

---

**Trabajo de fin de grado**  
**Grado en Ingeniería Química Industrial**

---

***“Evaluación de la Ultrafiltración  
Directa de agua residual doméstica  
por medio de un módulo rotativo de  
fibra hueca sumergido”***

---

**Autora:** Patricia Lucía Galán Cuenda

**Curso:** 2015/2016

**Tutores**

Juan Manuel Rodríguez Sevilla

Ignacio Ruigómez Sempere

**Lugar de realización del TFG**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica.

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología.

Universidad de La Laguna



# Índice

Resumen.....	6
Abstract.....	7
1. Introducción .....	9
1.1. Sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales .....	10
1.2. Proceso de coagulación floculación .....	13
1.3. Aplicación de membranas al tratamiento de aguas residuales.....	14
1.3.1. Configuración de las membranas .....	15
1.4. Membranas de UF y su aplicación al tratamiento de aguas residuales. ....	17
1.4.1. Modos de operación.....	18
1.4.2. Densidad de flujo de permeado, presión transmembrana y permeabilidad. ....	19
1.5. Ensuciamiento y tipos de ensuciamiento .....	20
1.5.1. Flujo crítico .....	21
1.5.2. Modelos clásico de filtración de ensuciamiento por torta.....	23
1.5.3. Modelo de resistencias en serie .....	24
1.6. Limpieza de membranas.....	25
1.6.1. Limpiezas físicas.....	26
1.6.2. Limpiezas químicas .....	28
2. Objetivos.....	30
3. Materiales y métodos.....	32
3.1. Instalación experimental. ....	32
3.1.1. Descripción de la instalación experimental.....	32
3.1.2. Componentes y especificaciones.....	33
3.2. Métodos analíticos. ....	35
3.2.1. Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) .....	35
3.2.2. COT .....	35
3.2.3. DQO .....	36
3.2.4. Turbidez .....	36

3.2.5.	pH .....	36
3.2.6.	Conductividad.....	37
3.2.7.	Concentración de cationes.....	37
3.2.8.	Concentración de aluminio .....	37
3.2.9.	Potencial Zeta.....	37
3.2.10.	Distribución de tamaño de partícula (DTP) .....	38
3.3.	Metodología experimental.....	38
3.3.1.	Agua de alimentación.....	38
3.3.2.	Experimentos de flujo escalonado. ....	39
3.3.3.	Ensayos de filtrabilidad de corta duración.....	40
3.3.4.	Ensayos de coagulación – floculación. ....	41
3.4.	Limpieza de las membranas.....	41
4.	Resultados y discusión .....	44
4.1.	Ultrafiltración directa de aguas residuales. ....	44
4.1.1.	Experimentos de flujo escalonado. ....	44
4.1.2.	Experimentos de filtrabilidad de corta duración.....	46
4.1.3.	Caracterización de las diferentes contribuciones al ensuciamiento del módulo de membranas. ....	50
4.1.4.	Caracterización del permeado .....	52
4.2.	Ultrafiltración directa de aguas residuales pre-tratadas mediante coagulación- floculación. 53	
4.2.1.	Ensayos de coagulación floculación. ....	53
4.2.2.	Experimentos de flujo escalonado. ....	56
4.2.3.	Experimentos de filtrabilidad de corta duración y caracterización del ensuciamiento.	57
4.2.4.	Caracterización del permeado .....	59
5.	Conclusiones.....	62
5.1.	Conclusions .....	63
6.	Bibliografía .....	66
7.	Anexo I: Norma Riverside.....	71



# Resumen

## Resumen

Actualmente, el creciente interés en la reutilización de agua regenerada supone un reto para las estaciones depuradoras. El proceso convencional de tratamiento de aguas residuales, consta de un tratamiento primario enfocado a la eliminación de sólidos gruesos y suspendidos y un tratamiento secundario, generalmente un proceso biológico, que se centra en degradar la materia orgánica y retener la biomasa y la materia coloidal. Sin embargo, es habitual que el decantador del tratamiento secundario, en donde se deben separar los microorganismos del agua tratada, no sea suficiente para alcanzar los niveles de calidad exigidos por la ley para su reutilización, por lo que es necesario incorporar tratamientos avanzados.

En este sentido, la incorporación de procesos de ultrafiltración directa (UFD) por membranas al tratamiento primario del agua residual ha suscitado gran interés, debido a que permite reducir el número de etapas de tratamiento ofreciendo efluentes parcialmente desinfectados y de elevada calidad físico-química. No obstante, el principal problema de las membranas, tal y como están configuradas actualmente, es el ensuciamiento que sufren durante el proceso de filtración, el cual impacta de lleno en el consumo energético y en una disminución de la producción de agua tratada.

Ante este panorama, el presente trabajo fin de grado (TFG) busca evaluar el grado de depuración logrado para diferentes modos de operación, por medio de la ultrafiltración directa (UFD) de un agua residual procedente del decantador primario de la EDAR de Santa Cruz de Tenerife. El desarrollo experimental se realizó haciendo uso de un novedoso módulo rotativo de membranas de fibra hueca desarrollado en el seno del grupo de investigación de Tratamiento y Reutilización de Aguas del departamento de Ingeniería Química y T.F. de la Universidad de La Laguna.

## Abstract

Nowadays, the growing interest in the reuse of reclaimed water is a challenge for wastewater treatment plants (WWTP). Conventional WWTP usually comprise a primary treatment, focused on removing thick and suspended solids, following by a secondary treatment, where the organic matter is degraded and the biomass and colloidal matter are retained. However, the effluent of the secondary treatment, where microorganisms must be separated from the treated wastewater, is usually not enough to achieve the quality standards required by reuse legislations, so advanced treatments are commonly required.

In this sense, the inclusion of direct ultrafiltration processes (UFD) by membrane technologies into the wastewater primary treatments has aroused a great interest because fewer steps are required and due to its capability to produce a high quality physico-chemical effluent, partially disinfected. However, the main problem of this technology relies on membrane fouling during the filtration process, which impacts negatively in the energy consumption and process productivity.

Thus, the aim of the present TFG was focused on assessing the foulants removal degree achieved for different operation modes, through direct ultrafiltration (UFD) of the primary treatment effluent from the WWTP located in Santa Cruz de Tenerife. The experimental assays were performed using a novel rotating hollow fibre membrane, which was developed by the ULL Water Treatment and Reuse group.

# 1. Introducción

## 1. Introducción

Toda comunidad genera residuos tanto sólidos como líquidos. La fracción líquida de los mismos, aguas residuales, se puede definir como la combinación de residuos líquidos, o aguas portadoras de residuos, procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales, a los que pueden agregarse, eventualmente, aguas subterráneas, superficiales y pluviales (Metcalf & Eddy, 1995).

Actualmente, el aumento de la industrialización y el desarrollo demográfico han acelerado la contaminación de agua potable, convirtiéndola en un recurso limitado. El cambio climático sumado a la ineficiente gestión del agua, han incrementado la escasez de ésta, sobre todo en zonas ya áridas de por sí. Además, debido a vertidos de agua residual tratada inadecuadamente a ríos y mares, se ha mermado la calidad de los recursos hídricos de los que disponemos.

Por todo ello, la reutilización de las aguas residuales desempeña un papel clave en la gestión sostenible del agua. El uso de aguas residuales regeneradas para riego aporta una serie de beneficios relacionados con la mejora de los balances hídricos y el enriquecimiento del suelo por los nutrientes existentes en los efluentes tratados (Michael-Kordatou et al., 2015). Asimismo, el agua depurada o regenerada también puede servir para el reabastecimiento de aguas superficiales y subterráneas. En este sentido, la reutilización de agua residual cobra cada vez más importancia ya que permite (Asano et al., 2006):

- Destinar el agua potable a aplicaciones donde se requieran calidades elevadas, como el consumo humano, y emplear el agua regenerada para actividades con menores niveles de exigencia, como por ejemplo la agricultura.
- Aumentar los recursos disponibles de agua a fin de satisfacer necesidades tanto presentes como futuras de la población.
- Proteger los ecosistemas acuáticos mediante la reducción y el control del vertido de nutrientes y otros contaminantes tóxicos a las fuentes naturales de agua.
- Reducir la necesidad de infraestructuras de almacenamiento y gestión de agua.

- Cumplir con la normativa mediante la mejora de la gestión del suministro de agua y vertido.

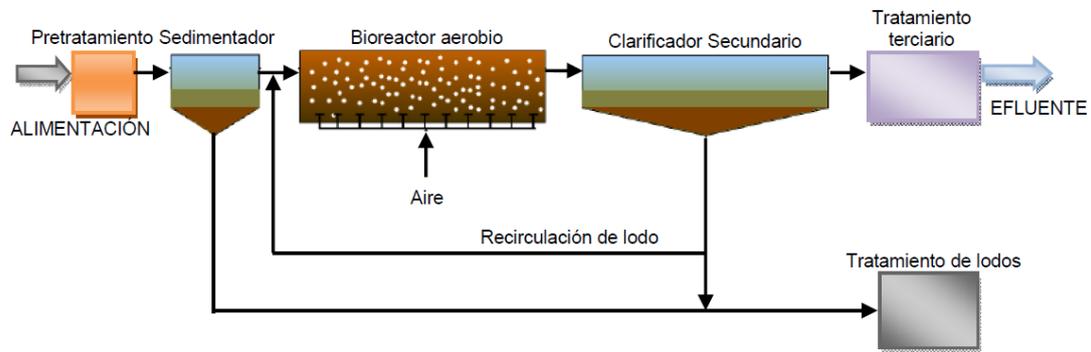
Bajo este nuevo contexto, las estaciones depuradoras de aguas residuales se han ido adaptando a esta situación mediante la búsqueda de nuevas alternativas y la incorporación de mejoras tecnológicas que permitan cumplir con los límites específicos, cada vez más estrictos, que marca la legislación. Actualmente en España, las calidades exigidas en cuanto a vertido y reutilización se recogen en los siguientes dos documentos:

- REAL DECRETO 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- REAL DECRETO 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas para usos urbanos, agrícolas, industriales, recreativos o ambientales.

La tecnología de membranas es considerada como un elemento clave en el futuro de los procesos de depuración de aguas residuales, ya que permite cumplir con los requisitos establecidos en el marco legal actual, logrando alcanzar elevadas tasas de depuración en espacios reducidos. Por ello, esta tecnología se incluye a día de hoy en importantes programas a nivel mundial, como por ejemplo, para la recarga artificial de acuíferos, la producción de agua de proceso para uso industrial,... (Melin et al, 2006).

## **1.1.Sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales**

El diseño de una estación depuradora de aguas residuales, EDAR, depende de la procedencia del agua, de su composición y de la calidad físico-química del efluente de salida, diferenciando entre vertido o reutilización. Por todo ello, las operaciones unitarias o etapas del proceso de depuración, ya sean físicas, químicas o biológicas, variarán de una EDAR a otra en función de sus requerimientos. No obstante, y de forma genérica, una EDAR convencional consta de las siguientes cinco etapas (figura 1): (1) pretratamiento, (2) tratamiento primario, (3) tratamiento secundario, (4) tratamiento terciario y (5) línea de fangos.



**Figura 1.** Esquema típico de una EDAR convencional. Fuente: Morales, 2010.

## Pretratamiento

Esta primera etapa tiene como objetivo la eliminación de la materia presente en el agua residual que pueda provocar problemas de mantenimiento y funcionamiento en las unidades de proceso así como en los sistemas auxiliares. Generalmente, el pretratamiento consta de las siguientes tres etapas:

- Cribado o desbaste: Retención de los sólidos de mayor tamaño por medio de una malla, reja o placa perforada.
- Desarenado: Eliminación de partículas granuladas no flocculantes de pequeño diámetro mediante canales diseñados en base a su velocidad de sedimentación.
- Desengrasado: Eliminación de toda aquella materia, generalmente grasas, aceites y espumas, presentes en el sobrenadante del agua residual.

## Tratamiento primario

En esta etapa se busca eliminar sólidos en suspensión y parte de la materia orgánica presente en el agua residual por medio de operaciones físicas tales como el tamizado y la sedimentación. Para ello, se hace uso de decantadores en donde se mantiene el agua durante un tiempo determinado para favorecer la separación de las partículas sólidas en suspensión.

Actualmente, se está utilizando coagulante en esta etapa para aumentar el tamaño de partícula y conseguir una decantación más efectiva.

### **Tratamiento Secundario**

Tratamiento focalizado en la eliminación de los compuestos biodegradables presentes en el efluente del primario, que generalmente se caracteriza por presentar elevadas concentraciones de materia orgánica y DQO. Los sistemas utilizados pueden ser de naturaleza biológica (balsas de estabilización, lagunas de aeración, procesos de lodos activados,...) o de naturaleza físico-química (coagulación/floculación y sedimentación).

El proceso de lodos activados es el tratamiento secundario más extendido y se basa en la eliminación de las sustancias biodegradables por la acción de microorganismos en un reactor biológico. El modelo consta de un tanque de aeración donde se asegura la agitación y el aporte de oxígeno adecuados para favorecer la proliferación de los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica. Posteriormente, la biomasa o licor mezcla se separa del efluente mediante un sedimentador secundario.

### **Tratamiento terciario**

Tratamiento empleado para eliminar contaminantes específicos que no han podido ser degradados por acción de los microorganismos en el tratamiento secundario, usualmente compuestos tóxicos o sustancias no biodegradables, con el objetivo de obtener un agua con la calidad adecuada para su último fin, ya sea vertido o reutilización.

Por ello, existe una gran variedad de procesos empleados en los tratamientos terciarios, tales como, filtración con membranas, filtros de arena, desinfección con cloro, desinfección con ozono, radiación UV, humedales artificiales...

### **Línea de fangos**

Etapa en la que se tratan los lodos procedentes de los decantadores primario y secundario generados durante el proceso de depuración con el objetivo de que puedan ser gestionados como residuos sólidos urbanos y cuyo último fin sea su incineración o su reutilización como compost en usos agrícolas.

En esta etapa el lodo habitualmente se somete a un proceso de espesamiento, digestión anaerobia y deshidratación, en el que se produce biogás que puede ser aprovechado para la generación de energía.

## 1.2. Proceso de coagulación floculación

Las aguas residuales son consideradas dispersiones debido a la gran cantidad de impurezas que contienen en su seno, las cuales varían en tamaño entre  $10^{-8}$  cm para sustancias solubles y  $10^{-2}$  cm para materia en suspensión. La fracción intermedia es la conocida como coloidal. Generalmente, cuando el tamaño lo permite, las impurezas son separadas mediante operaciones físicas de sedimentación, sin embargo cuando son demasiado pequeñas la solución radica en aplicar un proceso que promueva la aglomeración de las partículas para facilitar la formación de agregados fácilmente decantables. Este proceso se conoce como coagulación-floculación, y es un tratamiento convencional de aguas residuales, en el que al adicionar un producto químico coagulante, se produce la unión o aglutinación de las partículas en suspensión para formar flóculos de mayor peso específico que el del agua (Aguilar et al., 2002).

Los coloides presentes en el agua residual normalmente se encuentran formando dispersiones estables como consecuencia de las interacciones existentes entre las partículas. En esta estabilidad influyen principalmente dos factores: primero, su pequeño tamaño y segundo, su carga electrostática, que origina fuerzas de repulsión superiores a las de atracción de Van der Waals favoreciendo la separación de las partículas en el seno de la fase líquida.

Los coagulantes son sustancias químicas encargadas de la desestabilización de las partículas suspendidas mediante la reducción de dichas fuerzas de repulsión. De forma genérica se puede distinguir entre dos modelos de coagulación: (1) modelo físico o de “doble capa” basado en las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión y (2) modelo químico o de “puente químico”, que relaciona una dependencia entre el coagulante y la superficie de los coloides. No obstante, existe un tercer mecanismo, conocido como coagulación por barrido, por el que los coloides son adsorbidos sobre los precipitados de los hidróxidos metálicos resultantes de añadir el coagulante cuando se sobrepasa el límite de solubilidad en las condiciones de operación de pH y temperatura empleadas.

Por su parte, la floculación se refiere al proceso de aglutinación de las moléculas ya desestabilizadas, favoreciendo su contacto para formar flóculos de gran tamaño, que sean

fácilmente sedimentables. Existen dos mecanismos de floculación en función del tamaño que presenten las partículas desestabilizadas: (1) floculación pericinética, motivada por el movimiento browniano y que cobra especial relevancia en partículas de pequeño tamaño ( $< 1\mu\text{m}$ ) y (2) floculación ortocinética, que es función del gradiente de velocidad del líquido, afectando principalmente a las partículas de mayor tamaño.

### **1.3. Aplicación de membranas al tratamiento de aguas residuales**

A pesar de que existen numerosas definiciones para el término “membrana”, dentro del campo del tratamiento de aguas residuales, se podría decir que “son materiales a través de los cuales unas sustancias pueden pasar más fácilmente que otras, siendo esta la base del proceso de separación” (Audrey, 2003).

Generalmente, las membranas están constituidas por una delgada barrera semipermeable que separa dos fases permitiendo el paso de materia a su través de forma selectiva. Las sustancias que atraviesan las membranas podrán ser componentes físicos o químicos (moléculas e iones) y constituirán el permeado. El resto de sustancias que no pueden traspasar esta barrera física es lo que se conoce comúnmente como rechazo.

En base a la fuerza impulsora, la separación podrá llevarse a cabo por un gradiente de presión (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa), de concentración (separación de gases, pervaporación y diálisis), de temperatura (destilación con membranas) o de potencial eléctrico (electrodiálisis) (Scott, 1998). Habitualmente, los procesos en los que se obtiene una corriente de permeado como consecuencia de la presión aplicada para forzar el paso del agua a través de la membrana se clasifican según el tamaño del material que se puede retener (Figura 2). Las membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), también conocidas como membranas de baja presión, se utilizan principalmente para eliminar materia particulada, mientras que las membranas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), conocidas comúnmente como membranas de alta presión, se utilizan para eliminar la materia soluble (Pierre, 2010).

Teniendo en cuenta que la función principal de las membranas empleadas en los procesos de UF directa es la separación de la materia particulada y coloidal presente en la alimentación de

agua residual a la EDAR, las membranas empleadas serán de baja presión las cuales permiten obtener efluentes parcialmente desinfectados de elevada calidad físico-química, y que posteriormente pueden ser reutilizados o bien servir como pretratamiento a etapas posteriores del proceso de regeneración de aguas residuales.

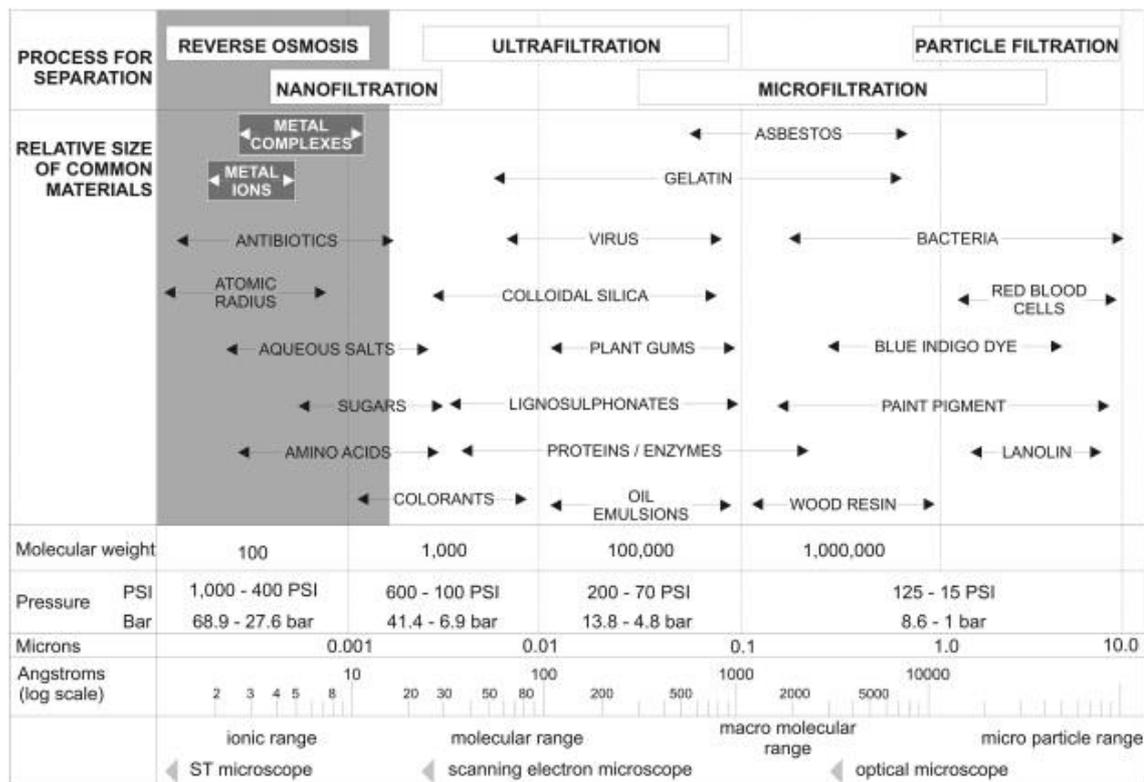


Figura 2. Espectro de procesos de separación con membranas en función del tamaño de poro. Fuente: Japas, et al., 2015

### 1.3.1. Configuración de las membranas

La configuración de la membrana vendrá dada por su geometría, su orientación con respecto al flujo de agua y el modo en que está montada, siendo determinante sobre el rendimiento global del proceso. Además, existe otra consideración práctica que hay que tener en cuenta, y que hace referencia a la disposición de las membranas individuales cuando se unen para formar los módulos a través de los cuales fluirá el agua (Judd, 2011). En general, una buena configuración debe tener:

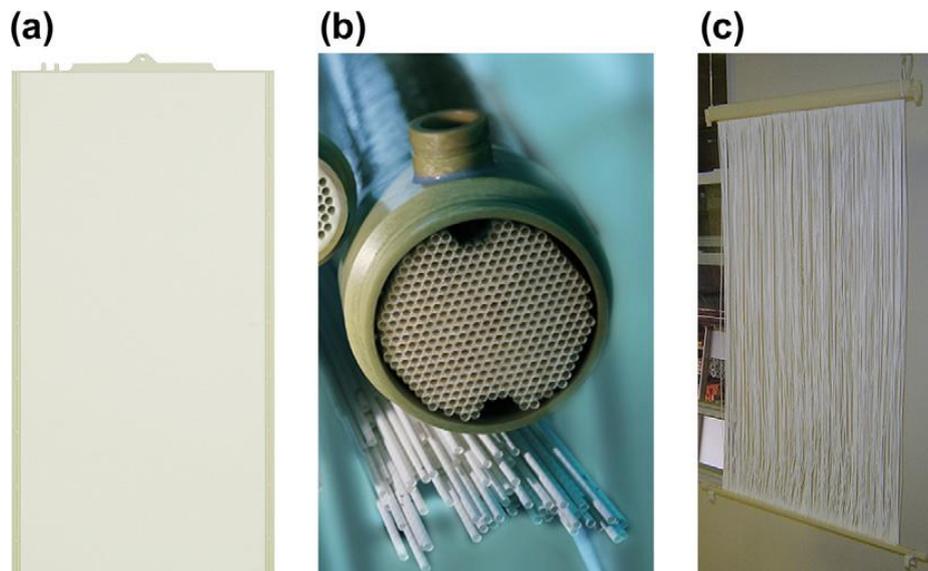
- Altas densidades de empaquetamiento.

- Grados de turbulencia elevados que favorezcan los fenómenos de transferencia de materia.
- Bajos consumos energéticos por unidad de volumen de agua producto.
- Un bajo coste por unidad de área de membrana.
- Un diseño que facilite la limpieza de la membrana.
- Diseños modulares.

Las configuraciones empleadas en membranas de baja presión (MF y UF) para el tratamiento de aguas residuales generalmente se basan en dos tipos diferentes de geometría: plana o cilíndrica. A su vez, se puede distinguir entre los siguientes tipos:

1. Membranas de placa plana (P): Configuración basada en el apilamiento de membranas separadas por espaciadores por los que circula el agua de alimentación. Cada membrana se fija a una placa soporte. Los módulos podrán estar sellados a presión (como ocurre en las pilas de electrodiálisis) o formar “cassettes”. Los “cassettes” permitirán la introducción o retirada individual de las membranas sin la necesidad de desmontar total o parcialmente el módulo, no obstante su presión de trabajo será relativamente baja.
2. Membranas tubulares (T): membrana cilíndrica soportada en el interior de un tubo poroso y alojada en el interior de una carcasa, generalmente de acero inoxidable. Pueden ser de un solo canal o multicanales y generalmente tienen un diámetro comprendido entre 10 y 25 mm y una longitud que oscila entre 1 y 6 m. A nivel industrial se usan ampliamente por su facilidad de limpieza y porque permite trabajar en situaciones en las que se requiere un régimen turbulento, lo que supone una gran ventaja a la hora de operar con suspensiones propensas a generar gran suciedad (Baker, 2004).
3. Membranas de fibra hueca (FH): En este tipo de configuración, las membranas se agrupan en forma de haz o láminas y se fijan a un cabezal con resina epoxi o poliuretano. En general, cada módulo se compone de un gran número de fibras huecas, de 50 a 10.000, lo que le confiere una elevada densidad de empaquetamiento. Asimismo, el rango típico de diámetros en las membranas de fibra hueca suele oscilar

entre 200 y 2.500  $\mu\text{m}$  y el espesor de la pared suele tener un valor aproximado de 200  $\mu\text{m}$  (Zeman y Zydney, 1996).



**Figura 3.** Configuraciones típicas de las membranas de baja presión: a) P b) FH y c) T. Fuente: Judd, 2011.

#### 1.4. Membranas de UF y su aplicación al tratamiento de aguas residuales.

Los procesos de membranas de baja presión se basan en la exclusión de partículas, es decir, retienen las sustancias que presentan un tamaño mayor que el diámetro del poro de la membrana. Cuanto menor sea el tamaño de poro más resistencia ofrecerá al paso del fluido mientras que cuanto mayor sea su tamaño el sistema se colapsará con mayor facilidad como consecuencia de la deposición de las partículas en el interior de los poros, por lo que generalmente se trabaja en rangos comprendidos entre 0,04 y 0,4  $\mu\text{m}$  (Pierre, 2010).

Es por ello que, debido a su menor tamaño de poro las membranas de UF son capaces de retener componentes de menor tamaño bajo condiciones de operación similares a las empleadas en los procesos de MF. De esta forma, en los procesos de UF se retienen las partículas, los coloides y las bacterias, junto con algunas impurezas orgánicas y virus.

En la actualidad el uso de membranas de UF está muy extendido como consecuencia del gran desarrollo experimentado por los biorreactores de membrana a lo largo de las últimas décadas. Sin embargo, esta tecnología también se utiliza ampliamente para mejorar la calidad del

efluente antes de su descarga a las redes de vertido o como pretratamiento de otros procesos avanzados que requieren de cargas orgánicas más bajas para su correcto funcionamiento, como por ejemplo la ósmosis inversa. Además, también es habitual el uso de la UF en la recuperación de componentes valiosos de corrientes acuosas que puedan ser reciclados o vendidos.

Asimismo, en los últimos años la incorporación de procesos de ultrafiltración directa (UFD) por membranas al tratamiento primario del agua residual ha suscitado gran interés, debido a que permite reducir el número de etapas de tratamiento ofreciendo efluentes parcialmente desinfectados y de elevada calidad físico-química.

#### **1.4.1. Modos de operación.**

En la UF, al igual que en el resto de tecnologías de membrana en las que la fuerza impulsora es la presión, la filtración se puede producir de dos formas:

Filtración frontal: Es aquella que se realiza en ausencia de esfuerzos cortantes. Durante el proceso de filtración, las sustancias con un tamaño mayor que los poros de la membrana serán rechazadas por la superficie de la misma, de forma que a medida que avanza el proceso de filtración, la resistencia al flujo irá aumentando a raíz del espesor de la torta que se forme sobre la superficie de la membrana y que será proporcional al volumen de agua filtrada. Esto provocará una rápida disminución de la permeabilidad (Judd, 2011). El principal inconveniente de este modo de operación es la rápida colmatación de la membrana, por lo que es necesario operar con frecuentes ciclos de limpiezas físicas (Audrey, 2003).

Filtración tangencial: Filtración en presencia de esfuerzos cortantes, originados por la propia circulación del fluido (tangencial a la membrana) o por promotores de turbulencia (como por ejemplo, el burbujeo de gas). En esta ocasión, los esfuerzos cortantes promoverán el arrastre de las partículas susceptibles de depositarse ayudando a disminuir el ensuciamiento. De esta forma, la deposición ocurrirá siempre y cuando la fuerza de adhesión a la superficie de la membrana o la torta formada sea mayor que la fuerzas de arrastre.

### 1.4.2. Densidad de flujo de permeado, presión transmembrana y permeabilidad.

La densidad de flujo de permeado ( $J$ ) es el parámetro principal, y sobre el que se estudia la influencia del resto de variables en los procesos que operan con membranas. Este parámetro hace referencia al volumen de permeado que pasa a través de una unidad de superficie de membrana por unidad de tiempo:

$$J \left( \frac{m^3}{m^2 \cdot s} \right) = \frac{dV}{A \cdot dt} \quad \text{Ecuación 1}$$

A su vez, la presión transmembrana (TMP) representa la diferencia de presiones existente a ambos lados de la membrana, mientras que la permeabilidad es una medida de la proporción del flujo de permeado que atraviesa la membrana a una presión dada. Por tanto, cuanto mayor sea la permeabilidad de una membrana, más eficiente será.

Generalmente, los sistemas de UF operan a flujo constante (TMP variable) o a TMP constante (flujo variable). Cuando se opera a flujo constante, durante el proceso de filtración la convección hacia la membrana de las partículas suspendidas y disueltas no disminuye, por lo que el fenómeno de ensuciamiento se auto acelera, pudiendo derivar finalmente en un fuerte aumento de la TMP. Por el contrario, cuando se trabaja a TMP constante, durante las etapas iniciales del proceso de filtración se producirá una disminución rápida del flujo. A continuación, la velocidad de ensuciamiento disminuirá progresivamente hasta que  $J$  se estabilice (Le-Clech, et al, 2006).

Debido a la facilidad de operación, muchos ensayos a escala de laboratorio se realizan a TMP constante en lugar de a flujo constante. Con este modo de operación, generalmente se produce un ensuciamiento muy acusado debido a los elevados valores de flujo instantáneo. Sin embargo, cuando se opera con flujo constante el ensuciamiento es más lento, aunque por lo general presenta un carácter menos reversible al alcanzar mayores valores de TMP (Drews, 2010). Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado nuevos sistemas de control en los que la TMP máxima del sistema es prefijada ( $TMP_{sp}$ ), y que una vez alcanzada da comienzo al proceso de limpieza. De esta forma, a pesar de operar a flujo constante se controla el grado

de ensuciamiento que presenta la membrana, limitando los fenómenos de compactación de la torta y maximizando la productividad del sistema.

### **1.5. Ensuciamiento y tipos de ensuciamiento**

El ensuciamiento de las membranas de UF es un fenómeno que ha suscitado gran interés y controversia debido a su complejidad. Generalmente se acepta que el ensuciamiento estará condicionado por las características de la membrana (material, diámetro de poro y porosidad), las características de la suspensión (naturaleza, concentración y distribución de tamaño de partícula en relación a la distribución de tamaño de poro) y las condiciones hidrodinámicas de circulación y filtración (Ognier et al., 2004). El ensuciamiento será por tanto el resultado de las múltiples interacciones que tienen lugar entre los diferentes constituyentes presentes en el seno de la alimentación, y entre estos constituyentes y la superficie de la membrana. En base a la naturaleza de las sustancias presentes en la suspensión, el ensuciamiento podrá ser:

Ensuciamiento orgánico: Ensuciamiento generalmente asociado a la deposición y/o adsorción de materia coloidal y soluble en las membranas.

Ensuciamiento inorgánico: Ensuciamiento ocasionado por la precipitación de materia disuelta sobre la superficie de la membrana como consecuencia de cambios de pH o a procesos de oxidación.

Bio-ensuciamiento: Ensuciamiento de origen biológico, debido al metabolismo de las células y el crecimiento de las bacterias sobre la membrana. Dentro de este tipo de ensuciamiento también se incluye la presencia de materia vegetal, como por ejemplo las algas.

A su vez, en función de la fuerza de adhesión de la materia a la superficie de la membrana se podrá distinguir entre (Drews, 2010):

Ensuciamiento reversible: Ensuciamiento asociado a la deposición débil de materia en el exterior de la membrana que puede ser eliminado mediante limpiezas físicas. Generalmente, el ensuciamiento externo reversible es originado por la formación de una torta como consecuencia de la acumulación de sólidos retenidos en la membrana.

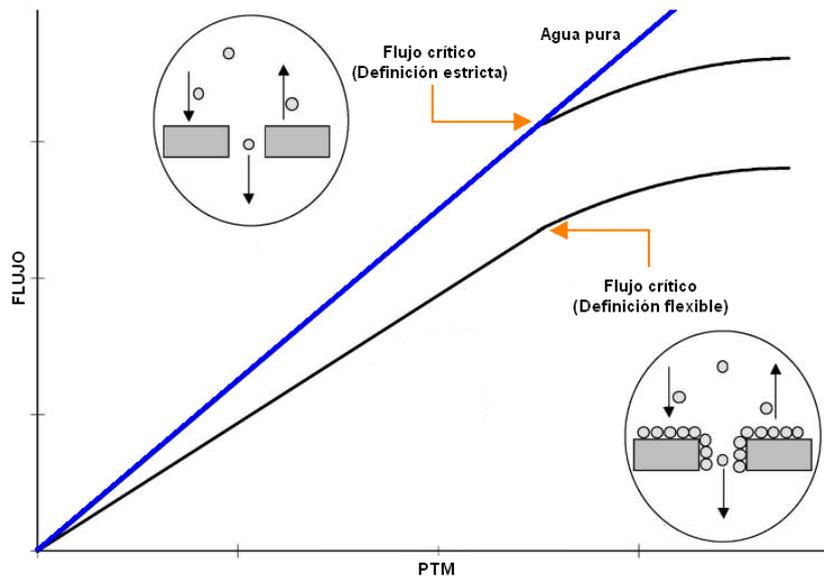
Ensuciamiento irreversible: Aquel que tan solo puede ser eliminado mediante limpiezas químicas. Puede ser externo o interno. El ensuciamiento externo irreversible usualmente es originado por la formación de un gel como resultado de la precipitación de las macromoléculas solubles, coloides y solutos inorgánicos. Por su parte, el ensuciamiento interno se asocia al estrechamiento o bloqueo de poros causado por la adsorción y la deposición de solutos y partículas finas dentro de la estructura interna de las membranas.

Ensuciamiento irrecuperable: Aquel que no puede ser eliminado.

### **1.5.1. Flujo crítico**

El concepto de flujo crítico ( $J_c$ ) fue definido originariamente por Field et al. (1995) para procesos de MF y UF, como “aquel flujo por debajo del cual no se produce una disminución de la permeabilidad con el tiempo y por encima del cual se observa el fenómeno de ensuciamiento”. Por tanto, al igual que ya ocurriera con el ensuciamiento, el valor de  $J_c$  dependerá de la membrana, la suspensión y las condiciones hidrodinámicas del sistema.

Asimismo, a raíz de  $J_c$  surgió el concepto de flujo subcrítico que, de forma estricta, se define como “aquel flujo equiparable al flujo de agua limpia medido en las mismas condiciones de operación”. Sin embargo, para la mayoría de aguas de alimentación reales, rara vez se alcanzan los flujos obtenidos con agua limpia debido a la adsorción irreversible de algunos solutos. Por ello, se planteó un segundo enfoque más flexible que definía el flujo subcrítico como “aquel flujo que se establecía rápidamente y se mantenía en el momento de comenzar el proceso de filtración, pero no necesariamente equivalente al flujo de agua limpia” (Judd, 2011).



**Figura 4.** Representación esquemática de las dos definiciones de flujo crítico. Modificado de Metsämuuronen et al, 2002.

Recientemente, otros autores han definido  $J_c$  como aquel flujo por debajo del cual no tiene lugar la deposición de la materia coloidal (Pollice et al., 2005), siendo por tanto el punto de transición entre:

- permeabilidad constante y no constante.
- ensuciamiento reversible e irreversible.

En la actualidad,  $J_c$  se calcula habitualmente mediante experimentos de flujo escalonado. Durante el desarrollo de estos experimentos el flujo de filtración ( $J$ ) se aumenta en escalones de idéntica duración. Asimismo, en cada escalón el flujo permanece constante y se registran los valores de presión transmembrana (TMP, siglas en inglés) (Judd, 2011). Como resultado del aumento del flujo de filtración, habitualmente se obtiene una curva exponencial. Zhang et al. (2006) describieron el mencionado comportamiento mediante tres etapas: una previa de acondicionamiento, una secundaria de ensuciamiento estacionario y una tercera de ensuciamiento severo caracterizado por un aumento brusco de la TMP.

El acondicionamiento se asocia a la adsorción de sustancias poliméricas en la superficie y en los poros de la membrana. Lo peculiar de este proceso es que puede darse incluso en ausencia de flujo y es independiente de las condiciones fluido-mecánicas. Además se ha encontrado

que la intensidad de la adsorción depende de la distribución de tamaño de poro y de la hidrofobicidad de la membrana (Ognier et al., 2002).

En la etapa de ensuciamiento estacionario se asume una deposición aleatoria de partículas y coloides sobre la membrana, a pesar de operar a valores de flujo subcríticos. La propensión de estos compuestos a adherirse sobre la superficie de la membrana, a su vez se ve favorecida por la adsorción previa de macromoléculas. La velocidad de deposición de partículas, y la consecuente velocidad de aumento de la TMP, dependerá del flujo impuesto y del resto de condiciones fluido-dinámicas.

Finalmente, el estrechamiento de los poros y la disminución del área efectiva de la membrana genera incrementos locales de velocidad que dan como resultado la aparición de condiciones supercríticas ( $J > J_c$ ), lo que genera un aumento brusco de la TMP debido a una rápida deposición de partículas y la posterior formación de torta en el exterior de la membrana.

### **1.5.2. Modelos clásico de filtración de ensuciamiento por torta**

Generalmente cuando se opera en condiciones críticas o supercríticas y/o con aguas residuales con un contenido significativo de materia coloidal y sólidos en suspensión, el mecanismo predominante es la formación de torta. La formación de torta asume que existe superposición, es decir, que las partículas se van depositando sobre las que llegaron primero a la superficie de la membrana y se encuentran bloqueando los poros. Asimismo, el modelo también se basa las siguientes consideraciones:

- Las partículas son lo suficientemente resistentes para que la capa de la torta resultante sea incompresible.
- Las partículas se tocan entre sí, pero dejan suficiente área de paso para que pueda fluir el líquido.
- El permeado es un fluido newtoniano (la viscosidad es independiente de la tensión de cizalladura).
- Todas las partículas se retienen en la superficie de la membrana y no ocurren otros mecanismos de colmatación interna.

Por ello, cuando se opera a flujo constante, se genera un aumento lineal de la TMP con el tiempo:

$$TMP = TMP_i + r_f \cdot t \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde,  $r_f$  es la velocidad de ensuciamiento y  $t$  el tiempo transcurrido.  $TMP_i$  hace referencia a la presión inicial del ciclo de filtración, originada por la resistencia de la membrana y el ensuciamiento irreversible de la misma. El grado de reversibilidad de la tota dependerá de las condiciones fluido-mecánicas en las que han sido generadas y transportadas a la pared de la membrana así como de las condiciones de operación empleadas en el desarrollo de las limpiezas físicas.

### 1.5.3. Modelo de resistencias en serie

El flujo de permeado también está relacionado con la fuerza impulsora del proceso (la TMP) y la resistencia hidráulica total del sistema. En base a la ley de Darcy, si se trabaja con agua limpia y una membrana sin síntomas de ensuciamiento, el flujo se podrá determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$J = \frac{TMP}{R_m \cdot \mu} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $R_m$  es la resistencia de la membrana y  $\mu$  la viscosidad dinámica del permeado. En este caso particular, la resistencia hidráulica total se reduce a la resistencia de la membrana, sin embargo cuando se opera con aguas reales, cierta cantidad de materia es retenida por la membrana generando un ensuciamiento de carácter irreversible o bien formando una torta reversible sobre la superficie de la membrana. Cuando esto ocurre, en base al modelo de resistencias en serie la ecuación 3, quedará de la siguiente forma:

$$J = \frac{\Delta P}{R_T \cdot \mu} = \frac{\Delta P}{(R_m + R_i + R_c) \cdot \mu} \quad \text{Ecuación 4}$$

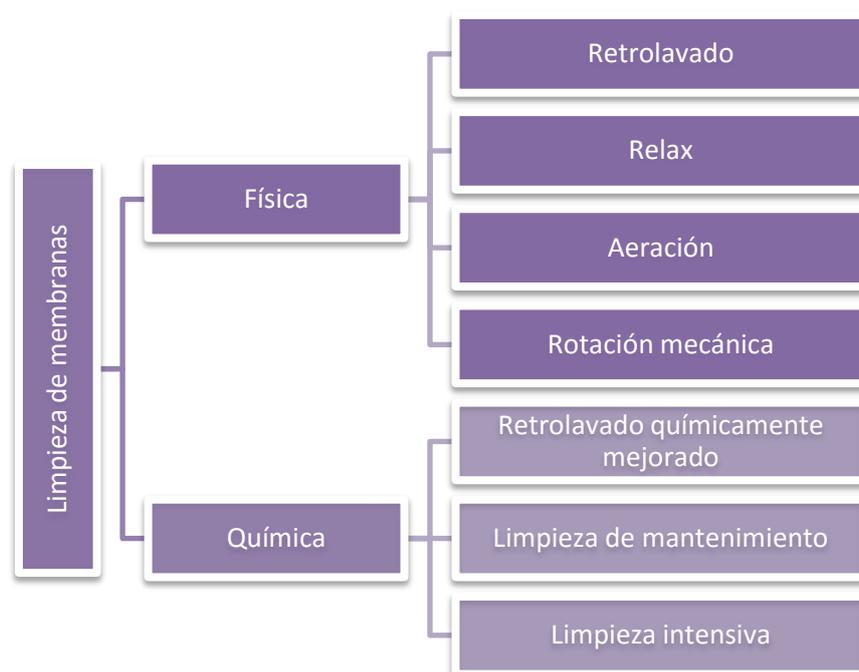
La resistencia hidráulica total ( $R_T$ ) será por tanto la suma de la resistencia de la membrana ( $R_m$ ), la resistencia relacionada con el ensuciamiento irreversible ( $R_i$ ) y la resistencia de la torta ( $R_c$ ). A medida que avanza el proceso de filtración, y el ensuciamiento de la membrana

progresa, cada una de las diferentes resistencias aumentará provocando una disminución en el flujo de permeado o un aumento de la presión transmembrana en función de si se trabaja a presión constante o a flujo constante, respectivamente.

## 1.6.Limpieza de membranas

El buen funcionamiento de las membranas, su vida útil y la productividad del sistema dependen de la eficacia de los procesos de limpieza, los cuales se pueden clasificar en limpiezas físicas y limpiezas químicas. Las limpiezas físicas permiten eliminar el ensuciamiento reversible, mientras que las químicas se emplean para eliminar el ensuciamiento irreversible.

La figura 5 recoge algunos de los diferentes procesos de limpiezas físicas y químicas más extendidos.



**Figura 5.** Procesos de limpieza física y química más extendidos

### 1.6.1. Limpiezas físicas

Las limpiezas físicas permiten controlar el grado de ensuciamiento reversible. Aunque estas limpiezas son menos eficaces que las químicas, no degradan ni dañan la membrana, lo que permite prolongar su vida útil.

Si bien es cierto que las limpiezas físicas más extendidas en membranas de UF y MF son las basadas en principios hidráulicos, como el burbujeo de gas, nuevos estudios han demostrado la viabilidad de emplear limpiezas físicas basadas en principios mecánicos, las cuales permiten incluso mejorar las eficacias de eliminación con respecto a los sistemas tradicionales (Ruigómez et al. 2016).

#### **Burbujeo de gas**

Como consecuencia del desarrollo de los biorreactores de membrana aerobios, el burbujeo de gas se ha convertido en uno de los métodos de limpieza más empleados ya que cumple una triple función:

- Limpiar el módulo de membranas.
- Proporcionar el oxígeno necesario para que tengan lugar las reacciones biológicas de los microorganismos aerobios.
- Facilitar la homogeneización de las suspensiones.

Este proceso de limpieza física se basa en la generación de esfuerzos cortantes en las inmediaciones del módulo de membranas lo que dificulta la deposición y consolidación de sustancias sobre la superficie del mismo. Generalmente, el burbujeo de gas se combina con *relax* y *retrolavado* para mejorar la limpieza de la membrana.

#### **Retrolavado**

El *retrolavado* consiste en invertir el sentido del flujo de permeado liberando los poros parcialmente obstruidos y separando el ensuciamiento externo reversible de la superficie de la membrana. Los principales parámetros que determinan la eficacia de la limpieza por *retrolavado* son su frecuencia, su duración y el flujo de *retrolavado*. Generalmente se acepta

que el retrolavado realizado con menos frecuencia y mayor duración es más efectivo (Smith et al., 2006, Bouhabila et al., 2001).

El retrolavado se suele emplear en combinación con promotores de turbulencia ya que se mejora la re-dispersión en la suspensión de las sustancias eliminadas de la superficie de la membrana al invertir el flujo de permeado.

### **Relax**

Limpieza física que consiste en interrumpir el flujo de permeado de forma periódica, a fin de incrementar la productividad de la membrana. Al alternar ciclos de relax con ciclos de filtración se consigue re-dispersar parte de la materia que se encuentra depositada sobre la superficie de la membrana como consecuencia de la aparición de un gradiente de concentración.

### **Rotación**

Este tipo de limpieza física basada en principios mecánicos permite generar esfuerzos cortantes por la propia rotación del módulo de membranas, que se distribuyen de forma homogénea a lo largo de su superficie facilitando la eliminación del ensuciamiento. En estos sistemas el incremento de turbulencia originado por la rotación del módulo permite reducir las velocidades de ensuciamiento así como el fenómeno de polarización por concentración, y en consecuencia, aumentar el flujo de permeado. Hasta hace poco este tipo de membranas habían sido utilizadas únicamente con fines médicos y a escala laboratorio. Sus primeros diseños se basaron en la rotación axial de membranas cilíndricas. Sin embargo, estos diseños presentaban dos grandes inconvenientes: una baja superficie de membrana y un elevado coste de inversión por metro cuadrado. La combinación de módulos de membranas de fibra hueca con la limpieza física por rotación, permite solventar ambos inconvenientes, ya que estos módulos presentan elevadas superficies específicas y su coste se ha reducido notablemente tras ganar popularidad en las aplicaciones MBR.

Recientemente, el grupo de Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales de la ULL ha diseñado un nuevo módulo que integra ambos conceptos. La nueva configuración de membranas rotativas de fibra hueca (R-HFM) ha permitido reducir notablemente el

ensuciamiento, consiguiendo mejorar en aproximadamente un 52% las eficacias de eliminación obtenidas con un sistema convencional de burbujeo de gas, resultado que se atribuyó a una mejor distribución de la energía aplicada a lo largo de las fibras (Ruigómez et al., 2016).

### **1.6.2. Limpiezas químicas**

La limpieza química es un modo eficaz de eliminar el ensuciamiento irreversible mediante el uso de agentes químicos como bases (sosa caustica), ácidos (ácido sulfúrico, ácido cítrico,...) u oxidantes (hipoclorito, peróxido de hidrógeno,...) La selección adecuada del agente químico condicionará la eficacia de la limpieza química. Hay que tener la precaución de que este tipo de limpieza no afecte a la integridad estructural de la membrana reduciendo su vida útil. Bajo condiciones normales, los agentes químicos más empleados son el hipoclorito y el ácido cítrico eficaces a la hora de eliminar componentes orgánicos e inorgánicos, respectivamente (Lin et al., 2013)

## 2. Objetivos

## 2. Objetivos

El objetivo del presente TFG es evaluar la capacidad de la Ultrafiltración Directa (UFD) como tecnología principal de depuración de agua residual doméstica es decir, plantea una ubicación diferente, no tradicional, de la tecnología de UFD en el esquema de la depuración convencional. El estudio se realizará utilizando un novedoso módulo rotativo de membrana sumergida desarrollado por la línea de investigación en membranas del grupo de “Tratamiento y Reutilización de Aguas” del departamento de Ingeniería Química y T.F. Se evaluará tanto el grado de depuración logrado, como la operación de la membrana, aplicando diversos modos de operación que contribuyan a mitigar el ensuciamiento de la misma. Asimismo, se estudiará la influencia de pretratar el agua residual por medio de un proceso convencional de coagulación-floculación, sobre el ensuciamiento del módulo de membranas y la calidad del efluente obtenido

## **3. Materiales y métodos**

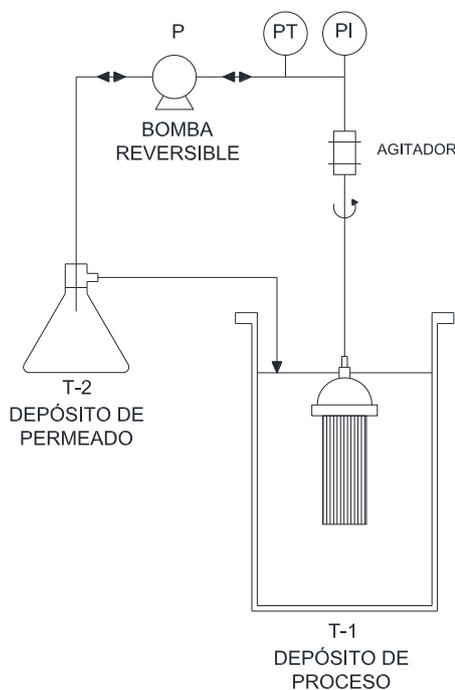
### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Instalación experimental.

##### 3.1.1. Descripción de la instalación experimental.

A lo largo del trabajo experimental, los ensayos se llevaron a cabo haciendo uso de un módulo de filtración a escala laboratorio desarrollado por GE Water & Process Technologies (Figura 6).

La unidad de filtración se controla mediante un software instalado en un ordenador personal que permite operar de forma automática gracias al registro continuo de las variables de interés que intervienen en el proceso, fundamentalmente la presión transmembrana (PTM) y el tiempo. Asimismo, el sistema de control permite fijar las variables de operación del sistema que determinan la duración y frecuencia de los ciclos de filtración y retrolavado (inversión del sentido de flujo de permeado). La instalación opera en circuito cerrado, recirculando el permeado al depósito de proceso.



**Figura 6.** Instalación experimental de laboratorio empleada en los ensayos de ultrafiltración directa de agua residual.

### 3.1.2. Componentes y especificaciones.

La instalación experimental está conformada por los siguientes elementos:

- Módulo de membranas.
- Sistema de control.
- Bomba reversible.
- Depósitos de proceso y de permeado.
- Agitador.

A continuación se describe brevemente cada uno de ellos:

#### Módulo de membranas de ultrafiltración:

Es el elemento principal del sistema. Cada módulo está compuesto por un haz de 97 membranas de fibra hueca asimétricas de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con una superficie activa externa hidrófila no iónica. El haz de membranas presenta una superficie nominal de filtración de 0,047 m<sup>2</sup>, siendo el tamaño de poro de 0,04 μm. Cada una de las fibras tiene 8 cm de longitud y 1,9 mm de diámetro externo. El módulo está diseñado para que sea sumergido verticalmente y tan solo presenta un cabezal superior, permitiendo una ligera oscilación de las fibras en su extremo inferior. La tabla 1 muestra los límites de operación del módulo:

**Tabla 1.** Límites de operación del módulo de membranas ZW1.

<b>Parámetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Máximo valor de PTM	kPa	62
Rango de operación de PTM	kPa	10 – 50
Máxima Temperatura	°C	40
Rango de operación de pH		5 – 9
Máximo valor de PTM de retrolavado	kPa	55
Máxima concentración de OCl <sup>-</sup>	mg/l	1000

#### Sistema de control:

El control de la unidad experimental se realizó a través del software DAQFactory (AzeoTech®, Inc., USA), el dispositivo de adquisición de datos analógicos y digitales

Labjack U12 (Labjack Corp., USA) y una placa de relés. Asimismo, el programa de control y adquisición de datos se desarrolló íntegramente en la línea de Tratamiento y Reutilización de Aguas de la ULL.

El sistema de control puede ser configurado para realizar tanto experimentos de flujo escalonado como experimentos de filtrabilidad de corta y larga duración.

Bomba reversible (P):

Bomba magnética de microengranajes MICROPUMP® GA-V21 con motor I-DRIVE (14-30 VDC). Esta bomba de doble sentido y control de velocidad permite operar a flujo constante y su funcionamiento está regulado por el sistema de control. El vacío o la sobrepresión generada se controla a través del transmisor de presión (PT) y del manómetro analógico (PI).

Depósito de proceso (T-1):

Depósito de metacrilato de 3 L de capacidad total. En él se alojará la unidad ZW1 sumergida verticalmente en las distintas suspensiones objeto de estudio. Esta configuración facilita las operaciones de limpieza y mantenimiento.

Depósito de permeado (T-2):

Matraz Kitasato de vidrio de 0,5 L de capacidad donde se recoge el permeado resultante del proceso de filtración. Parte del permeado se empleará en los sucesivos ciclos de retrolavado de la membrana, el resto se recirculará al depósito de proceso T-1 a fin de operar en circuito cerrado.

Agitador:

Agitador HEIDOLPH RZR equipado con un motor de engranaje regulable con condensador y carga nominal de 50 W que permite ajustar la velocidad de rotación desde 40 hasta 2000 rpm. El dispositivo experimental se dispuso sobre el depósito T-1, conectado a la membrana mediante un tubo de cobre de 10 mm a través del cual asciende el permeado por acción de la bomba reversible. A lo largo del desarrollo experimental, la velocidad de rotación del módulo de membranas se varió entre 0 y 340 rpm.

## 3.2. Métodos analíticos.

### 3.2.1. Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)

El contenido en SST y SSV se midió de acuerdo a los métodos gravimétricos SM-2540 D y SM-2540 E, respectivamente (APHA, 2005). Para ello, se hizo pasar un volumen de muestra homogeneizada a través de papel de filtro previamente pesado, con tamaño de poro de 0,45 µm. Las partículas retenidas en el filtro se deshidratan en estufa a 105 °C durante al menos una hora y posteriormente se pesa nuevamente el filtro con el residuo. El incremento de peso obtenido representa el contenido en SST.

A continuación, los sólidos se introducen en una mufla a 550 °C de temperatura durante 15 ó 20 minutos. Los sólidos que permanecen en el filtro representan los sólidos suspendidos fijos (SSF), mientras que la pérdida de peso respecto a los SST representa los SSV.

### 3.2.2. COT

El COT se determinó en base al método de combustión-infrarrojo 5310 B del Standard Methods (APHA, 2005).

Para ello se empleó un equipo que consta de los siguientes elementos:

- Un analizador autónomo de COT (Shimadzu TOC-V CSN).
- Un inyector automático de muestras (Shimadzu High Performance Autosampler ASI-V).

El ensayo permite cuantificar el carbono orgánico total como CO<sub>2</sub> en mg/l, mediante un proceso de combustión por oxidación catalítica a 680 °C con detección infrarroja no dispersiva (N.D.I.R., Non Dispersive Infrared). Antes de hacer pasar la muestra por el sistema de detección infrarroja, ésta se deshumidifica para eliminar el agua que se forma durante el proceso de combustión. A fin de evitar interferencias debidas a la presencia de carbono inorgánico (carbonatos, bicarbonatos y CO<sub>2</sub> disuelto) las muestras se acidifican y airean antes de ser analizadas.

### 3.2.3. DQO

La determinación de DQO se realizó de acuerdo a lo establecido en el procedimiento con reflujo cerrado y método colorimétrico 5220 D del Standard Methods (APHA, 2005). Para ello, a una muestra de 2,5 mL contenida en un tubo de vidrio se le añadió en exceso un agente oxidante químicamente fuerte (1,5 ml de  $K_2Cr_2O_7$ ) en medio ácido (3,5 ml de  $Ag_2SO_4$ ). Tras añadir la solución digestora, los tubos se cerraron herméticamente con un tapón de rosca, se agitaron y se mantuvieron 2 horas a 150 °C en el interior de un digestor. La oxidación producida, expresada en mg  $O_2/L$ , se evaluó mediante determinación colorimétrica con un espectrofotómetro HACH DR 5000 (HACH, EE.UU.) con un valor de longitud de onda de 600 nm.

La determinación de la DQO soluble ( $DQO_s$ ), se realizó filtrando las muestras previamente a través de un filtro con tamaño de poro de 0,45  $\mu m$ .

### 3.2.4. Turbidez

La turbidez se determinó en base al método nefelométrico (SM-2130 B) disponible en el turbidímetro HACH 2100N (HACH, EE.UU.). El resultado de dicha medida se expresa en unidades nefelométricas de turbidez (UNT). La sensibilidad del equipo es de  $\pm 0,01$  UNT.

El método se basa en la comparación de la intensidad de luz dispersada en un ángulo de 90° de una muestra y una solución patrón de referencia en unas condiciones determinadas. Cuanto mayor es la intensidad de luz dispersada mayor es la turbidez. Como solución patrón se emplea polímero de formazida a una concentración específica que tiene una turbidez de 4000 UNT.

### 3.2.5. pH

El pH se midió a través del pH-metro inoLab pH Level 1 (WTW GmbH, Alemania) conforme a lo establecido en el método electrométrico 4500-H+ B del Standard Methods (APHA, 2005). Este método se basa en la determinación de la actividad de los iones de hidrógeno por mediciones potenciométricas. Para ello se usan dos electrodos, uno de

referencia y otro de vidrio. El pH-metro se calibró periódicamente a fin de evitar errores experimentales

### **3.2.6. Conductividad**

La conductividad se determinó de acuerdo al método 2510 del Standard Methods (APHA, 2005) haciendo uso de un sistema potenciométrico de cuatro anillos basado en el principio de inducción. Para ello se hizo uso del equipo inoLab Cond 720 (WTW GmbH, Alemania).

### **3.2.7. Concentración de cationes**

La determinación de la concentración de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) presente en la corriente de permeado se ha llevado a cabo siguiendo la Norma Española UNE-EN ISO 10304-2 sobre la Calidad del Agua, Determinación de aniones y cationes disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Para ello se hizo uso del cromatógrafo iónico METHROM 882 Compact IC plus (Methrom AG<sup>®</sup>, Suiza), de amplio rango de medida y bajo valor de límite de detección.

### **3.2.8. Concentración de aluminio**

La determinación de la concentración de aluminio se ha realizado con un set de reactivos de la casa comercial HACH (HACH, EE.UU.) en base al método Cianina Eriocromo R<sup>1</sup> (0,002-0,250 mg/L  $\text{Al}^{3+}$ ), adaptación del método 3500-Al B del Standard Methods (APHA, 2005). La concentración se evaluó mediante determinación colorimétrica con un espectrofotómetro HACH DR 5000 (HACH, EE.UU.)

### **3.2.9. Potencial Zeta**

El potencial Zeta se ha calculado mediante la determinación de la movilidad electroforética mediante microelectroforesis de láser Doppler (LDV) y posterior aplicación de la ecuación de Henry. En esta técnica se aplica un campo eléctrico a la suspensión induciendo la migración de las partículas cargadas al electrodo de carga opuesta. La ecuación de Henry relaciona el potencial Zeta con esta velocidad, la cual se mide utilizando una técnica interferométrica de

láser llamada M3-PALS (Dispersión de luz para análisis de fase, por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue el Zetasizer Nano ZS, de Malvern Instruments.

### 3.2.10. Distribución de tamaño de partícula (DTP)

La distribución de tamaño de partículas (DTP) del agua residual se determinó haciendo uso del equipo Malvern Mastersizer 2000 y la unidad de dispersión por vía húmeda, Hydro SM (Malvern Instruments Ltd., UK). Todos los ensayos de DTP se realizaron con una velocidad de agitación de 1200 rpm.

## 3.3. Metodología experimental.

### 3.3.1. Agua de alimentación.

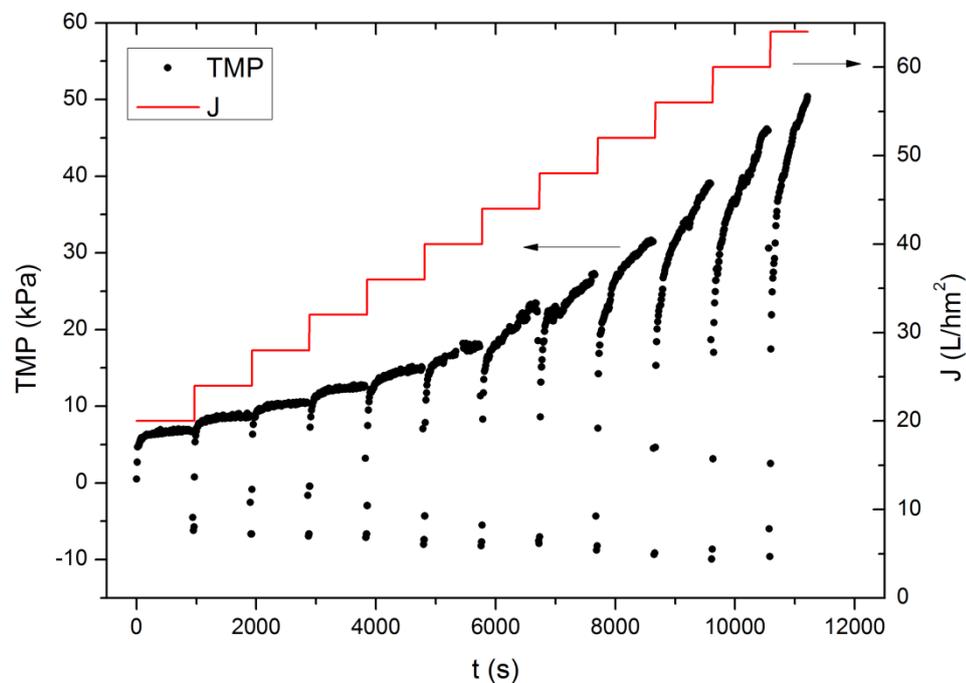
Para la realización de los ensayos de laboratorio se operó con agua residual procedente de la EDAR de Santa Cruz de Tenerife (Islas Canarias, España), concretamente, el efluente del tratamiento primario. La tabla 2 recoge los valores promedio de los principales parámetros empleados para caracterizar un total de 27 muestras. Por lo general, el agua exhibió un comportamiento estable con un contenido en SST de 190 mg/L, principalmente originado por materia orgánica en suspensión ( $SSV/SST = 0,95$ ). Asimismo, presentó un alto contenido de materia soluble con ratios de  $DQO/DQO_s$  próximos al 50%. Además, el agua presentó elevados valores conductividad y turbidez, mientras que el pH permaneció próximo a valores neutros.

**Tabla 2.** Características principales del agua residual empleada en los ensayos de laboratorio.

Parámetro	Unidades	Valor promedio	Desviación estándar
SST	mg/L	190,7	55,9
SSV	mg/L	180,4	48,9
DQO	mg/L	661,3	130,9
DQO <sub>s</sub>	mg/L	319,8	78,6
COT	mg/L	110,7	27,2
pH		7,5	0,2
Conductividad	μS/cm	2101,9	93,4
Turbidez	UNT	243,4	69,9

### 3.3.2. Experimentos de flujo escalonado.

El flujo crítico se determinó mediante una modificación del método de flujo escalonado propuesto por Le-Clech (Le-Clech et al., 2003). Para ello, el flujo de permeado se aumentó en incrementos de  $4 \text{ L/hm}^2$  hasta que el sistema alcanzó la presión de seguridad (50 kPa). La duración de cada escalón se fijó en 15 minutos y entre escalones se incluyó una etapa de retrolavado de 30 s de duración ( $t_B$ ) con un flujo de retrolavado ( $J_B$ ) de  $60 \text{ L/hm}^2$ , a fin de reproducir las condiciones empleadas en los ensayos de filtrabilidad (Figura 7).



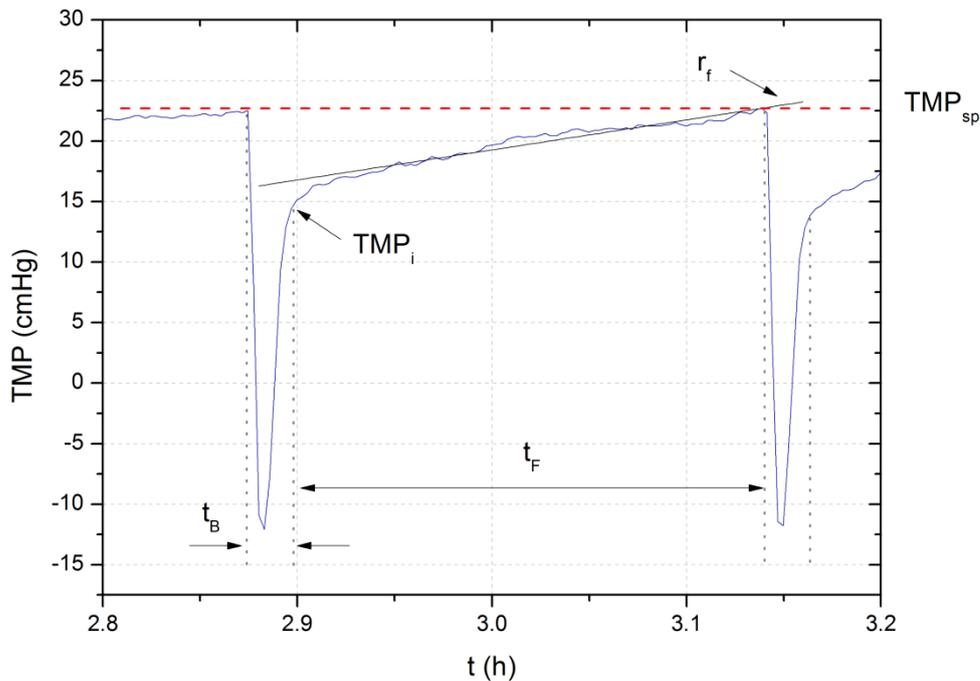
**Figura 7.** Perfil típico de TMP y J obtenido en los experimentos de flujo escalonado. Alimentación: agua residual sin pretratamiento de CF;  $J_B = 60 \text{ L/hm}^2$ ;  $t_B = 30 \text{ s}$ ;  $w = 340 \text{ rpm}$ .

Además, se desarrollaron dos tipos de experimentos:

1. con rotación continua del módulo de membranas, en los que se evaluaron diferentes valores de rotación del módulo de membranas ( $\omega$ ): 120, 180, 260 y 340 rpm.
2. con filtración frontal, en los que solo se aplicó rotación ( $\omega = 340 \text{ rpm}$ ) entre escalones junto con el retrolavado, para favorecer la re-dispersión de la torta.

### 3.3.3. Ensayos de filtrabilidad de corta duración.

En los ensayos de filtrabilidad se realizan sucesivos ciclos de filtración y limpieza física de manera alternativa (Figura 8). El ciclo de filtración finaliza cuando se alcanza un valor prefijado de presión, denominado de *set-point* o consigna ( $TMP_{sp}$ ) y su duración ( $t_F$ ) dependerá del nivel de ensuciamiento actual de la membrana. A continuación, mediante la bomba de microengranajes se invierte el flujo, dando comienzo al ciclo de limpieza durante el tiempo y el caudal prefijados al comienzo de la experimentación. Los ensayos se realizaron siempre a temperatura ambiente, para lo que las muestras se atemperaron previamente.



**Figura 8.** Parámetros característicos de los ciclos de filtración y retrolavado.

Durante el desarrollo experimental el flujo ( $J_B$ ) y el tiempo ( $t_B$ ) de retrolavado se mantuvieron constantes en  $60 \text{ L/hm}^2$  y  $30 \text{ s}$ , respectivamente. Asimismo, el ensuciamiento se caracterizó en base a la presión de ciclo inicial ( $TMP_i$ ) y la velocidad de ensuciamiento ( $r_f$ ), principales parámetros del modelo de torta incompresible (Ecuación 2).

### 3.3.4. Ensayos de coagulación – floculación.

El estudio de coagulación- floculación (CF) se realizó en una unidad convencional de Jar-Test (Modelo JLT6, Velp Científica). Los ensayos se realizaron con el coagulante-floculante DEFLOCAR (Proquimia, España), cuyo principio activo es el sulfato hidróxido cloruro de aluminio. Dado la homogeneidad de las muestras, no fue necesario ajustar o modificar el valor del pH, manteniéndose este entre 7 y 8.

Para realizar los ensayos de CF se hizo uso de 6 vasos de precipitado de 1 litro de capacidad cada uno, a los que se les añadió 800 mL de muestra y la dosis de coagulante de trabajo. Durante cada ensayo se siguió el siguiente protocolo de trabajo propuesto por (Delgado et al., 2012): (1) agitación fuerte a 245 rpm durante 1 minuto, (2) agitación suave a 45 rpm durante 9 minutos, (3) reposo y sedimentación de la fracción coagulada- floculada durante 15 minutos.

Posteriormente, el sobrenadante se separó del lodo, se analizó y se conservó en frío a 4°C hasta la realización de los experimentos de ultrafiltración directa.

### 3.4.Limpieza de las membranas.

Tras finalizar los experimentos de filtrabilidad se aplicó un protocolo de limpieza de la membrana con el objeto de evaluar la contribución al ensuciamiento y la naturaleza de cada una de las siguientes fracciones: membrana sucia, enjuague, retrolavado y limpieza química. Para ello, se siguieron las siguientes etapas:

1. Enjuague de la membrana sucia (justo después de la limpieza física del experimento de filtrabilidad) en 1,2 L de agua destilada girando el módulo de membranas a 340 rpm durante 5 minutos.
2. Retrolavado de 1,2 L de agua destilada ( $J_B = 60 \text{ L/hm}^2$ )
3. Limpieza química en 1,2 L de una solución de 500 ppm de NaOCl.

Al comienzo del protocolo de limpieza y tras cada una de las etapas, se midió el valor de TMP o ensuciamiento alcanzado, sumergiendo la membrana en agua destilada y se analizaron los

SST y el COT. La medida de la presión se realizó siempre para un mismo valor de flujo de permeado ( $J = 39 \text{ L/hm}^2$ ).

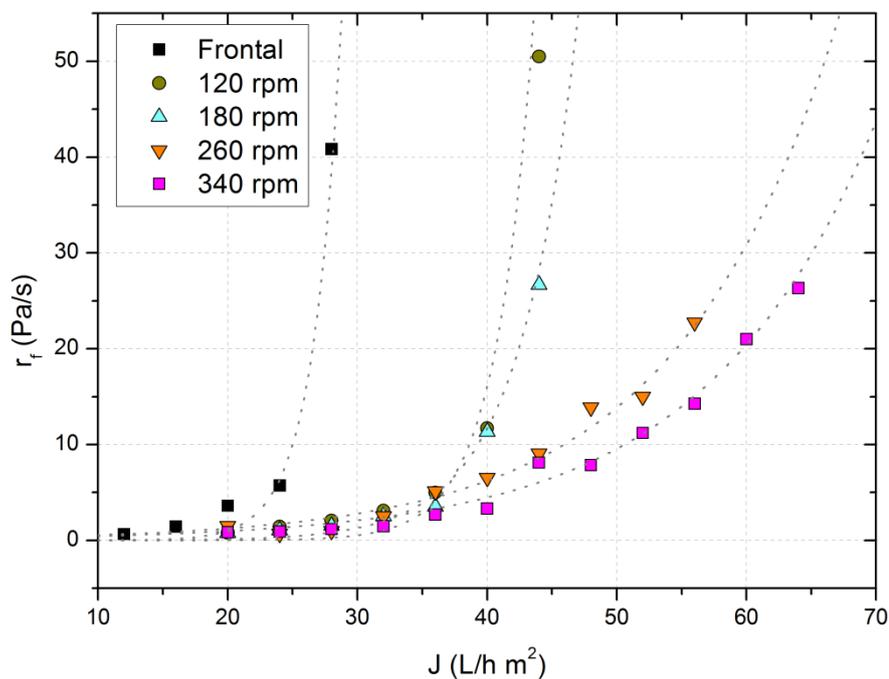
## 4. Resultados y Discusión

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Ultrafiltración directa de aguas residuales.

#### 4.1.1. Experimentos de flujo escalonado.

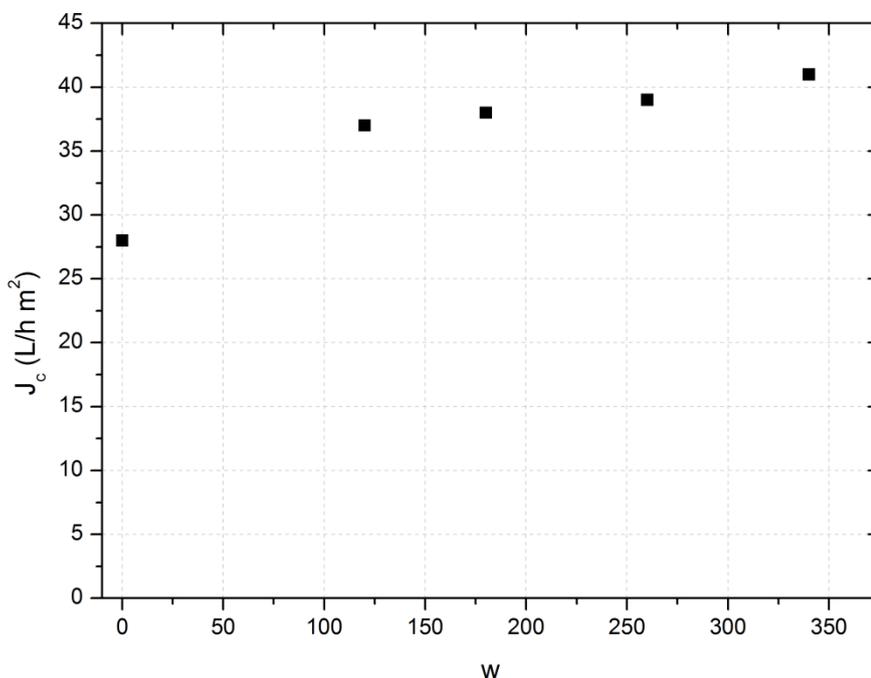
La figura 9 muestra las típicas curvas exponenciales de evolución de velocidad de ensuciamiento ( $r_f$ , que se define como  $\Delta\text{TMP}/\Delta t$ ) para cada uno de los escalones de flujo de permeado aplicados mediante el método de flujo escalonado (sección 3.3.2 de Materiales y Métodos). Los experimentos se realizaron para evaluar la filtrabilidad de la membrana para cuatro condiciones de rotación en continuo del módulo de membranas (120, 180, 260 y 340 rpm) y para el caso de filtración frontal. En esta última, tan solo se aplicó giro durante las etapas de retrolavado entre escalones, a 340 rpm.



**Figura 9.** Velocidad de ensuciamiento frente al flujo de permeado para UFD a diferentes velocidades de rotación del módulo de membranas.  $t_B = 30$  s y  $J_B = 60$  L/h m<sup>2</sup>.

Según Field et al. (1995), el flujo crítico puede definirse como “aquel flujo a partir del cual el ensuciamiento comienza a ser apreciable”. Generalmente, se acepta que por debajo del flujo crítico ( $J < J_c$ ) el ensuciamiento está asociado principalmente, a la adsorción de macromoléculas y la deposición de coloides sobre la membrana, mientras que por encima ( $J > J_c$ ) el ensuciamiento lo origina una rápida deposición de sólidos en la superficie del módulo que conducen a la formación de torta. Este hecho se debe fundamentalmente a que el transporte de macromoléculas no se ve afectado en gran medida por los esfuerzos cortantes generados por los promotores de turbulencia y si, por los fenómenos de difusión browniana (Meng et al., 2009). Con el fin de seguir un criterio objetivo que permita comparar los resultados con otros estudios experimentales y en base a ensayos previos de laboratorio, el flujo crítico se ha definido en el presente TFG, como aquel en el que el incremento de velocidades de ensuciamiento entre escalones sucesivos ( $\Delta r_f$ ) supera los 3,0 Pa/s.

En todos los casos, las curvas mostraron la misma tendencia: a flujos de permeado más bajos, la velocidad de ensuciamiento se mantiene prácticamente constante hasta alcanzar el valor crítico, donde esta diferencia se hace más acusada y  $r_f$  aumenta de forma abrupta. Sin embargo, los resultados sugieren que un aumento de la velocidad de giro permite reducir notablemente el ensuciamiento de la membrana, y como consecuencia aumentar el valor de  $J_c$  (Figura 10).



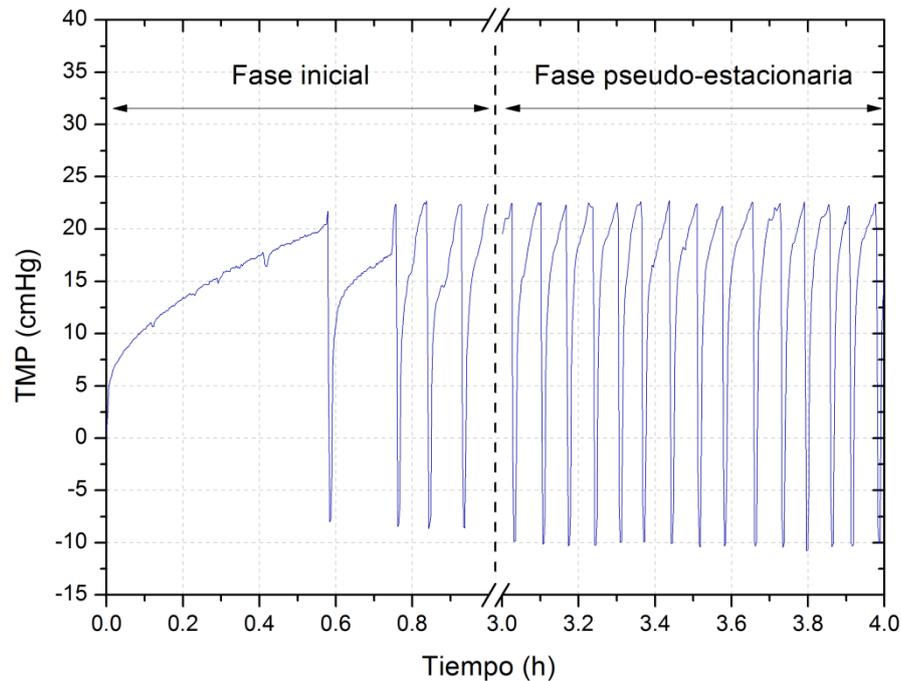
**Figura 10.** Valores de flujo crítico obtenidos a diferentes velocidades de giro durante los experimentos de flujo escalonado de UFD.

Este fenómeno puede explicarse como resultado de un balance entre el transporte de partículas por convección (originado por el flujo de permeado), el transporte de macromoléculas por fenómenos de difusión browniana y las fuerzas dispersivas o esfuerzos cortantes generados por el giro del módulo de membranas. De esta forma, a medida que aumenta la velocidad de giro, menos partículas logran alcanzar la superficie de la membrana lo que conduce a menores valores de  $r_f$ . Por tanto, mayores esfuerzos cortantes permitirán operar a mayores flujos de permeado y aumentar la productividad del sistema, si bien se producirá un incremento del consumo energético.

#### 4.1.2. Experimentos de filtrabilidad de corta duración.

A la vista de los resultados obtenidos en los experimentos de flujo escalonado, se decidió evaluar el comportamiento de la unidad de UFD mediante experimentos de filtrabilidad de corta duración (4 horas). Para ello, se estudiaron tres condiciones de giro diferentes: frontal, 120 y 260 rpm. Cada uno de los experimentos se realizó con los valores de  $J_c$  obtenidos con

anterioridad. La presión transmembrana de consigna ( $TMP_{sp}$ ) se fijó en 23 cmHg y la duración ( $t_B$ ) y el flujo de retrolavado ( $J_B$ ) en 30 s y 60 L/h m<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 11.** Evolución temporal de la TMP con el tiempo durante un experimento de filtrabilidad de corta duración.  $J = 37$  L/h m<sup>2</sup>;  $TMP_{sp} = 23$  cmHg;  $t_B = 30$  s y  $J_B = 60$  L/h m<sup>2</sup>.

La figura 11 muestra un ejemplo de los perfiles típicos de TMP frente al tiempo obtenidos durante los experimentos de filtrabilidad. A medida que la membrana se va ensuciando, como consecuencia de la deposición de materia, la TMP aumenta hasta alcanzar la presión de consigna, en ese momento comienza automáticamente el ciclo de retrolavado. Durante el proceso de limpieza física, parte de la materia depositada será eliminada de la superficie por acción del retrolavado y re-dispersada al seno de la suspensión como resultado de los esfuerzos cortantes generados por el giro del módulo de membranas. Sin embargo, otra parte de la materia depositada quedará retenida en las fibras, contribuyendo al ensuciamiento irreversible del módulo. A medida que aumenta esta fracción de ensuciamiento irreversible, la duración de los ciclos se reduce y aumenta la frecuencia de las limpiezas por el carácter dinámico del sistema de control. Finalmente, se alcanza un equilibrio entre la materia

eliminada y depositada, pudiendo definirse un estado pseudo-estacionario en el que los ciclos de filtración exhiben un comportamiento estable.

La tabla 3 recoge los valores de los parámetros característicos empleados para evaluar el comportamiento del sistema en cada uno de los tres experimentos, en condiciones de flujo crítico, una vez alcanzado el estado estacionario (ciclos 23 a 26). El flujo neto, definido por la ecuación 5, cuantifica la productividad del sistema, ya que tiene en cuenta el permeado que se pierde para realizar las limpiezas físicas:

$$J_{neto} = \frac{J \cdot t_F - J_B \cdot t_B}{t_F + t_B} \quad \text{Ecuación 5}$$

**Tabla 3.** Parámetros característicos de los experimentos de filtrabilidad con UFD.

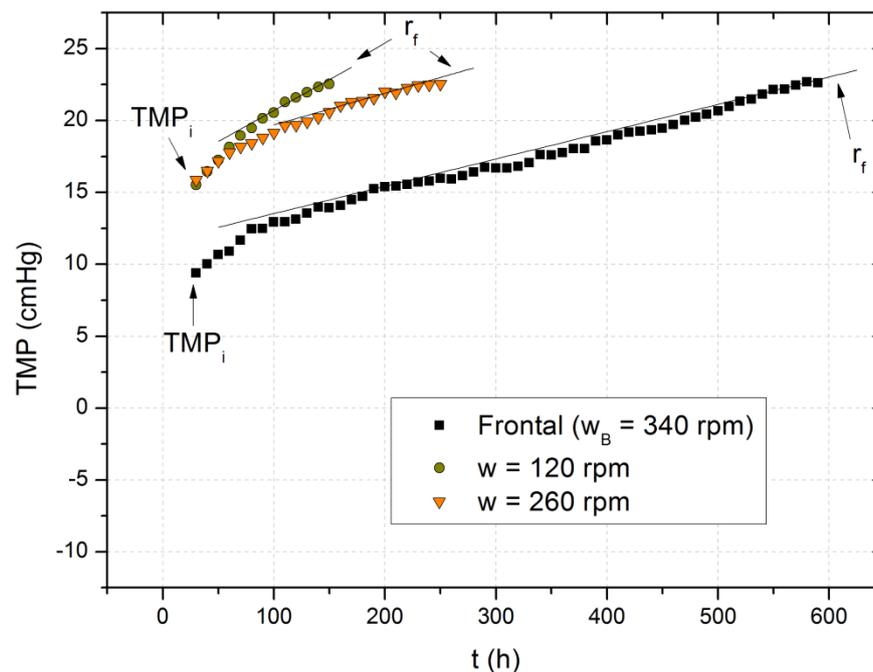
$\omega$ rpm	J L/h m <sup>2</sup>	TMP <sub>i</sub> cmHg	R <sub>i</sub> +R <sub>m</sub> m <sup>-1</sup>	t <sub>f</sub> min	r <sub>f</sub> cmHg/min	J <sub>neto</sub> L/h m <sup>2</sup>
Frontal	28	10,65±1,22	1,83·10 <sup>12</sup> ±2,1·10 <sup>11</sup>	9,76±0,22	1,27	23,71±0,09
120	37	14,37±0,49	1,86·10 <sup>12</sup> ±6,4·10 <sup>10</sup>	2,63±0,40	3,28	21,33±1,86
260	39	15,57±0,31	1,92·10 <sup>12</sup> ±3,8·10 <sup>10</sup>	4,09±0,29	1,82	28,18±0,72

Tal y como se desprende de los resultados, a lo largo de los tres experimentos se obtuvieron valores similares de ensuciamiento irreversible, con valores de R<sub>i</sub>+R<sub>m</sub> que oscilaron entre 1,83·10<sup>12</sup> y 1,92·10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup> (R<sub>m</sub> = 9,67·10<sup>11</sup>±3,23·10<sup>11</sup>), lo que supone una contribución del 22% al ensuciamiento global de la membrana. Por otro lado, las mayores duraciones de ciclo se obtuvieron durante el experimento realizado en frontal. En base a la ley de Darcy (TMP=J·R·μ), este resultado está íntimamente relacionado con los flujos de flujo de permeado aplicados (J = 28 L/h m<sup>2</sup>), que consecuentemente condujeron a valores de TMP<sub>i</sub> más bajos. De esta forma, al mantenerse la presión de inicio del retrolavado constante (TMP<sub>sp</sub> = 23 cmHg) independientemente de la velocidad de giro empleada, cabe esperar que el tiempo de filtración sea mayor al imponer flujos menores.

Si se atiende a los valores de r<sub>f</sub>, los resultados muestran que cuando el sistema opera bajo condiciones de giro continuo, la velocidad de ensuciamiento disminuye con ω. Este resultado concuerda con estudios previos (Ruigómez et al., 2016) y pone de manifiesto que mayores

velocidades de giro favorecen el transporte y la re-dispersión de partículas hacia el seno de la suspensión. No obstante, es sabido que la presencia continuada de esfuerzos cortantes puede disminuir el tamaño de partícula en el seno de la suspensión, contribuyendo de forma negativa al ensuciamiento de la membrana (Meng et al., 2009) Este hecho podría justificar los menores valores de  $r_f$  observados en los experimentos realizados en condiciones de filtración frontal.

Asimismo, los resultados indican que si bien la deposición de partículas durante la etapa de filtración no se mitiga al operar en frontal, el retrolavado consigue desprender la torta previamente formada, y los esfuerzos cortantes resultantes de operar a 340 rpm son capaces de re-dispersar efectivamente la materia al seno de la suspensión.



**Figura 12.** Ciclos de filtración en el estado pseudo-estacionario, para las diferentes condiciones de giro estudiadas.

No obstante, el hecho de operar bajo unas condiciones de flujo más conservadoras, puede afectar negativamente a la productividad final del sistema. De esta forma, los valores de  $J_{\text{neto}}$  obtenidos en frontal han sido inferiores, en un 18%, a los alcanzados con la operación con giro continuo del módulo de membranas a 260 rpm. Bajo estas últimas condiciones, se

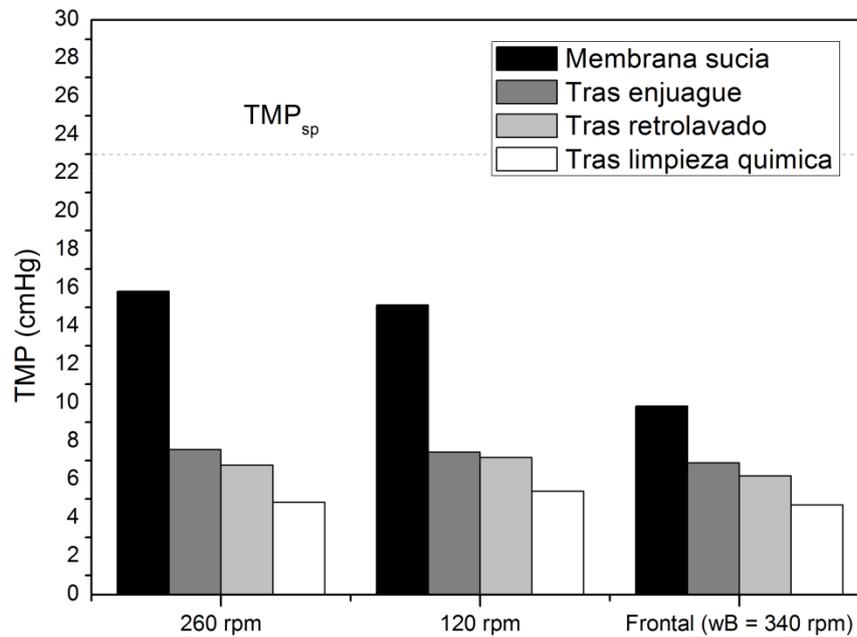
obtuvieron duraciones de ciclo de aproximadamente, 4 minutos, similares a la empleadas habitualmente en sistemas temporizados (Robles et al, 2013). Por el contrario, los resultados más desfavorables se obtuvieron al operar a 120 rpm, como consecuencia de una menor mitigación y re-dispersión del ensuciamiento durante los ciclos de filtración y retrolavado, respectivamente. Todo ello dio lugar a duraciones de ciclo muy bajas (2,63 min) y productividades de 21,33 L/h m<sup>2</sup>.

#### **4.1.3. Caracterización de las diferentes contribuciones al ensuciamiento del módulo de membranas.**

La figura 13 muestra la contribución en términos de presión, de las diferentes especies que se mantienen en la membrana al final de cada una de las etapas del protocolo de limpieza aplicado (membrana sucia, enjuague, retrolavado y limpieza química) descrito en el apartado de materiales y métodos.

En base a los resultados obtenidos, si bien es cierto que todos los ensayos de laboratorio mostraron la misma tendencia, la fracción correspondiente a la “membrana sucia” obtenida tras los experimentos realizados con filtración frontal presentó los menores valores de TMP. Puesto que el protocolo de limpieza se ha aplicado bajo las mismas condiciones de operación en todos experimentos, esto sugiere que la eficacia de las limpiezas físicas fue superior bajo estas condiciones:  $\omega = 340$  rpm, logrando eliminar y re-dispersar más materia.

Los resultados obtenidos también muestran que la contribución de cada una de las fracciones es muy parecida, independientemente del giro de la membrana utilizado. De hecho, tras la etapa de enjuague se obtuvieron valores de TMP comprendidos entre 6,9 y 7,6 cmHg; que constituyen las mayores reducciones de TMP obtenidas. Esto indica que el ensuciamiento es mayoritariamente externo y que podría ser re-dispersado eficazmente modificando las condiciones de operación de las limpiezas físicas (mayor duración, mayores velocidades,...). Por su parte, los resultados también sugieren que el ensuciamiento interno logra cierto grado de consolidación, no pudiendo ser eliminado por acción del retrolavado, siendo necesarias etapas de limpieza química para regenerar la membrana.



**Figura 13.** Valores de TMP alcanzados tras cada etapa del protocolo de limpieza aplicado a la membrana de ultrafiltración tras los ensayos de UFD con agua residual.

Estos resultados están relacionados con las concentraciones de sólidos obtenidas en las suspensiones de limpieza tras cada una de las etapas del protocolo (Tabla 4).

**Tabla 4.** Concentración de SST y COT en las suspensiones de limpieza.

Parámetro	Unidades	Frontal			w = 120 rpm			w = 260 rpm		
		E	R	LQ	E	R	LQ	E	R	LQ
SST	mg/L	5,0	-	2,4	10	2,5	10	10	-	10
COT	mg/L	1,2	1,9	3,1	2,4	2,6	1,1	3,6	1,9	2,6

E: enjuague; R: retrolavado; LQ: limpieza química

Como puede desprenderse de la tabla 4, en cada una de las fracciones de limpieza, la concentración de SST es mayor durante el enjuague y la limpieza química, mientras que en la etapa de retrolavado de la membrana los valores son muy bajos, hasta el punto de no poder cuantificarse en dos de los tres experimentos realizados. Por su parte, las elevadas

concentraciones obtenidas en la etapa de limpieza química sugieren la presencia de sludging en los canales existentes entre las fibras de la membrana. Este fenómeno usualmente se asocia a “zonas muertas” de la membrana donde los esfuerzos generados por los promotores de turbulencia no surten efecto, lo que lleva a la deshidratación de los sólidos y la generación de ensuciamiento de carácter irreversible (Drews, 2010).

Por último, los valores de COT, generalmente relacionados con la presencia de macromoléculas solubles, permanecieron en valores comprendidos entre 1,1 y 3,6 mg/L, sin que se observaran diferencias significativas entre las diferentes etapas de limpieza.

#### 4.1.4. Caracterización del permeado

Al finalizar cada uno de los experimentos de filtrabilidad de corta duración, se tomaron 100 mL de permeado para ser analizados y comprobar la efectividad de la membrana para retener materia.

**Tabla 5.** Calidad del permeado obtenido tras la UFD del agua residual.

$\omega$	Turbidez	pH	Conductividad	DQO
rpm	NTU		$\mu\text{S/cm}$	mg/L
Frontal	1,10	8,10	1892	234
120 rpm	5,05	7,96	1810	225
260 rpm	4,98	8,13	1798	150

Tal y como se recoge en la Tabla 5, los resultados obtenidos para cada uno de los diferentes parámetros evaluados fueron similares, independientemente de la velocidad de giro aplicada. Esto sugiere que la calidad del permeado depende principalmente de las características del módulo de filtración y no tanto, de las condiciones de operación.

Asimismo, el permeado no presentó materia particulada y los valores de turbidez fueron inferiores o iguales a 5 NTU en todos los ensayos de laboratorio, cumpliendo así los límites establecidos en el RD 1620/2007, de 7 de diciembre, “*por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*” para ciertos usos, tales como riego de cultivos, recarga de acuíferos por percolación, etc. No obstante, como consecuencia de las elevadas concentraciones de materia orgánica presentes en el efluente (DQO = 203±46 mg/L),

los límites establecidos por el RD 509/1996, “*por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas*” (DQO <125 mg/L) se ven superados. Esto implica que el permeado no podría ser vertido, y por tanto, tampoco reutilizado. Ello plantea la necesidad de incluir etapas de pretratamiento o post-tratamiento que contribuyan a cumplir las normativas indicadas.

## **4.2. Ultrafiltración directa de aguas residuales pre-tratadas mediante coagulación- floculación.**

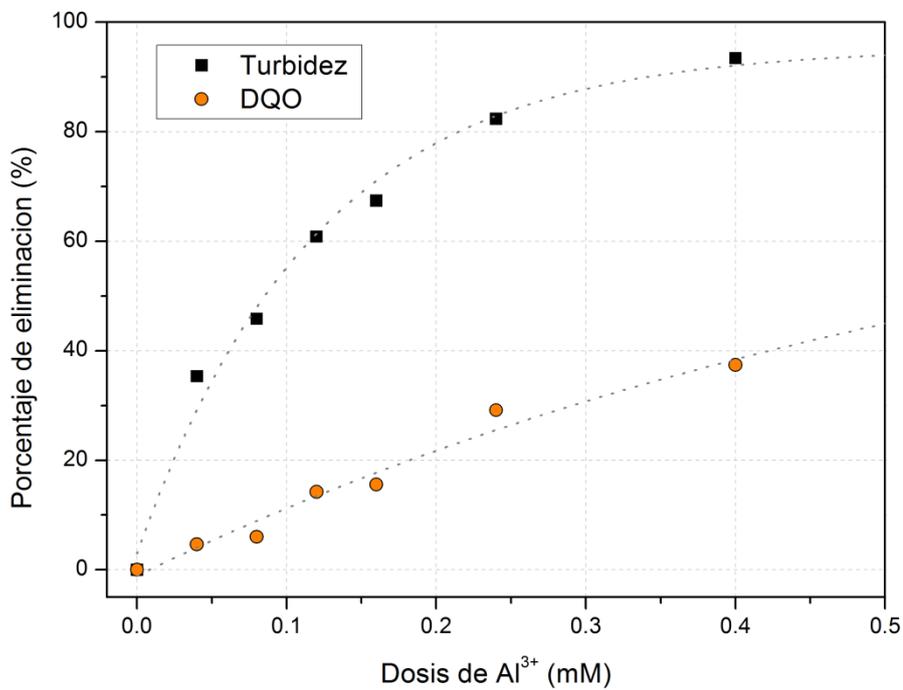
Con la finalidad de mejorar la calidad del permeado obtenido a partir del proceso de UFD, fundamentalmente su contenido en materia orgánica, en el presente apartado se presentan los resultados obtenidos al evaluar la ultrafiltración del agua residual pretratada por un proceso convencional de coagulación-floculación (CF). Tal y como se describe en la sección Materiales y Métodos, se eligió para este estudio, el coagulante comercial DEFLOCAR, cuyo principio activo es el sulfato hidróxido cloruro de aluminio.

### **4.2.1. Ensayos de coagulación floculación.**

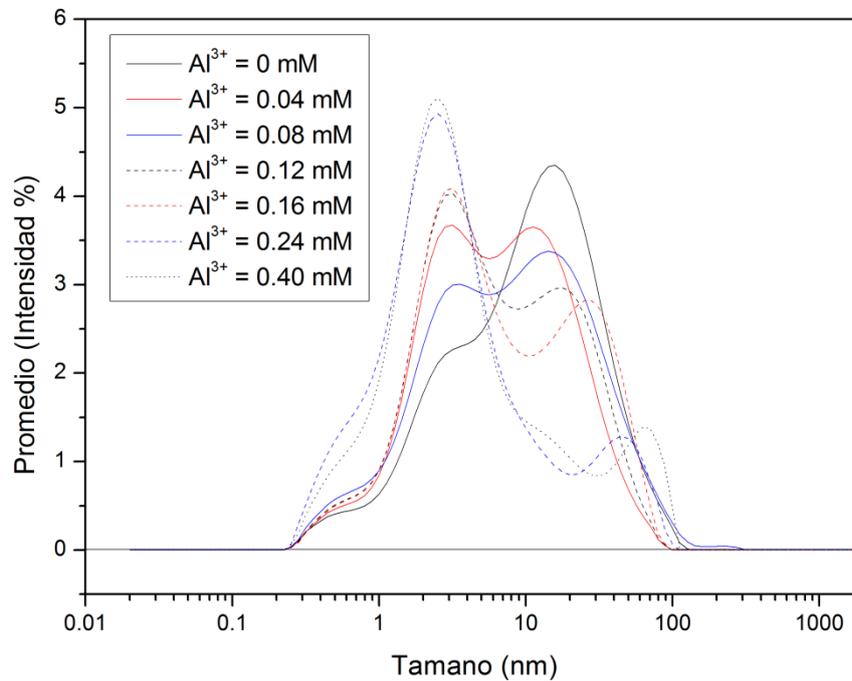
Como estudio previo a los experimentos de UFD con agua pretratada, se realizó un estudio en “*jar-test*” de coagulación-floculación para determinar la concentración óptima de coagulante a emplear.

La figura 14 muestra la eficacia de reducción de turbidez y DQO del agua residual cuando la concentración de  $Al^{3+}$  se incrementó hasta una concentración 0,40 mM. Con esta concentración de DEFLOCAR se obtuvo una eliminación máxima de turbidez del 93,4 %, reduciendo el valor inicial desde 164 hasta 10,8 UNTs. Por su parte, bajo estas mismas condiciones, la DQO se redujo un 37,4 %, desde 449 hasta 281 mg/L. Generalmente, este comportamiento se atribuye a un mecanismo de “coagulación por barrido” donde los coloides presentes en el agua son adsorbidos sobre un precipitado de hidróxido de aluminio, de forma que a medida que disminuye su concentración en la suspensión, el porcentaje de eliminación de turbidez se estabiliza dando lugar a la meseta observada (Adin y Asano, 1998). A su vez, tal y como era de esperar, los resultados de distribución de tamaño de partícula (DTP)

reflejaron una disminución gradual del tamaño medio en el sobrenadante a medida que aumenta la concentración de coagulante, como consecuencia de la eliminación de coloides por sedimentación (Figura 15). Además, a diferencia de otros estudios (Cui et al., 2016) en los que la máxima eliminación de materia se alcanza en el punto isoelectrico (potencial Zeta = 0), en este caso particular, el valor de potencial Zeta no sufrió grandes variaciones (desde -13,8 hasta -11,1), lo que sugiere que la neutralización de cargas no es el mecanismo predominante en la eliminación de coloides (Tabla 6) (Delgado et al., 2012).



**Figura 14.** Eficacia de reducción de turbidez y DQO del agua residual en función de la concentración de  $Al^{3+}$



**Figura 15.** Distribución de tamaño de partícula del sobrenadante resultante de los ensayos “jar-test” para dosis de  $Al^{3+}$  comprendidas entre 0 y 0,40 mM.

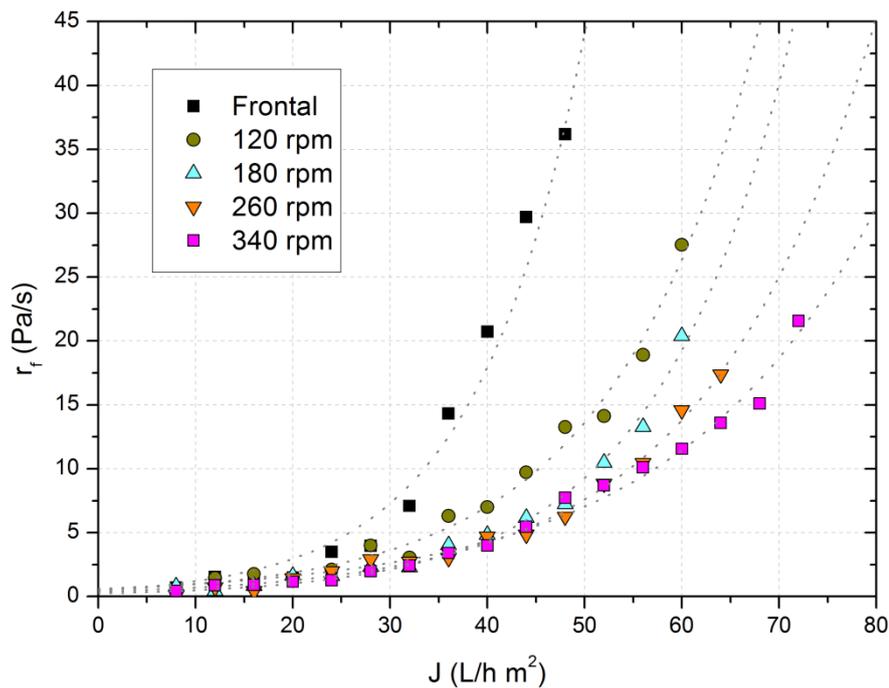
Por otra parte es necesario indicar que al aumentar la concentración de coagulante aplicado, se produjo un ligero descenso de pH desde 7,49 hasta 7,19. Esta disminución es similar a la observada por otros autores (Cui et al., 2016) y puede ser atribuida al uso de coagulantes metálicos ácidos, que podrían reducir la alcalinidad del agua. Finalmente, cabe destacar que un aumento de la concentración de  $Al^{3+}$  no contribuyó a aumentar la salinidad del sobrenadante.

**Tabla 6.** Principales características del sobrenadante tras el ensayo “jar test” de CF del agua residual.

		Dosis $Al^{3+}$ (mM)						
	Unidades	0	0,04	0,08	0,12	0,16	0,24	0,40
pH		7,49	7,44	7,40	7,37	7,31	7,40	7,19
Conductividad	mS/cm	2,22	2,21	2,21	2,20	2,20	2,21	2,20
Potencial Zeta	mV	-13,8	-13,7	-13,6	-12,9	-13,8	-12,4	-11,1

### 4.2.2. Experimentos de flujo escalonado.

Con el propósito de evaluar la filtrabilidad del sobrenadante obtenido tras el proceso de CF ( $Al^{3+}=0,40$  mM), en el presente apartado se realizaron ensayos de flujo escalonado, reproduciendo las condiciones de operación descritas en el apartado 4.1.1.

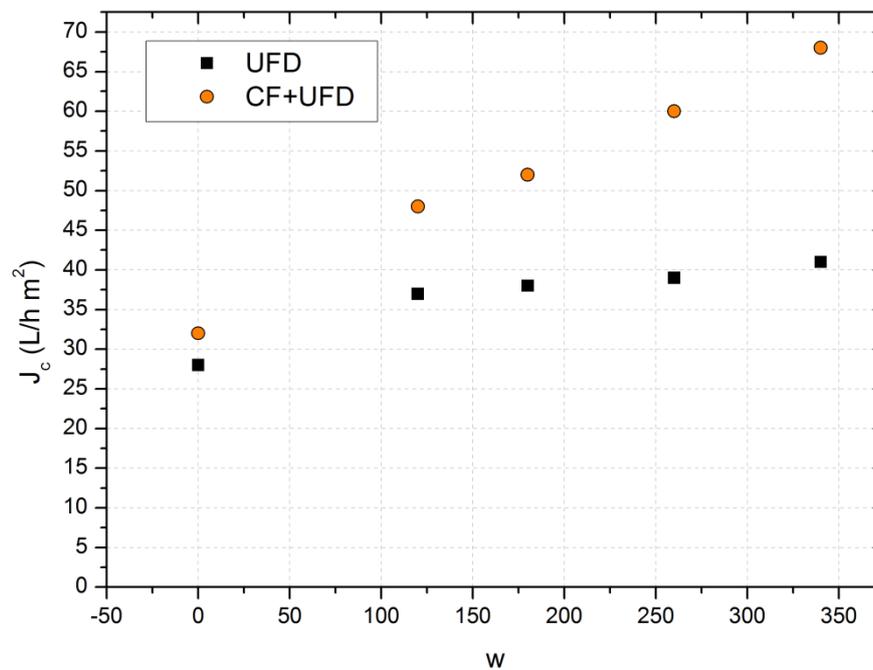


**Figura 16.** Velocidad de ensuciamiento frente al flujo de permeado para UFD de agua pretratada mediante CF ( $Al^{3+} = 0,40$  mM) y diferentes velocidades de rotación del módulo de membranas.  $t_B = 30$  s y  $J_B = 60$  L/h m<sup>2</sup>.

Como era de esperar, la eliminación de materia coloidal repercute favorablemente sobre la filtrabilidad del sistema, suavizando las curvas exponenciales típicas de este tipo de ensayos (figura 16). De nuevo, como ya ocurriera en los experimentos de UFD con agua residual, un aumento de la velocidad de rotación condujo a una disminución de las velocidades de ensuciamiento. Este resultado pone de manifiesto que el giro del módulo de membranas no solo permite mitigar el ensuciamiento originado por materia particulada, sino también por macromoléculas solubles, lo que es consistente con los resultados observados por López-Leiva et al., 1980, durante la ultrafiltración de albúmina de serum bovino (BSA) y leche

desnatada. Durante sus ensayos, dicho autor observó que la velocidad de giro era capaz de disminuir el efecto de polarización por concentración, mejorando la filtrabilidad del sistema.

Finalmente, si se comparan los valores de flujo crítico obtenidos con UFD de agua residual y agua residual pretratada con CF ( $Al^{3+} = 0,40 \text{ mM}$ ), se observa como a medida que aumenta  $\omega$  la diferencia entre valores de  $J_c$  para una misma velocidad de giro es cada vez más acusada. De esta forma, a valores de  $\omega = 340 \text{ rpm}$  se logra aumentar el flujo crítico un 40% frente al 14% obtenido en condiciones de filtración frontal.



**Figura 17.** Comparativa de los flujos críticos obtenidos a diferentes velocidades de giro en los experimentos escalonados de UFD de agua residual y agua residual pretratada con CF ( $Al^{3+} = 0,40 \text{ mM}$ ).

#### 4.2.3. Experimentos de filtrabilidad de corta duración y caracterización del ensuciamiento.

Para evaluar la filtrabilidad del sistema bajo diferentes condiciones de giro de la membrana al alimentar agua residual pretratada, se realizaron tres experimentos empleando las mismas condiciones de operación ( $J$ ,  $\omega$ ,  $J_B$  y  $t_B$ ) que en el apartado 4.1.2. No obstante, debido a que en esta ocasión el sistema trabajó con flujos de permeado ( $J = 28, 37 \text{ y } 39 \text{ L/hm}^2$ ) en condiciones

subcríticas, el tiempo de operación se prolongó hasta alcanzar el mismo número de ciclos en los que se definió el estado pseudo-estacionario (ciclos 23 a 26) para los experimentos de 4 horas.

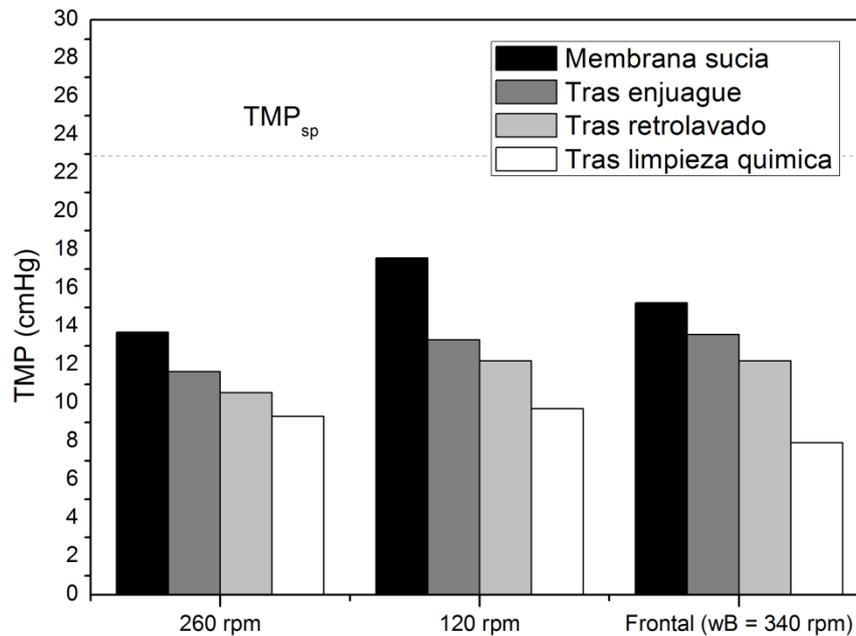
Los resultados nuevamente mostraron la misma tendencia que la observada durante los ensayos de UFD con agua residual: valores similares de la resistencia por ensuciamiento irreversible ( $R_i$ ) independientemente del valor de  $\omega$ , y menores velocidades de ensuciamiento en condiciones de filtración frontal ( $J = 28 \text{ L/hm}^2$ ). A su vez, los experimentos de giro continuo mejoraron en duración y productividad al aumentar  $\omega$ . Además, la eliminación de materia coloidal obtenida por acción del coagulante sugiere que sería factible operar bajo condiciones de operación más severas (mayores  $J$ ) para valores de  $\omega$  de 260 rpm en filtración frontal, donde se obtuvieron bajos valores de  $r_f$  y duraciones elevadas de los ciclos de filtración.

**Tabla 7.** Parámetros característicos de los experimentos de filtrabilidad con UFD del agua residual pretratada con CF.

$\omega$ rpm	$J$ L/hm <sup>2</sup>	TMP <sub>i</sub> cmHg	Ri+Rm m <sup>-1</sup>	t <sub>f</sub> min	r <sub>f</sub> cmHg/min	J <sub>neto</sub> L/hm <sup>2</sup>
Frontal	28	9,56±0,33	1,64·10 <sup>12</sup> ±5,58·10 <sup>10</sup>	121,99±24,72	0,11	27,63±0,07
120	37	16,14±0,89	2,09·10 <sup>12</sup> ±1,16·10 <sup>11</sup>	5,63±1,59	1,22	28,59±2,58
260	39	13,94±0,09	1,72·10 <sup>12</sup> ±1,16·10 <sup>11</sup>	27,06±4,82	0,34	37,16±0,31

No obstante, el principal inconveniente de operar bajo condiciones de flujo subcrítico en presencia de poca materia particulada, radica en el carácter del ensuciamiento que se produce en la membrana. Habitualmente, el ensuciamiento por macromoléculas se asocia con bloqueo o reducción de poros y la formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana. Este tipo de ensuciamiento por lo general, se consolida fácilmente y es más difícil de eliminar (Ye et al., 2005), lo que concuerda con los resultados de TMP obtenidos tras aplicar cada una de las fases del protocolo de limpieza. En esta ocasión, se puede observar como la etapa de enjuague la TMP se redujo de un 70% a un 25% como consecuencia de la eliminación de coloides y partículas finas en el proceso de CF. Asimismo, la contribución del retrolavado aumentó ligeramente desde un 8 hasta un 12%. Finalmente, tras dos horas de limpieza en hipoclorito, tan solo se logró recuperar un 60% de la permeabilidad inicial del módulo de

membranas, lo que hizo necesario aplicar tiempos de limpieza química mayores a fin de recuperar el valor de resistencia de la membrana,  $R_m$ .



**Figura 18.** Valores de TMP alcanzados tras cada etapa del protocolo de limpieza aplicado a la membrana de ultrafiltración tras los ensayos de UFD con agua residual pretratada con CF.

#### 4.2.4. Caracterización del permeado

La Tabla 8 recoge los valores promedio de los parámetros elegidos en el presente TFG, para caracterizar el permeado obtenido tras el proceso de UFD del agua residual pretratada con CF ( $Al^{3+} = 0,40$  mM). En esta ocasión, los datos se muestran agrupados sin tener en cuenta la velocidad de ensuciamiento, tras comprobar previamente que  $\omega$  no influye en la calidad del permeado. Nuevamente, la UF consiguió eliminar por completo la materia particulada alcanzando valores de turbidez del orden de 5 UNT. Además el pretratamiento por CF permitió obtener valores de DQO en el permeado en torno a 75 mg/L, lo que supuso una reducción del orden del 90% de la DQO presente en el agua residual. De esta forma, el efluente cumple con los criterios establecidos por la normativa vigente en cuanto a eliminación de DQO y de materia particulada para vertido (RD 509/1996).

**Tabla 8.** Calidad del permeado obtenido tras la UFD del agua residual pretratada con CF.

Parámetro	Unidades	Valor promedio	Desviación estándar
Turbidez	UNT	4,6	3,8
pH		8,6	0,1
Conductividad	mS/cm	1598	75
DQO	mg/L	76,3	22,4
Na <sup>+</sup>	mg/L	189,1	0,4
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	30,9	0,7
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	15,5	0,4

No obstante, hay que destacar la alta conductividad del agua producto ( $1598 \pm 75 \mu\text{S/cm}$ ) y la relación entre los iones Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> ( $\text{SAR} = 6,4 \text{ meq/L}$ ). Ambos parámetros son determinantes a la hora de reutilizar el agua para riego agrícola o de zonas verdes. Según la norma Riverside (Anexo I), y de acuerdo a las características del agua (zona C3-S2 del diagrama), su uso quedará condicionado al riego de suelos con buen drenaje, empleando volúmenes de agua en exceso y utilizando cultivos muy tolerantes a la salinidad. Además, existirá cierto peligro de acumulación de sodio en el terreno debido a su concentración.

Finalmente, destacar que la posible reutilización del permeado obtenido quedará sujeta al análisis microbiológico, y que este descarte la presencia de *Escherichia coli* y nematodos intestinales, así como el contenido en nutrientes (N y P) para evitar problemas de eutrofización.

## 5. Conclusiones

## 5. Conclusiones

Los estudios desarrollados en el presente TFG sugieren que la utilización de la UFD para depurar aguas residuales es factible siempre y cuando vaya acompañada o bien, de un pretratamiento o bien, de un post tratamiento que asegure la calidad del agua tratada en términos de DQO, para su reutilización o vertido. Asimismo, los resultados mostraron que la rotación del módulo de membranas permite mitigar el ensuciamiento y recuperar parcialmente la permeabilidad inicial de la membrana cuando se usa de forma conjunta con el retrolavado, durante los procesos de limpieza física. Asimismo, de la presente investigación es posible obtener otras conclusiones relevantes como son:

- Operar a mayores velocidades de rotación del módulo de membranas durante la UFD de agua residual permite mejorar la mitigación de depósito de partículas sobre la membrana e incrementar el valor de flujo crítico del sistema, lo que conduce a mayores productividades.
- Los experimentos de corta duración revelaron el mismo grado ensuciamiento irreversible, independientemente de la velocidad de giro aplicada. No obstante, la presencia continuada de esfuerzos cortantes pudo disminuir el tamaño de partícula, favoreciendo los fenómenos de ensuciamiento.
- Las limpiezas físicas realizadas bajo condiciones de filtración frontal permitieron re-dispersar la torta de manera eficaz. Bajo estas condiciones se obtuvieron las menores velocidades de ensuciamiento.
- Los resultados obtenidos tras aplicar el protocolo de limpieza revelaron que la principal contribución al ensuciamiento del módulo de membranas es la deposición externa de materia, si bien es cierto que se observó cierto grado de ensuciamiento irreversible.
- La UFD permitió obtener un efluente libre de materia particulada y con valores promedio de turbidez de 5 UNT. Sin embargo, debido a su alto contenido en materia soluble (DQOs > 125 mg/L) no es apto para vertido, y por tanto, tampoco para su reutilización.

- La incorporación de un pretratamiento de coagulación-floculación al proceso de UFD, permitió reducir la turbidez originada por los coloides en suspensión en un 90%, incrementando notablemente los valores de flujo crítico.
- Los resultados obtenidos durante los ensayos de UFD con agua pretratada también demostraron que el giro del módulo de membranas no solo permite mitigar el ensuciamiento originado por materia particulada, sino también por las macromoléculas solubles.
- El protocolo de limpieza de las membranas en los ensayos de UFD del agua residual pretratada reveló un mayor grado de ensuciamiento irreversible por macromoléculas, asociado al bloqueo o reducción de poros y la formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana.
- La UFD con pretratamiento por CF del agua residual permitió obtener valores de eliminación globales en términos de DQO del 90%, con valores promedio próximos a 75 mg/L, lo que permite reutilizar el efluente obtenido.

## 5.1. Conclusions

The studies developed in the present TFG suggest that the use of membrane UFD is feasible as long as it is coupled with a pre-treatment or a post-treatment to ensure the permeate quality in terms of COD for reuse or disposal. The results also showed that membrane module rotation mitigates membrane fouling and partially recover the initial permeability when is used with backwashing during physical cleaning processes. From this research the following conclusions are obtained:

- Operate at higher membrane modules rotating speeds during the wastewater UFD improves particle mitigation and increase the value of the critical flux, leading to higher productivities.
- Short term assays revealed that the same degree of irreversible fouling was reached regardless of the applied rotating speed. However, the presence of continuous shear rates may reduce the particle size favouring the fouling phenomena.
- Physical cleanings under dead-end filtration conditions allowed an effective cake re-dispersion. Under these conditions the lower fouling rates were obtained.

- The results obtained after applying the cleaning protocol revealed that the main contribution to membrane fouling was the external matter deposition. In addition, some degree of irreversible fouling was observed.
- UFD allowed obtaining effluents free of particulate matter and with average values of turbidity close to 5 NTU. However, due to its high content of soluble matter ( $DQO_s > 125 \text{ mg / L}$ ), it cannot be used to discharge or reuse.
- The use of a coagulation-flocculation (CF) pretreatment process coupled with UFD allowed turbidity reductions of 90%, increasing significantly the critical flux values obtained during the flux step method.
- The results obtained during the CF+UFD assays also showed that membrane module rotation not only mitigates the fouling caused by particulate matter, but also soluble macromolecules.
- The membrane cleaning protocol for CF+UFD assays revealed greater degrees of irreversible fouling as a result of the presence of macromolecules, usually associated to pore blockage or reduction and the formation of a gel layer on the membrane surface.
- UFD coupled with CF as wastewater pre-treatment led to overall COD removal percentages of 90%, with average values close to 75 mg/L, which allows reusing the effluent.

## 6. Bibliografía

## 6. Bibliografía

Adin, A., Asano, T., 1998. The role of physical chemical treatment in wastewater reclamation and reuse, *Water Sci. Technol.* 37 (10) 79 – 90.

Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J. F., 2002. Tratamiento físico – químico de aguas residuales: coagulación - floculación. 1ª ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia. ISBN 84-8371-308-X.

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association/Water Environment Federation, DC. USA.

Asano, T., Burton, F., Leverenz, H., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G., 2006, Water Reuse. Issues, Technologies and Applications. 1st ed., Metcalf & Eddy, Mc Graw- Hill. New York.

Audrey, L., 2003. Chapter 3 - Industrial waters. In Simon Judd, Bruce Jefferson (Eds.), Membranes for industrial wastewater recovery and re-use: 75-101.

Baker, R. W., 2004. Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Lto ISBN: 0-470-85445-6.

Bouhabila, E. H., Ben Aïm, R., Buisson, H., 1998. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination*, 118(1–3), 315-322.

Delgado Díaz, S., Vera Peña, L., González Cabrera, E., Martínez Soto, M., Vera Cabezas, L. M., Bravo Sánchez, L. R., 2012. Effect of previous coagulation in direct ultrafiltration of primary settled municipal wastewater. *Desalination*, 304, 41-48.

Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors- Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science* 363, 1-28.

Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A., Gupta, B. B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of membrane Science* 100, 259-272.

Japas, M. S., Rubinstein, N. A., Gómez, A. L. R., 2015. Reverse osmosis contributing to metal zoning in porphyry type deposits: A case study. *Ore Geology Reviews*, 71, 191-202.

- Judd, S. J., 2011. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 2nd ed., Elsevier Science Lto, Oxford.
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I. S., Judd, S. J., 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 227(1–2), 81-93.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T. A. G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2): 17-53.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* 314, 169- 188.
- Lopez-Leiva, M., 1980. Ultrafiltration at low degrees of concentration polarization: Technical possibilities. *Desalination*, 35, 115-128.
- Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., Wintgens, T., 2006. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187(1–3), 271-282.
- Meng, F., Cahe, S. R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H. S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors(MBRs): Membrane foulins and membrane material. *Water Research* 43, 1489- 1512.
- Metcalf & Eddy, Inc 1995. *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*, 3ª ed., McGraw Hill.
- Metsämuuronen, S., Howell, J., Nyström, M., 2002. Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast. *Journal of Membrane Science*, 196(1), 13-25.
- Michael-Kordatou, I., Michael, C., Duan, X., He, X., Dionysiou, D. D., Mills, M. A., Fatta-Kassinos, D., 2015. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research*, 77, 213-248.
- Morales., M., 2010. *Filtrabilidad de suspensiones microbianas en biorreactores de membrana*. Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna.

Ognier S., Wisniewski, C., Grasmick, A., 2002. Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension. *J. Membrane Sci.*, 209, 27-37.

Ognier, S. Wisniewski, C., Grasmick, A., 2004. Membrane Bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: A local critical flux concept. *Journal of Membrane Science* 229, 171-177.

Pierre, B., 2010. Chapter 9 - Membrane bioreactors: Theory and applications to wastewater reuse. In *Sustainability science and engineering, Volume 2*: 255-292.

Pollice, A., Brookes, A., Jefferson, B., Judd, S., 2005. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors — a review of recent literature. *Desalination*, 174(3), 221-230.

REAL DECRETO 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

REAL DECRETO 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas para usos urbanos, agrícolas, industriales, recreativos o ambientales.

Robles, A., Ruano, M. V., Ribes, J., Ferre, J., 2013. Performance of industrial scale hollow-fibre membrane in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system at mesophilic and psychrophilic conditions. *Separation and Purification Technology* 104, 290- 296.

Ruigómez, I., Vera, L., González, E., González, G., Rodríguez Sevilla, J., 2016. A novel rotating HF membrane to control fouling on anaerobic membrane bioreactors treating wastewater. *Journal of Membrane Science*, 501, 45- 52.

Scott, K., 1998. Section 2 - Membrane materials, preparation and characterisation. In *Handbook of industrial membranes (second edition)*: 187-269.

Smith, P. J., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Ben-Aim, R., Nguyen, H., 2006. A new approach to backwash initiation in membrane systems. *Journal of Membrane Science*, 278(1–2), 381-389.

U.S. Salinity Laboratory Staff, 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. USDA Agric. Handbook. No 60. U.S. Gov. Print. Office. Washington, D.C.

Ye, Y., Clech, P. L., Chen, V., Fane, A. G., 2005. Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions. *Journal of Membrane Science*, 264(1-2), 190-199.

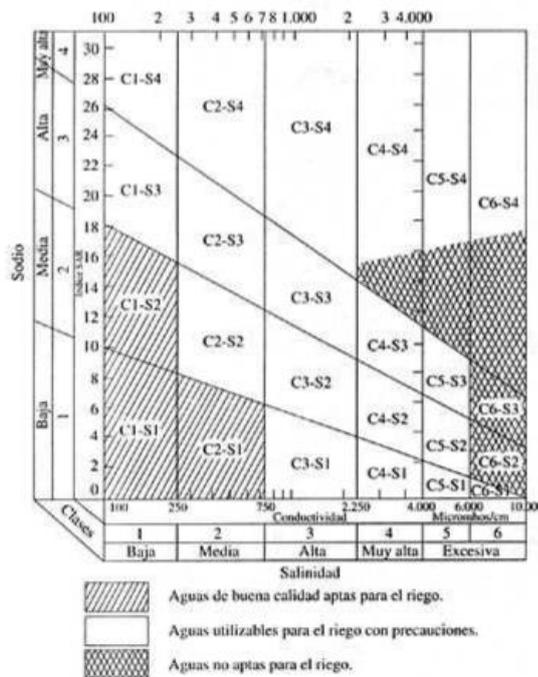
Zeman, L. J., Zydney, A. L., 1996. Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications. Marcek Dekker, Inc.

Zhang, J., Chua, H. C., Zhou, J., Fane, A. G., 2006. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2), 54-66.

## 7. Anexo I

## 7. Anexo I: Norma Riverside

Existen varias normas internacionales para evaluar la idoneidad de un agua salina para el riego, entre ellas destaca la Norma Riverside, la cual relaciona el índice de adsorción de sodio (SAR) y la conductividad del agua de riego. Esta norma clasifica las aguas en base al índice creciente de salinidad, desde C1 hasta C6, y de acuerdo a la concentración creciente de sodio, desde S1 hasta S4 (Figura 19).



**Figura 19.** Normas Riverside: Diagrama para clasificar las aguas de riego. Fuente: U.S. Salinity Laboratory Staff (1954).

Donde el SAR se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$SAR (meq/L) = \frac{Na^+}{((Ca^{2+} + Mg^{2+})/2)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 6}$$

