Gortáres-Moroyoqui P. y Drogui P, (2011) "Emerging contaminants: effects and removal treatments". Revista quimicaviva.

González Cruz, M. C. Sánchez Romero, M.Á., Gómez-SEnent Martínez, E. (2015). PROYECTOS. Introducción al proyecto y documentos del proyecto (1st ed.). Valencia: Editorial Universitaat Politécnica de Valencia.

Heather E. Wray, Robert C. Andrews, Pierre R. Bérubé,(2014). "Surface shear stress and retention of emerging contaminants during ultrafiltration for drinking water treatment". Separation and purification technology.

J. Arboleda Valencia, (1992). "Eficiencia de la desinfección con cloro".Teoría y práctica de la purificación del agua.

J. Marchese, C. Almandoz, M. Amaral, I. palacio, J. I. Calvo, P. Pradanos y A. Hernández, (2000). "Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración". Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio artículos.

Liming Zhao, Wenshui Xia, (2009). "Stainless steel membrane UF coupled with NF process for the recovery of sodium hydroxide from alkaline wastewater in chitin processing". Elsevier.

M^a Teresa Diez González, Cristina de la Macorra García, (2014). "Utilización de membranas como tratamientos terciarios para regeneración de aguas residuales: membranas cerámicas". Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente.

Marcel Mulder, (2000). "Basic principles of membrane technology Second Edition". Journal of Membrane Science (4th ed., Vol.72)

Martín Tanco, (2008). Aplicación del Diseño de Experimentos (DoE) para la mejora de proceso. TECNUN, Universidad de Navarra, San Sebastián, España.

Mendoza roca, J.A., Montañés i Sanjuán, M.T., Palomares i Gimeno, A.E. (1998). Ciencia i Tecnologia del Medi Ambient. (Servei de publicacions UPV,Ed) (1st ed.). Valencia: Univèrsitat Politècnica de València.

Mira Petrovi, Susana Gonzalez, Damià Barceló (2004). "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking wáter". Department of Environmental Chemistry Barcelona.

Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez, (2012). "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos".

Ralf Wolters, Barbara Wendler, Burkhard Schmidt, Andreas Holdinghausen, Harald Prade, (2008). "Rinsing water recovery in the steel industry a combined UF/NF treatment". Elsevier.

Richard W.Baker(2004). "Membrane technology and applications".

Sílvia Bofill-Mas, Pilar Clemente-Casares, Néstor Albiñana-Giménez, Carlos Maluquer de Motes Porta, Ayalkibet Hundesa Gonfa y Rosina Girones Llop, (2005). "Efectos sobre la salud de la contaminación de agua y alimentos por virus emergentes humano". Departamento de Microbiología. Facultad de Biología. Universidad de Barcelona.

Sotto Díaz, Arcadio, (2008). "Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos", Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid.

Tatiana Rodriguez, Diego Botelho, Eduardo Cleto,(2008). "Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta".Revista facultad de ingeniería.

Yolanda Patiño, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, (2011). "Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento". Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Yuefei Song, Jia Xu, Yan Xu, Xueli Gao, Congjie Gao, (2011). Performance of UF–NF integrated membrane process for seawater softening. Elsevier.

PRESUPUESTO

PRESUPUESTO

En el presupuesto de un proyecto se ve reflejado los costes económicos de cada unidad de obra y la inversión global que necesita para llevarse a cabo de manera correcta.

Para el análisis del presupuesto se sigue una secuencia de cálculos y costes en primer lugar se hallará los presupuestos parciales que forman el proyecto y a continuación se procederá al cálculo del presupuesto total de ejecución material, por contrata o licitación. Mediante los conocimientos adquiridos en el estudio de Grado se sabe que la secuencia que se debe seguir para el análisis de un presupuesto es la que se muestra en la figura 75.

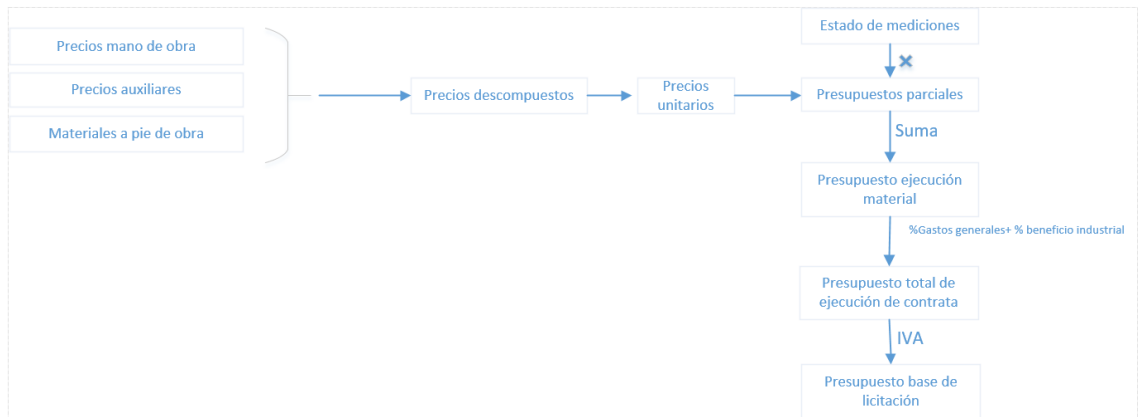


Figura 75:Secuencia de cálculo del presupuesto.

8.1 Presupuestos parciales.

El presupuesto parcial a estudiar se va a dividir en el coste del personal necesario para la mano de obra y el equipo necesario para llevar a cabo la instalación.

8.1.2 Mano de obra

Sabiendo que se necesitan varios empleados para llevar a cabo el proyecto y que cada uno de ellos tendría que trabajar jornada completa de 8 h/día, durante 4 meses, en la tabla 20 se muestra el precio de mano de obra de todo el proyecto. Lo precios de cada empleado han sido extraídos de la tabla salarial de la construcción.

Tabla 20: Resumen costes mano de obra.

Operario	Unidad	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Peón ordinario	h	640	12,77	8.172,80
Peón especializado	h	640	12,91	8.262,40
Oficial de 1ª	h	640	13,42	8.588,80
Ing.Químico	h	640	25,00	16.000,00
TOTAL				41.024,00

En la tabla 20 se observa que el precio de mano de obra para llevar a cabo la construcción de la instalación asciende a cuarenta y un mil veinticuatro euros.

8.1.2 Presupuestos de los equipos e instrumentación.

El presupuesto de equipos forma parte de los presupuestos parciales a estudiar con este se pretende mostrar la inversión necesaria de los equipos a instalar que se ha dimensionado en el apartado anterior de diseño.

Tabla 21: Costes del cuadro de control de la instalación.

Equipo	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Caja alimentación de la planta	2	39,25	78,50
Caja de alimentación de la bomba	5	59,49	297,45
Variador y activadores de frecuencia y velocidad variable de las bombas	5	1.964,39	9.821,95
Sensor de medición de nivel	15	96,00	1.440,00
Control de temperatura y pH	10	123,50	1.235,00
Sensor temperatura	7	70,00	490,00
Sensor pH	3	180,00	540,00
Controlador válvulas	6	94,52	567,12
TOTAL			14.470,02

Tabla 22: Costes tanques para la instalación.

Equipo	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Depósitos de alimentación UF (300 m³)	2	9022,22	18.044,44
Depósito ajuste pH (300 L)	4	60,00	240,00
Depósitos limpieza (1000 L)	8	583,60	4.668,80
Cubetos de contención	15	1500,00	22.500,00
Depósitos homogenización(150m³)	1	4511,11	4.511,11
TOTAL			49.964,35

Tabla 23: Costes de equipos auxiliares para la instalación.

Equipos auxiliares	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Agitador tanques alimento y limpieza	11	820,00	9.020,00
Agitador tanques regulación pH	4	550,80	2.203,20
Intercambiador de calor	7	8100,00	56.700,00
Manómetro (0-6 bar)	13	325,00	4.225,00
Filtro(25 µm)	13	116,60	1.515,80
Caudalímetro	2	252,10	504,20
TOTAL			74.168,20

Tabla 24: Coste reactivos necesarios para la instalación.

Reactivos	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Hidróxido sódico (15%p/p) 10 L PANREAC	130	124,01	16.121,30
Ácido clorhídrico (10 N) 1L PANREAC	300	35,47	10.641,00
Ácido nítrico (53%), 5L PANREAC	200	68,72	13.744,00
Ácido EDTA 1Kg	200	42,49	8.498,00
TOTAL			49.004,30

Tabla 25: Costes válvulas para la instalación.

Válvulas	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Válvulas de paso DN 32	19	64,55	1.226,45
Válvula de alivio DN 32	5	62,30	311,50
Válvula de tres vías DN 32	16	136,53	2.184,48
Válvula dosificadora	7	50,00	350,00
TOTAL			4.072,43

Tabla 26: Coste bombas para la instalación.

Bombas	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio total(€)
Bombas de alimento UF y limpieza (0- 6 bar)	4	3500	14.000,00
Bomba alimento NF(0-15 bar)	1	8600	8.600,00
TOTAL			22.600,00

Tabla 27: Costes de los módulos de membranas de la instalación.

Equipo	Cantida d	Precio unitario (€/unidad)	Precio total (€)
Membrana clasic de ultrafiltración 15 kDa, tubular de diametro 25 ,INSIDE CERAM 23 canales "sunflower" TAMI	162	550,00	89.100,00
Cater de 55 membranas	33	4.800,00	158.400,00
membrana NF270-4040 FILTEC MEMBRANE con tubo de presión, juntas, conexiones etc	4	1.200,00	247.500,00
TOTAL			495.000,00

Tabla 28:Costes de materiales en stock.

Stock	Precio total (€)
juntas ajuste membranas, válvulas bombas en stock	3000

Tabla 29:Cuadro resumen de costes de todos los equipos para la instalación

Concepto	Precio total
Cuadro de control	14.470,02
Tanques	49.964,35
Equipos auxiliares	74.168,20
Reactivos	49.004,30
Válvulas	4.072,43
Bombas	22.600,00
Modulos de membranas	495.000,00
Equipos en stock	3.000,00
TOTAL	712.279,30

Tras calcular el coste de los diferentes equipos y reactivos para la instalación en la tabla 29 se muestra un resumen de los mismo los cuales asciende a un total de setecientos doce mil doscientos setenta y nueve con treinta euros.

8.2 Presupuesto de ejecución material.

El presupuesto de ejecución material se define como la suma del coste de mano obras y los equipos necesarios. En la tabla 30 se puesta que este presupuesto asciende a un total de setecientos cincuenta y tres mil trescientos tres con treinta euros.

Tabla 30: Presupuesto de ejecución material.

Presupuesto parcial	Precio total(€)
Mano de obra	41.024,00
Equipos e instrumentación	712.279,30
TOTAL	753.303,30

8.3 Presupuesto total por contrata.

Como se muestra en la figura 75 el presupuesto de ejecución por contrata se compone de presupuesto de ejecución material calculado en la tabla 31 añadiéndole un porcentaje de beneficio industrial y de gastos generales. Como porcentaje de gastos generales se ha tomado un 15% del presupuesto total de ejecución material y un 7% de beneficio industrial. En la tabla 31 se muestra que el coste del presupuesto total por contrata asciende hasta un total de ochocientos ochenta y un mil trescientos sesenta y cuatro con ochenta y seis euros.

Tabla 31: Presupuesto total por contrata.

Presupuesto	Precio total (€)
Presupuesto de ejecución material	753.303,30
Gastos generales (15%)	112.995,50
Beneficio industrial (7%)	52.731,23
TOTAL	919.030,03

8.4 Presupuesto base licitación.

El presupuesto base de licitación se obtiene añadiéndole al presupuesto total por contrata hallado en la tabla 32 el IVA del 21%. En la tabla 32 se muestra que el coste total de la instalación es decir el presupuesto base de licitación.

Tabla 32: Presupuesto base licitación.

Presupuesto	Precio total (€)
Presupuesto de ejecución por contrata	881.364,86
IVA(21%)	185.086,62
TOTAL	1.066.451,48

El presupuesto total de la instalación asciende a **un millón sesenta y seis mil cuatrocientos cincuenta y uno con cuarenta y ocho euros.**

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO I: CÁLCULOS.

Preparación disoluciones utilizadas en los ensayos para el ajuste del pH

- Disolución NaOH (0,1 M)

$$\left. \begin{array}{l} \text{PM}=40 \text{ g/mol} \\ V_{\text{disolución}}=500 \text{ mL}=0,5 \text{ L} \\ 2 \text{ g NaOH} \\ M=N=0,1 \text{ mol/L} \end{array} \right\} \rightarrow m_{\text{NaOH}} = \text{PM} \cdot V_{\text{disolución}} \cdot M = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} =$$

- Disolución HCl (0,1 M)

$$\text{PM}=36 \text{ g/mol}; \quad R=37\%; \quad M=N=0,1 \text{ mol/L}; \\ \rho=1,185 \text{ kg/L}; \quad V_{\text{disolución}}=500 \text{ mL}=0,5 \text{ L}$$

En primer lugar, se debe calcular la concentración de la botella inicial para poder calcular el volumen exacto a adicionar para preparar la disolución:

$$C_{\text{HCl botella } 37\%} = \frac{\rho}{\text{PM}} \cdot R = \frac{1185 \text{ g/L}}{36 \text{ g/mol}} \cdot 0,37 = 12,18 \frac{\text{mol HCl}}{\text{L}} = 12,18 \text{ M}$$

$$V_{\text{HCl botella } 37\%} \cdot C_{\text{HCl botella } 37\%} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}$$

$$V_{\text{HCl botella } 37\%} = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{12,18 \text{ M}} = 0,004105 \text{ L} = 4,105 \text{ mL}$$

Adición fármacos

En la tabla 1 se muestra las concentraciones que se debe añadir de los diferentes fármacos en el tanque de alimentación de la planta piloto de ultrafiltración. Estas son de 1000 ng/L o 300 ng/L dependiendo de la concentración habitual según bibliografía con la que se encuentran estos a la salida de las plantas depuradoras. Además, se sabe que el volumen de agua residual que se va a utilizar en cada ensayo es 60 L. En la siguiente ecuación se muestra el cálculo que se debe realizar para halla el volumen de cada uno de los fármacos que se debe añadir:

$$C_{\text{fármaco}} \cdot V_{\text{farmaco}} = C_{\text{farmaco en agua}} \cdot V_{\text{agua}}$$


Despejando de la ecuación anterior:



$$V_{\text{farmaco}} = \frac{C_{\text{farmaco en agua}} \cdot V_{\text{agua}}}{C_{\text{fármaco}}}$$





$$\text{Para } C_{\text{farmaco en agua}}=1000 \text{ ng/L} \rightarrow V_{\text{farmaco}} = \frac{1000 \frac{\text{ng}}{\text{L}} \cdot 60 \text{L}}{1000000 \text{ ng/L}} = 0,06 \text{ L} = 60 \text{ mL}$$





$$\text{Para } C_{\text{farmaco en agua}}=300 \text{ ng/L} \rightarrow V_{\text{farmaco}} = \frac{300 \frac{\text{ng}}{\text{L}} \cdot 60 \text{L}}{1000000 \text{ ng/L}} = 0,018 \text{ L} = 18 \text{ mL}$$



ANEXO II: REACTIVOS Y FARMACOS: PICTOGRAMAS Y FRASES H Y P.

Compuesto	Pictograma	Frase H	Frase P
<p style="text-align: center;">Ácido nítrico (53%) PANREAC</p>		<p>H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>EUH07 Corrosivo para las vías respiratorias.</p> <p>H272 Puede agravar un incendio; comburente.</p>	<p>P210 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.</p> <p>P220 Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.</p> <p>P221 Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materias combustibles.</p> <p>P260 No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.</p> <p>P264 Lavarse concienzudamente tras la manipulación.</p> <p>P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p> <p>P301+P330+P331 EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.</p> <p>P303+P361+P353 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.</p>

<p>Hidróxido sódico en lentes (Mr=40g/mol) PANREAC</p>		<p>H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H290 Puede ser corrosivo para los metales.</p>	<p>P260 No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.</p> <p>P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p> <p>P303+P361+P353 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.</p> <p>P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.</p> <p>P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p>
<p>Ácido clorhídrico (37%) PANREAC</p>		<p>H290 Puede ser corrosivo para los metales.</p> <p>H335 Puede irritar las vías respiratorias.</p> <p>H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p>	<p>P234 Conservar únicamente en el recipiente original.</p> <p>P390 Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.</p> <p>P406 Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión / con revestimiento interior resistente.</p> <p>P264 Lavarse concienzudamente tras la</p>

			<p>manipulación.</p> <p>P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p> <p>P302+P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.</p>
EDTA	 	<p>H332 Nocivo en caso de inhalación.</p> <p>H319 Provoca irritación ocular grave.</p> <p>H373 Puede provocar daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.</p>	<p>P260 No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.</p> <p>P271 Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.</p> <p>P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.</p> <p>P304+P340 EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración.</p> <p>P312 Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico si la persona se encuentra mal.</p>
Ibuprofeno Ph. Eur. SIGMA-ALDRICH		<p>H302 Nocivo en caso de ingestión.</p>	<p>No posee frases P.</p>
Acetaminofen Ph. Eur. SIGMA-ALDRICH		<p>H302 Nocivo en caso de ingestión.</p> <p>H315 Provoca</p>	<p>P261 Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.</p>

		<p>Irritación cutánea.</p> <p>H319 Provoca irritación ocular grave.</p> <p>H335 Puede irritar las vías respiratorias.</p>	<p>P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.</p>
<p>Sulfametoxazol Ph. Eur. SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H315 Provoca irritación cutánea.</p> <p>H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.</p> <p>H319 Provoca irritación ocular grave.</p> <p>H335 Puede irritar las vías respiratorias.</p>	<p>P261 Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.</p> <p>P280 Llevar guantes de protección.</p> <p>P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.</p>
<p>Cafeína Anhidra Ph. Eur. SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H302 Nocivo en caso de ingestión.</p>	<p>No posee frases P.</p>
<p>Diclofenaco SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H301 Tóxico en caso de ingestión.</p>	<p>P301 + P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.</p>
<p>Naproxeno SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H301 Tóxico en caso de ingestión.</p>	<p>P301 + P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.</p>

<p style="text-align: center;">Diazepam SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H301 + H311 Tóxico en caso de ingestión o en contacto con la piel.</p>	<p>P280 Llevar guantes de protección/ prendas de protección. P301 + P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.</p>
<p style="text-align: center;">Eritromicina SIGMA-ALDRICH</p>	<p>No posee pictogramas.</p>	<p>No posee frases H.</p>	<p>No posee frases P.</p>
<p style="text-align: center;">Triclosan SIGMA-ALDRICH</p>		<p>H319: Provoca irritación ocular grave. H335: Puede irritar las vías respiratorias. H315: Provoca irritación cutánea. H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</p>	<p>P305/351/338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección. P273: Evitar su liberación al medio ambiente.</p>
<p style="text-align: center;">Trimetoprima SIGMA-ALDRICH</p>	<p>No posee pictogramas.</p>	<p>No posee frases H.</p>	<p>No posee frases P.</p>

ANEXO III: RESULTADOS ANALISIS DE LA VARIANZA

- **Ensayos ultrafiltración**

Analysis of Variance for IR acetaminofen					
<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Presión	1751,38	1	1751,38	581,53	0,0002
B:pH	256,499	1	256,499	85,17	0,0027
AA	144,897	1	144,897	48,11	0,0061
AB	113,849	1	113,849	37,80	0,0087
BB	4,04227	1	4,04227	1,34	0,3305
Total error	9,03501	3	3,01167		
Total (corr.)	2279,71	8			

R-squared = 99,6037 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,9431 percent
Standard Error of Est. = 1,73542
Mean absolute error = 0,880494
Durbin-Watson statistic = 1,8332 (P=0,2989)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0193183

Figura A1: Tabla análisis de la varianza para el IR del Acetaminofén.

Analysis of Variance for IR Naproxeno					
<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Presión	613,879	1	613,879	98,22	0,0022
B:pH	148,504	1	148,504	23,76	0,0165
AA	0,503339	1	0,503339	0,08	0,7950
AB	2,1025	1	2,1025	0,34	0,6026
BB	10,3816	1	10,3816	1,66	0,2878
Total error	18,7494	3	6,2498		
Total (corr.)	794,12	8			

R-squared = 97,639 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 93,7039 percent
Standard Error of Est. = 2,49996
Mean absolute error = 1,24938
Durbin-Watson statistic = 3,32786 (P=0,9894)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,698189

Figura A2: Tabla análisis de la varianza para el IR del Naproxeno

Analysis of Variance for IR diclofenac

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	263,079	1	263,079	37,98	0,0086
B:pH	520,615	1	520,615	75,17	0,0032
AA	1,96681	1	1,96681	0,28	0,6311
AB	33,4084	1	33,4084	4,82	0,1156
BB	5,85961	1	5,85961	0,85	0,4255
Total error	20,7787	3	6,92624		
Total (corr.)	845,708	8			

R-squared = 97,543 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 93,4481 percent
 Standard Error of Est. = 2,63177
 Mean absolute error = 1,29284
 Durbin-Watson statistic = 2,17142 (P=0,5164)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,235547

Figura A3: Tabla análisis de la varianza para el IR del Diclofenaco.

Analysis of Variance for IR ibuprofeno

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	1585,35	1	1585,35	324,51	0,0004
B:pH	91,338	1	91,338	18,70	0,0228
AA	65,8569	1	65,8569	13,48	0,0350
AB	0,616225	1	0,616225	0,13	0,7460
BB	0,740139	1	0,740139	0,15	0,7231
Total error	14,6561	3	4,88536		
Total (corr.)	1758,56	8			

R-squared = 99,1666 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 97,7776 percent
 Standard Error of Est. = 2,21029
 Mean absolute error = 1,11506
 Durbin-Watson statistic = 2,51342 (P=0,7351)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,295022

Figura A4: Tabla análisis de la varianza para el IR del Ibuprofeno.

Analysis of Variance for IR triclosan					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	614,891	1	614,891	114,56	0,0017
B:pH	641,494	1	641,494	119,52	0,0016
AA	0,72	1	0,72	0,13	0,7385
AB	0,0289	1	0,0289	0,01	0,9461
BB	77,8752	1	77,8752	14,51	0,0318
Total error	16,1018	3	5,36728		
Total (corr.)	1351,11	8			

R-squared = 98,8083 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 96,822 percent
 Standard Error of Est. = 2,31674
 Mean absolute error = 1,11778
 Durbin-Watson statistic = 1,31004 (P=0,0742)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,119332

Figura A5: Tabla análisis de la varianza para el IR del Triclosan.

Analysis of Variance for IR trimetoprima					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	188,496	1	188,496	68,61	0,0037
B:pH	441,87	1	441,87	160,83	0,0011
AA	0,00533889	1	0,00533889	0,00	0,9676
AB	33,2352	1	33,2352	12,10	0,0401
BB	10,3209	1	10,3209	3,76	0,1480
Total error	8,24242	3	2,74747		
Total (corr.)	682,17	8			

R-squared = 98,7917 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 96,778 percent
 Standard Error of Est. = 1,65755
 Mean absolute error = 0,816852
 Durbin-Watson statistic = 2,74421 (P=0,8523)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,393912

Figura A6: Tabla análisis de la varianza para el IR de la Trimetoprima.

Analysis of Variance for IR cafeina

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	1167,89	1	1167,89	45,31	0,0067
B:pH	444,276	1	444,276	17,23	0,0254
AA	35,4201	1	35,4201	1,37	0,3257
AB	25,6036	1	25,6036	0,99	0,3924
BB	10,3209	1	10,3209	0,40	0,5718
Total error	77,3348	3	25,7783		
Total (corr.)	1760,85	8			

R-squared = 95,6081 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 88,2883 percent
 Standard Error of Est. = 5,07723
 Mean absolute error = 2,42123
 Durbin-Watson statistic = 2,90421 (P=0,9122)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,486025

Figura A7: Tabla análisis de la varianza para el IR de la Cafeína.

Analysis of Variance for IR Sulfametoxazol

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	1822,83	1	1822,83	56,26	0,0049
B:pH	1011,92	1	1011,92	31,23	0,0113
AA	40,2604	1	40,2604	1,24	0,3462
AB	162,18	1	162,18	5,01	0,1112
BB	3,00942	1	3,00942	0,09	0,7805
Total error	97,207	3	32,4023		
Total (corr.)	3137,41	8			

R-squared = 96,9017 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 91,7378 percent
 Standard Error of Est. = 5,6923
 Mean absolute error = 2,83506
 Durbin-Watson statistic = 2,16391 (P=0,5114)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,12812

Figura A8: Tabla análisis de la varianza para el IR del Sulfametoxazol.

Analysis of Variance for IR Eritromicina

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	2782,54	1	2782,54	142,27	0,0013
B:pH	529,972	1	529,972	27,10	0,0138
AA	12,0868	1	12,0868	0,62	0,4892
AB	150,308	1	150,308	7,68	0,0694
BB	26,3296	1	26,3296	1,35	0,3299
Total error	58,6764	3	19,5588		
Total (corr.)	3559,91	8			

R-squared = 98,3517 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 95,6046 percent
 Standard Error of Est. = 4,42253
 Mean absolute error = 2,10025
 Durbin-Watson statistic = 1,62195 (P=0,1872)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,165155

Figura A9: Tabla análisis de la varianza para el IR de la Eritromicina.

Analysis of Variance for IR Diazepam

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	633,248	1	633,248	98,47	0,0022
B:pH	162,24	1	162,24	25,23	0,0152
AA	35,4482	1	35,4482	5,51	0,1005
AB	58,0644	1	58,0644	9,03	0,0574
BB	27,0848	1	27,0848	4,21	0,1325
Total error	19,2925	3	6,43084		
Total (corr.)	935,378	8			

R-squared = 97,9375 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 94,4999 percent
 Standard Error of Est. = 2,53591
 Mean absolute error = 1,18963
 Durbin-Watson statistic = 2,66416 (P=0,8155)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,51382

Figura A10: Tabla análisis de la varianza para el IR del Diazepán.

- **Ensayos nanofiltración**

Analysis of Variance for IR(%) Cafeína

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	998,072	1	998,072	528,40	0,0277
B:pH	17,4596	1	17,4596	9,24	0,2023
AB	1,34451	1	1,34451	0,71	0,5538
BB	0,747553	1	0,747553	0,40	0,6425
Total error	1,88885	1	1,88885		
Total (corr.)	1019,51	5			

R-squared = 99,8147 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,0737 percent
Standard Error of Est. = 1,37435
Mean absolute error = 0,528989
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 2,99767E-15

Figura A11: Tabla análisis de la varianza para el IR de la Cafeína.

Analysis of Variance for IR (%) Acetaminofen

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	377,044	1	377,044	830,91	0,0221
B:pH	32,53	1	32,53	71,69	0,0748
AB	0,0105053	1	0,0105053	0,02	0,9039
BB	2,73943	1	2,73943	6,04	0,2461
Total error	0,453773	1	0,453773		
Total (corr.)	412,778	5			

R-squared = 99,8901 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,4503 percent
Standard Error of Est. = 0,673627
Mean absolute error = 0,259279
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 1,22027E-14

Figura A12: Tabla análisis de la varianza para el IR del Acetaminofén.

Analysis of Variance for IR(%) Diazepam

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	17,7595	1	17,7595	11675065,58	0,0002
B:pH	12,5854	1	12,5854	8273635,38	0,0002
AB	6,60794	1	6,60794	4344054,06	0,0003
BB	0,00312753	1	0,00312753	2056,04	0,0140
Total error	0,00000152115	1	0,00000152115		
Total (corr.)	36,9559	5			

R-squared = 100,0 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 100,0 percent
 Standard Error of Est. = 0,00123335
 Mean absolute error = 0,000474713
 Durbin-Watson statistic = 1,58333
 Lag 1 residual autocorrelation = 6,65237E-12

Figura A13: Tabla análisis de la varianza para el IR del Diazepam

Analysis of Variance for IR(%) Diclofenac

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	309,329	1	309,329	2121,07	0,0138
B:pH	263,118	1	263,118	1804,20	0,0150
AB	79,6719	1	79,6719	546,31	0,0272
BB	3,00311	1	3,00311	20,59	0,1381
Total error	0,145836	1	0,145836		
Total (corr.)	655,268	5			

R-squared = 99,9777 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 99,8887 percent
 Standard Error of Est. = 0,381885
 Mean absolute error = 0,146988
 Durbin-Watson statistic = 1,58333
 Lag 1 residual autocorrelation = 2,14824E-14

Figura A14: Tabla análisis de la varianza para el IR del Diclofenaco.

Analysis of Variance for IR(%) Eritromicina

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	0,395607	1	0,395607	119,17	0,0582
B:pH	0,16575	1	0,16575	49,93	0,0895
AB	0,0906757	1	0,0906757	27,31	0,1204
BB	0,00544391	1	0,00544391	1,64	0,4221
Total error	0,00331973	1	0,00331973		
Total (corr.)	0,660797	5			

R-squared = 99,4976 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 97,4881 percent
 Standard Error of Est. = 0,0576171
 Mean absolute error = 0,0221768
 Durbin-Watson statistic = 1,58333
 Lag 1 residual autocorrelation = 7,11975E-14

Figura A15: Tabla análisis de la varianza para el IR de la Eritromicina.

Analysis of Variance for IR(%) Ibuprofeno

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	123,879	1	123,879	166,73	0,0492
B:pH	36,3171	1	36,3171	48,88	0,0904
AB	28,4768	1	28,4768	38,33	0,1020
BB	1,26879	1	1,26879	1,71	0,4158
Total error	0,743008	1	0,743008		
Total (corr.)	190,685	5			

R-squared = 99,6103 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,0517 percent
Standard Error of Est. = 0,861979
Mean absolute error = 0,331776
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 4,76285E-15

Figura A16: Tabla análisis de la varianza para el IR del Ibuprofeno.

Analysis of Variance for IR(%) Naproxen

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	4,57937	1	4,57937	7,43	0,2238
B:pH	3,48732	1	3,48732	5,66	0,2533
AB	2,32086	1	2,32086	3,77	0,3029
BB	0,451268	1	0,451268	0,73	0,5494
Total error	0,616108	1	0,616108		
Total (corr.)	11,4549	5			

R-squared = 94,6215 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 73,1073 percent
Standard Error of Est. = 0,784925
Mean absolute error = 0,302118
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0

Figura A17: Tabla análisis de la varianza para el IR del Naproxeno.

Analysis of Variance for IR(%) Sulfanethozaxol

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	2,66918	1	2,66918	187,04	0,0465
B:pH	2,83226	1	2,83226	198,46	0,0451
AB	0,099899	1	0,099899	7,00	0,2301
BB	0,241919	1	0,241919	16,95	0,1517
Total error	0,014271	1	0,014271		
Total (corr.)	5,85753	5			

R-squared = 99,7564 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,7818 percent
Standard Error of Est. = 0,119461
Mean absolute error = 0,0459807
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0

Figura A18: Tabla análisis de la varianza para el IR del Sulfanetoxazol.

Analysis of Variance for IR(%) Triclosan

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	36,2348	1	36,2348	69,16	0,0762
B:pH	57,3962	1	57,3962	109,55	0,0606
AB	12,3203	1	12,3203	23,52	0,1295
BB	4,8583	1	4,8583	9,27	0,2020
Total error	0,523929	1	0,523929		
Total (corr.)	111,334	5			

R-squared = 99,5294 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 97,647 percent
Standard Error of Est. = 0,723829
Mean absolute error = 0,278602
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = -1,70052E-14

Figura A19: Tabla análisis de la varianza para el IR del Triclosan.

Analysis of Variance for IR(%) Trimethoprim

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presión	27,3206	1	27,3206	209,50	0,0439
B:pH	13,2732	1	13,2732	101,78	0,0629
AB	3,88975	1	3,88975	29,83	0,1153
BB	0,0118408	1	0,0118408	0,09	0,8137
Total error	0,130406	1	0,130406		
Total (corr.)	44,6258	5			

R-squared = 99,7078 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,5389 percent
Standard Error of Est. = 0,361118
Mean absolute error = 0,138994
Durbin-Watson statistic = 1,58333
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0

Figura A20: Tabla análisis de la varianza para el IR del Trimethoprima.