UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ESTUDIOS DE TRATABILIDAD DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL UTILIZANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

LAURA MARCELA ESPINOSA RODRÍGUEZ
ESPECIALISTA EN INGENIERÍA AMBIENTAL – ÁREA SANITARIA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Año 2015

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

TREATABILITY STUDIES INDUSTRIAL WASTEWATER USING MEMBRANE TECHNOLOGY

LAURA MARCELA ESPINOSA RODRÍGUEZ
ESPECIALISTA EN INGENIERÍA AMBIENTAL – ÁREA SANITARIA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Año 2015

ESTUDIOS DE TRATABILIDAD DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL UTILIZANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

LAURA MARCELA ESPINOSA RODRÍGUEZ
ESPECIALISTA EN INGENIERÍA AMBIENTAL-ÁREA SANITARIA

Trabajo de profundización presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería- Ingeniería Ambiental

Director (a):
Ph.D., Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga. UN de Colombia sede Manizales
Codirector (a):
Ph.D., Oscar Andrés Prado Rubio. UN de Colombia sede Manizales

Línea de Investigación:
Ambiental Área Sanitaria

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Año 2015

A Dios, a mis padres, hermanos y amigos más cercanos.

Gracias por su esfuerzo y apoyo a lo largo de este camino, esta es otra meta alcanzada con la ayuda de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a todas las personas que participaron en la elaboración de este trabajo de grado, gracias por sus asesorías, opiniones y correcciones.

Profesores: M.Sc., Maria Fanny Ocampo Barrero. PhD., Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga. PhD., Oscar Andrés Prado Rubio. Esp., Adela Londoño Carvajal. UN de Colombia sede Manizales.

LABORATORIO DE AGUAS y LABORATORIO DE PROCESOS PRODUCTIVOS de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

1 RESUMEN

El tratamiento del agua residual doméstica e industrial se ha constituido como un reto para los ingenieros ambientales, la remoción de nutrientes como nitrógeno y fósforo es uno de los temas de interés en la actualidad, el vertimiento sin previa remoción de nutrientes causa afectación de la fuente receptora; por estas razones se han implementado sistemas de tratamiento con etapas terciarias que permitan alcanzar dicha remoción. La tecnología de membranas como tratamiento terciario resulta ser una alternativa para la remoción de dichos contaminantes.

En el siguiente trabajo se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de tratabilidad realizadas para evaluar la remoción de nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT) del efluente de un sistema biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales. Las aguas residuales se producen durante un proceso de fermentación y destilación a escala piloto en el laboratorio de procesos productivos. Este efluente es llevado a un sistema de tratamiento de aguas residuales compuesto por un tanque de alimentación, un filtro anaerobio de flujo ascendente (F.A.F.A.), un reactor de discos rotatorios (Reactor de Biodisco) y un sedimentador. Cuando el agua sale del sedimentador se vierte al alcantarillado municipal. Se propone la implementación de un tratamiento terciario como la filtración con membrana para evaluar la remoción de nutrientes en el efluente.

Se inició con el arranque del sistema biológico, haciendo seguimiento de variables como pH, temperatura, demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT). Después de que se alcanzó un estado cuasi estacionario en el sistema, se realizó el proceso de filtración con membranas del efluente del sistema biológico, con el fin de evaluar la remoción de estos parámetros en el efluente.

En el proceso de filtración se estudió la influencia de un tratamiento previo como la coagulación y se determinó por prueba de jarras una dosis de 2000 mg/l de sulfato de aluminio. Después de la coagulación, se hizo pasar el agua clarificada a través de la membrana y se evaluaron las remociones de nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT). En esta etapa se utilizó una membrana de difluoruro de polivinilideno (PVDF) con un diámetro de poro de 0,22 µm, trabajando con un intervalo de presiones transmembranales entre 0,5 y 4 bar.

El proceso de filtración se llevó a cabo con tratamiento previo y sin este; se alcanzaron remociones de nitrógeno total (NT) de 80%, fósforo total (PT) de 90% y turbiedad de 75%, para la filtración con membrana con previa coagulación. Para el caso en el que no se realizó el tratamiento previo se alcanzaron remociones de nitrógeno total (NT) de 33%, fósforo total (PT) de 36% y turbiedad de 97%. Las remociones alcanzadas implementando como tratamiento terciario la filtración con membranas arrojan buenos resultados debido al alto porcentaje de remoción de nutrientes en el efluente para los dos escenarios de estudio. La filtración con membrana apoyada con un tratamiento previo resultó ser más eficiente para este caso.

Palabras clave: sistema biológico, coagulación, turbiedad, filtración con membrana, presión transmembranal, ensuciamiento, permeabilidad.

ABSTRACT

The treatment of domestic and industrial wastewater has become a challenge for environmental engineers, removal of nutrients such as nitrogen and phosphorus is one of the topics of current interest, dumping nutrient removal without cause impairment of source receiving, for these reasons have been implemented with tertiary treatment systems stages that achieve such removal. Membrane technology as tertiary treatment is an alternative for the removal of such contaminants.

In this paper the results of tests conducted to assess treatability removing total nitrogen (NT), and total phosphorus (TP) of a biological effluent treatment system for industrial wastewater is. Wastewater produced during fermentation and distillation process at pilot scale in the laboratory production processes. This effluent is taken to a system for wastewater treatment comprising a feed tank, an anaerobic upflow filter (FAFA), spinning disk reactor (Reactor biodisco) and a settler. When water leaves the settler poured into municipal sewers. Implementing a tertiary treatment as filtration membrane is proposed to evaluate the removal of nutrients in the effluent.

It began with the start of the biological system by tracking variables such as pH, temperature, chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP). After a quasi-steady state was reached in the system, the filtration process was carried out with membranes of the effluent of the biological system to evaluate the removal of these parameters in the effluent. In the filtration process the influence of pretreatment such as coagulation was studied and was determined by jar testing a dose of 2000 mg / l of aluminum sulfate. After coagulation, passed the clarified water through the membrane and the removal of nitrogen (TN), and total phosphorus (TP) were evaluated. A membrane of polyvinylidene difluoride (PVDF) was used with a pore diameter of 0.22 microns at this stage, working with a range of transmembrane pressures between 0.5 and 4 bar.

The filtration process was carried out without prior treatment with this; removals of nitrogen (TN) of 80%, total phosphorus (PT) turbidity of 90% and 75% for the membrane filtration is achieved with prior clotting. For the case in which pretreatment was not performed removals

of nitrogen (TN) of 33%, total phosphorus (PT) turbidity of 36% and 97% were achieved. The removals achieved by implementing and tertiary membrane filtration treatment gives good results due to the high percentage of removal of nutrients in the effluent for both scenarios studied. The membrane filtration supported by prior treatment was more efficient in this case.

Keywords: biological system, coagulation, turbidity, membrane filtration, transmembrane pressure, fouling, permeability.

Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS 5
1 RESUMEN 6
ABSTRACT 8
LISTADO DE SIGLAS Y ABREVIACIONES 13
Tabla I. Símbolos 13
Tabla II. Siglas y Abreviaciones 14
Lista de Tablas 15
Lista de Figuras 16
Lista de Fotografías 18
2 INTRODUCCIÓN 19
3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 22
4 OBJETIVOS 25
5 MARCO TEÓRICO 26
5.1 Aguas residuales en Colombia 26
5.2 Sistemas de tratamiento de aguas residuales 29
5.3 Remoción de nutrientes 32
5.4 Remoción de fósforo 33
5.4.1 Precipitación química 34
5.5 Remoción de nitrógeno 36
5.5.1 Nitrificación biológica 37
5.5.2 Desnitrificación biológica 39
5.6 Sistemas biológicos 40
5.7 Tecnología de membranas 42
5.7.1 Definición de las membranas 43

5.7.2 Naturaleza y tipos de membranas 45
5.7.3 Materiales de las membranas 47
5.7.4 Selección del material de la membrana 50
5.7.5 Fuerza impulsora para la separación 51
5.7.6 Proceso de filtración 56
5.7.7 Factores que afectan el desempeño de la separación 59
5.8 Remoción de nutrientes con membranas 65
6 METODOLOGÍA 66
6.1 Descripción del proceso implementado 66
6.1.1 Descripción de las etapas del proceso 67
6.1.2 Variables medidas en el proceso (Monitoreo) 73
6.1.3 Pruebas Preliminares 74
6.1.4 Filtración con membranas 75
7 RESULTADOS Y ANÁLISIS 79
7.1 Seguimiento del sistema de tratamiento biológico 79
7.1.1 Caracterización de la vinaza 79
7.1.2 Seguimiento de variables 79
7.2 Permeabilidad de las membranas 89
7.3 Filtración con membrana 94
7.3.1 Filtración sin previa coagulación 94
7.3.2 Filtración con previa coagulación 96
7.3.3 Filtración con previa coagulación 101
7.3.4 Influencia de la operación sobre la permeabilidad de la membrana 102
7.3.5 Reversibilidad del ensuciamiento - Limpieza de la membrana 103
7.3.6 Remoción de nitrógeno y fósforo 106
8 CONCLUSIONES 111
9 RECOMENDACIONES 114

10 BIBLIOGRAFÍA 116

LISTADO DE SIGLAS Y ABREVIACIONES

Tabla I. Símbolos

Símbolo	Término
$Al^{+2\ +3}$	Ion aluminio
$AlPO_4$	Fosfato de aluminio
$Al_2(SO_4)_3$	Sulfato de aluminio
Ca^{+2}	Ion calcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio
CO_2	Dióxido de carbono
$Fe^{+2\ +3}$	Ion hierro
$FeCl_3$	Cloruro férrico
$FePO_4$	Fosfato férrico
H_2O	Agua
HCO_3^-	Bicarbonato
N	Nitrógeno
NT	Nitrógeno total
NaOH	Hidróxido de sodio
NH_3	Amoníaco
NH_4^+	Ion amonio
$N\text{-}NH^{4+}$	Nitrógeno amoniacal
NO_2^-	Ion nitrito
NO_3^-	Ion nitrato
P	Fósforo
PT	Fósforo total
PO_4^{-3}	Ortofosfato
SiO_2	Dióxido de silicio
C_lp	Concentración de permeado
C_if	Concentración de alimento
J	Flujo de permeado

Tabla II. Siglas y Abreviaciones

Término	Significado
AGV	Ácidos grasos volátiles
CA	Acetato de Celulosa
DBO_5	Demanda biológica de Oxígeno
DQO	Demanda química de Oxígeno
DNRP	Fósforo disuelto no reactivo
DON	Nitrógeno orgánico disuelto
ED	Electrodiálisis
F.A.F.A	Filtro anaerobio de flujo ascendente
HAOPS	Partículas de Oxido de aluminio
MF	Microfiltración
NF	Nanofiltración
PSO	Polisulfona
PES	Polietersulfonas
PVDF	Difluoruro de polivinilideno
RO	Ósmosis inversa
UF	Ultrafiltración
ST	Sólidos totales
SST	Sólidos suspendidos totales
PTAR	Plantas de tratamiento de agua residual.
PTFE	politetrafluoroetileno
RB	Residuos de biomasa

Lista de Tablas

Tabla 1. Concentraciones de nitrógeno y fósforo en las aguas residuales domésticas (Qasim, 1999) 32
Tabla 2. Productos químicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales (Metcalf & Eddy, 1977) 35
Tabla 3. Antecedentes generales de procesos con membranas (Awwarf, 1996) 43
Tabla 4. Resistencia química de los diversos materiales de membrana. (Wagner, 2001) 50
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos evaluados en cada etapa 74
Tabla 6. Descripción de pre filtros y discos de membrana (Millipore, 2014) 77
Tabla 7. Caracterización inicial de la vinaza obtenida en el laboratorio. 79
Tabla 8. Condiciones iniciales sistema biológico 80
Tabla 9. Porcentajes de remoción en el sistema biológico. 88
Tabla 10. Flujo permeado a diferentes presiones trasnsmembranales para la membrana GVWP 12250 de PDVF 93
Tabla 11. Parámetros analizados en la filtración sin coagulación. 106
Tabla 12. Parámetros analizados en la muestra antes de la filtración con membrana. 108
Tabla 13. Parámetros analizados en el permeado obtenido después de la filtración con membrana 108

Lista de Figuras

Figura 1. Niveles de tratamiento de aguas residuales (Universidad de Granada, 2014) 30
Figura 2. Transformaciones del nitrógeno durante el tratamiento biológico (Eddy & Metcalf, 1995) 37
Figura 3. Operación de las membranas. Tomado de: (Awwarf, 1996) 44
Figura 4. Selectividad de la membrana. Tomado de: (Awwarf, 1996) 44
Figura 5. Clasificación de las membranas según su estructura. Tomado de: (Guastalli, 2006)**. Mf: Microfiltración, UF: Ultrafiltración, OI: Osmosis inversa, PV: Per vaporación, SG: Separación de gases.** 46
Figura 6. Estructura molecular (CA) 49
Figura 7. Estructura molecular (PSO) 49
Figura 8. Estructura molecular (PVDF) 49
Figura 9. Rangos de separación de las membranas según el proceso. Tomado de: (Quero Maroto, 2007) 52
Figura 10. Separación de sustancias en MF (Filtration GEA, 2014) 53
Figura 11. Separación de sustancias en UF (Filtration GEA, 2014) 54
Figura 12. Separación de sustancias en NF (Filtration GEA, 2014) 55
Figura 13. Separación de sustancias en OI (Filtration GEA, 2014) 56
Figura 14 .Filtración de flujo directo 56
Figura 15. Filtración flujo cruzado 57
Figura 16.Operación con PTM constante (a) y Operación con flujo constante (b) (Fane, A., Chang, S., 2002) 58
Figura 17. Precipitación sobre la superficie de la membrana 61
Figura 18. Obturación del poro por una partícula. 61
Figura 19. Constricción del poro por adsorción 62
Figura 20. Obturación del poro 62
Figura 21. Fenómeno de polarización por concentración (Agustí, 2010) 63
Figura 22. Diagrama general del proceso. 67
Figura 23. Diagrama del sistema biológico: se indican los parámetros a los cuales se les realizo el seguimiento durante la operación 70
Figura 24. Diagrama del proceso de Coagulación 73

Figura 25. Equipo de jarras Jar-test. 73
Figura 26. Filtración con membrana..... 76
Figura 27. Variación del pH en el Sistema Biológico. 82
Figura 28. Variación de la turbiedad en el Sistema Biológico 84
Figura 29. Variación de la DQO en el Sistema Biológico 85
Figura 30. Variación del Nitrógeno Total en el Sistema Biológico 86
Figura 31. Variación del fósforo Total en el Sistema Biológico..... 87
Figura 32. Flujo de permeado a través del pre filtro en el tiempo para RW 9614250 90
Figura 33. Flujo de permeado a través del pre filtro en el tiempo para AP 2014250 . 91
Figura 34. Flujo de permeado a través de la membrana en el tiempo..... 92
Figura 35. Perfil de la permeabilidad de la membrana con agua destilada 93
Figura 36. Filtración Presión 4 Bar sin coagulación. 95
Figura 37. Dosis de coagulante vs Turbiedad 96
Figura 38. Dosis de Sulfato de Aluminio vs Turbiedad final..... 97
Figura 39. Dosis de Sulfato de Aluminio vs Color Aparente 99
Figura 40. Dosis de Sulfato de Aluminio vs pH 99
Figura 41. Filtración con membrana a diferentes presiones. 101
Figura 42. Flujo de agua inicial medido a una presión 1 Bar..... 103
Figura 43. Final medido una presión 1 Bar 103
Figura 44. Remoción Nitrógeno y Fósforo filtración sin previa coagulación..... 107
Figura 45. Remoción Nitrógeno y Fósforo en la filtración con previa coagulación 109

Lista de Fotografías

Fotografía 1.Sistema de tratamiento biológico Laboratorio de Procesos Productivos Universidad Nacional de Colombia sede Manizales...... 69
Fotografía 2. Equipo de Filtración Millipore 142 mm Filter Holder. Millipore. 77
Fotografía 3. Inoculo microorganismos U.A.S.B. de EMAS S.A. E.S.P. 80
Fotografía 4. Sistema biológico Universidad Nacional Sede Manizales. 81
Fotografía 5. Prueba de jarras con sulfato de aluminio 98
Fotografía 6. Disco de membrana en el equipo de filtración. 104
Fotografía 7. Ensuciamiento del disco de membrana después de la filtración...... 104
Fotografía 8. Limpieza de la membrana. (a). Membrana después de filtración, (b). Membrana después de la limpieza. 105

2 INTRODUCCIÓN

La presión que se ejerce sobre los recursos hídricos es cada vez mayor; ésta se produce como consecuencia del acelerado crecimiento en los últimos años de la población y de los sectores agrícola e industrial, los cuales demandan grandes cantidades de agua para el desarrollo de sus actividades. El agua utilizada regresa a las fuentes hídricas como agua residual sin tratar en la mayoría de los casos, generando contaminación y disminuyendo la calidad de vida de las comunidades (Galvis *et al.*, 2005).

La contaminación del agua se produce por el vertimiento en ella de un elemento o compuesto, orgánico o inorgánico, que disuelto, disperso o suspendido, alcance una concentración que exceda la tolerancia para un uso determinado. La fuente de dichos contaminantes puede tener origen doméstico, industrial, agrícola y aveces de origen natural. Las corrientes, lagos, bahías y demás masas de agua donde se disponen efluentes tienen capacidad de dilución y auto purificación de los contaminantes. Sin embargo, debido al aumento creciente de la población, de la actividad industrial, agropecuaria y las cargas contaminantes vertidas a las fuentes, cada vez mas se exceden estas capacidades con el consecuente deterioro paulatino de este recurso, cada vez más necesario para la actividad humana e industrial (Jaramillo, 2005).

Entre los distintos contaminantes que contiene el agua residual, están la materia orgánica, elementos de naturaleza inorgánica que pueden ser de distinta composición desde nutrientes como el nitrógeno y fósforo hasta sustancias tóxicas y peligrosas, estos compuestos son de naturaleza reductora por lo que consumirán oxígeno y pueden estar en forma coloidal o disuelta(Gómez & Hontoria, 2003).

La falta de tratamiento de las aguas residuales conduce a la acumulación de contaminantes en los cuerpos de agua que reciben aquéllas sin tratamiento que conducen al crecimiento indeseado de algas y plantas acuáticas. Para reducir la intensidad de este proceso es

necesario eliminar del agua residual aquellas sustancias que las algas emplean en su crecimiento, como los compuestos fosforados y nitrogenados (Morales *et al.,* 2006).

Los compuestos como nitrógeno y fósforo ayudan al enriquecimiento de nutrientes en una masa de agua provocando el proceso de eutrofización. Podría parecer a primera vista que es bueno que las aguas posean cantidades importantes de nutrientes porque así podrían proliferar fácilmente los seres vivos, el problema es que si hay exceso de nutrientes crecen en abundancia las plantas y otros organismos, más tarde mueren, se pudren y llenan el agua de malos olores disminuyendo su calidad. El proceso de putrefacción consume una gran cantidad de oxígeno disuelto y las aguas dejan de ser aptas para la mayor parte de los seres vivos (Capilla Poyatos, 2007).

La eutrofización y la disminución de oxígeno de lagos y ríos son reconocidas como temas de especial interés por sus repercusiones en el medio ambiente acuático y la salud pública. El control de la eutrofización misma ha exigido la limitación de los nutrientes provenientes de las descargas de aguas tratadas y sin tratar. Las nuevas regulaciones para la preservación de sus cuerpos de agua de países desarrollados como Japón y de la Unión Europea, han pasado del control de la materia orgánica, regulada a través de parámetros como la DBO (Demanda bioquímica de oxígeno) y los SST (Sólidos suspendidos totales), a límites más estrictos de nitrógeno y fósforo. Esto ha implicado un desarrollo desde hace dos décadas de tecnologías que permitan remover nitrógeno y fósforo (Contreras Flores, 2007).

Las opciones tecnológicas convencionales para el tratamiento de aguas residuales se pueden clasificar en dos clases: tratamientos fisicoquímicos y biológicos involucran una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos, los cuales se llevan a cabo en secuencia de etapas como: tratamiento preliminar, tratamiento primario, tratamiento secundario o biológico y tratamiento terciario o avanzado (Díaz Báez *et al.,* 2002).

Con el fin de mejorar el sistema de tratamiento para aguas residuales industriales, se propone la utilización de membranas para remover nutrientes, específicamente nitrógeno y fosforo. Es por ello que el objetivo de este trabajo es realizar estudios de tratabilidad, evaluar el potencial de la utilización de la filtración con membranas como sistema de

tratamiento terciario para identificar ventajas y desventajas de la utilización de las mismas en el tratamiento de aguas residuales industriales.

3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las descargas municipales dominan el panorama de la contaminación de las aguas superficiales en Colombia y constituyen la principal causa de contaminación de sus recursos hídricos superficiales. Sus efectos no solo se relacionan con los daños en la calidad del agua, sino que a su vez afectan en distinta proporción todos los usos legítimos del agua representando una seria amenaza para la salud humana. La contaminación dificulta y encarece los tratamientos para rehabilitar aguas residuales, lo cual impone retos técnico-económicos para mejorar la calidad de los efluentes (Ramírez Escobar, 2002)**.**

Las aguas residuales son responsables del 80 % de la morbilidad en los países en vía de desarrollo.Esta situación se encuentra estrechamente relacionada con las bajas coberturas de alcantarillado y el inadecuado tratamiento y disposición final de las aguas residuales (Galvis *et al*., 2005)**.**

En Colombia, el 95 % de las aguas municipales se vierten a los ríos, sin tratamiento y el 93% de la contaminación que llega a las áreas costeras está formada por desechos líquidos municipales no tratados que ocurren en el interior del país. Se descargan a las aguas naturales 4.5 millones de metros cúbicos de aguas residuales, de las cuales el 90% de ellas corresponden a las aguas residuales domésticas e industriales. En 1998 los sectores, agropecuario, industrial y minero, producían 9.000 toneladas/día de DBO. El panorama del control de las aguas residuales en Colombia muestra en general pocas realizaciones. Los vertimientos municipales son tratados en baja proporción por lo que se generan altas cargas de DQO (Demanda química de oxígeno) en la mayoría de los ríos (Ramírez Escobar, 2002).

El sector industrial se constituye como un generador significativo de aguas residuales y de residuos sólidos, donde la agresividad ambiental alcanza magnitudes importantes. Uno de los estudios más completos en cuanto a contaminación, con el fin de evaluar el impacto ambiental del sector industrial en Colombia, fue realizado por el *IDEAM (1998*). Luego de un análisis de las diferentes tecnologías empleadas para los procesos en varios tipos de industria, se concluyó que las siguientes tecnologías son las más negativas: (García, 2002).

Los procesos relacionados con el sector alimentos fueron los principales aportantes de vertimientos orgánicos industriales que como resultado aumentan la demanda química de oxígeno (DQO), los sólidos suspendidos totales (SST) en el agua y los residuos de biomasa (RB) en el agua o el suelo. Estos últimos pueden ser de origen animal o vegetal, y pueden tener un potencial importante de aprovechamiento que no es explotado al máximo. Las industrias más relevantes son:

1. Producción de alcohol etílico mediante fermentación discontinua de melaza y destilación multietapa: producen vinazas como residuos líquidos.
2. Extracción de aceite vegetal por prensado con centrifugación: liberación de aceite, grasa, ácidos y sodas con las aguas residuales. De acuerdo con el estudio, por cada tonelada de aceite extraído, son producidas 1.6 toneladas de residuos de biomasa.
3. Producción de caramelos por cocción instantánea, mezclado manual y cámara de enfriamiento rápida: se emplea frecuentemente agentes químicos para la limpieza y desinfección de los equipos.
4. Producción de azúcar por inhibición, clarificación por centrífuga, evaporación multi-efecto y cristalización discontinua: por cada tonelada de azúcar producida, se generan 1.8 toneladas en residuos de biomasa.

Dentro de las industrias mencionadas, la producción de alcohol etílico es de gran interés en el desarrollo de este trabajo, debido a la contaminación generada por las vinazas producidas. Su tratamiento apropiado es una problemática local importante debido a que son generadas en algunas de las prácticas realizadas en el laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Se espera que la evaluación de tratamientos avanzados pueda ser escalada a procesos industriales de gran escala en Colombia.

La vinaza es un subproducto de la producción de alcohol carburante y de la fabricación de levadura, es uno de los principales componentes de las aguas residuales provenientes de estas industrias, su descarga directa genera efectos desastrosos en la flora y fauna presente, ya que posee una elevada DBO, que provoca un rápido agotamiento de oxígeno disuelto en el cuerpo de agua receptor (Marín & Castro, 2014).

En Colombia se producen cerca de un millón de litros de bioetanol por día y eso arroja aproximadamente 10 millones de litros de vinaza diluida compuesta en un 90 % por agua, y un 10 % por materia orgánica y sales minerales.Una destilería que produce 150,000 litros diarios genera la misma carga orgánica que una ciudad de 1 millón de habitantes. La carga orgánica de la vinaza depende de la materia prima utilizada, en la mayoría de los casos no hay patógenos, metales pesados ni componentes tóxicos, contienen alto contenido de potasio, del orden del 6% de sus ST (Sólidos Totales), también alto contenido de sulfuros (Conil, 2006).

En muchos lugares estas vinazas son vertidas en ríos, lagos, presas y canales sin ningún tratamiento por lo que contaminan en gran medida las fuentes de aguas superficiales y subterráneas, con un fuerte impacto sobre el medio ambiente. Debido a su alto nivel contaminante se limita su vertimiento sin un tratamiento o uso adecuadamente estudiado (Salgado Álvarez, 2008).

Los métodos tradicionales para el tratamiento de la vinaza se clasifican en tres grandes grupos: uso directo como el compostaje y la fertirrigación, los de concentración, para fabricar alimento para animales, fertilizantes y proteína celular y los de fermentación tanto aeróbica como anaeróbica. El objetivo de dichos métodos no es específicamente reducir la carga contaminante de la vinaza sino darle un uso alternativo (Isaza Jiménez *et al.,* 2011). En este sentido, se han propuesto diferentes métodos para su tratamiento: se encuentran los métodos fisicoquímicos, químicos y biológicos, siendo los biológicos los más apropiados por la gran cantidad de compuestos orgánicos biodegradables que presentan en su composición (Bermúdez *et al.,* 2000).

Con el fin de buscar alternativas de tratamiento y remoción de nutrientes, en el presente trabajo se evaluaron las características fisicoquímicas de las vinazas generadas en el proceso de obtención de etanol a partir de melaza para buscar la integración de un sistema biológico con un sistema terciario de filtración con membrana, esperando que la alternativa de tratamiento permita disminuir el impacto ambiental del cuerpo receptor.

4 OBJETIVOS

General

Determinar el potencial de remoción de contaminantes a través de la filtración con membranas como tratamiento terciario de aguas residuales industriales provenientes de un sistema biológico.

Específicos

- Realizar el arranque y seguimiento a un tratamiento biológico para el tratamiento de aguas residuales.
- Evaluar la eficiencia de remoción de contaminantes como nitrógeno y fósforo de aguas residuales parcialmente tratadas usando una tecnología de membranas.
- Evaluar la influencia de las condiciones de operación en la selectividad y productividad de las membranas
- Determinar la viabilidad técnica del uso de membranas como tratamiento terciario para aguas residuales industriales.

5 MARCO TEÓRICO

5.1 Aguas residuales en Colombia

En Colombia, de las 989 localidades con menos de 30.000 habitantes, el 78% no tiene tratamiento alguno de aguas residuales, hasta el 2002, en Cundinamarca operaban 38 PTARs, en Antioquia 26, Cesar 14, Valle del Cauca 14 y Tolima 13. Según el CONPES (Consejo Nacional de Política Económica y Social) 3177 del 2002, existían 237 plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas en 235 municipios que trataban el 8% de los vertimientos de alcantarillado de los mismos. Se reconocía que las plantas presentaban deficiencias como poca capacidad, procesos incompletos o nula operación (Superintendencia de servicios públicos, 2012).

Entre los ríos que en el 2002 reciben aportes constantes y considerables de aguas residuales sin tratar se encuentran: el Río Magdalena, el Río Cauca y el Río Bogotá. Las emergencias sanitarias suelen presentarse en época de lluvias, cuando hay desborde de los ríos y letrinas, exponiendo a la población a epidemias y diversas afecciones del tracto digestivo (García, 2002).

El problema medioambiental derivado del vertido de las aguas residuales a cauces públicos ha suscitado un creciente interés. Las autoridades gubernamentales a nivel mundial han endurecido las normativas que exigen el tratamiento de aguas residuales y los límites de vertido. La normatividad relacionada con el tratamiento de aguas residuales es extensa e incluye aspectos técnicos, económicos y ambientales. Se mencionan los principales decretos relacionados con el tema (Superintendencia de servicios públicos, 2012):

- Decreto 1594 del 22 de diciembre de 1984: reglamenta los usos del agua y manejo de residuos líquidos. Derogado parcialmente por el decreto 3930 de 2010.
- Decreto 3930 del 25 de octubre de 2010: el decreto establece condiciones relacionadas con ordenamiento del recurso hídrico, destinación genérica de las aguas superficiales, requisitos, trámite, procedimiento, evaluación, visita técnica,

obtención, modificación, renovación y revisión del permiso de vertimientos. Adicionalmente, se reglamenta el contenido del acto administrativo que lo otorga, planes de cumplimiento y de gestión del riesgo para el manejo de vertimientos, plan de reconversión a tecnologías limpias en gestión de vertimientos, reglamentación y registro de vertimientos, entre otros aspectos.

Actualmente se han propuesto combinaciones de las tecnologías para garantizar la calidad óptima deseada según la normatividad ambiental vigente. Estas tecnologías permiten aumentar la calidad del agua de salida de las plantas de tratamiento de aguas residuales hasta lograr una calidad adecuada en función de la disposición final.

El manejo efectivo de aguas residuales debe dar como resultado un efluente ya sea reciclado o reusable, o uno que pueda ser descargado de manera segura en el medio ambiente. Típicamente existen dos formas generales de tratar las aguas residuales. Una de ellas consiste tratarlas con sustancias químicas para reducir el número de contaminantes dañinos presentes. El segundo método más común consiste en utilizar la población bacteriana para degradar la materia orgánica (Reynolds, 2002).

Los procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales (AR) durante muchas décadas han sido dirigidos exclusivamente para la remoción de materia orgánica (MO) y sólidos suspendidos, y no fue hasta finales de los años 80 y principios de los 90, que se dio importancia a los efectos negativos causados sobre los cauces por la presencia en el AR descargada de altos contenidos de nitrógeno (N) y fósforo (P) (González & Saldarriaga, 2008). Debido a la problemática mencionada se han estudiado el tratamiento terciario y avanzado en el que se remueven nutrientes para prevenir la eutrofización de fuentes receptoras ambientalmente más sensibles o para mejorar la calidad de un efluente secundario con el fin de adecuar el agua para su reúso (Romero, 2000).

Para el desarrollo de las pruebas se selecciona agua residual industrial como lo es La vinaza, esta se caracteriza por ser un líquido de color marrón, con un gran contenido de sólidos suspendidos, olor a miel final y sabor a malta. Este residuo presenta pH bajo, altos valores de DQO y DBO_5 y gran contenido de sólidos disueltos. Por ende, se considera como un residuo líquido que impacta negativamente el ambiente, especialmente, al recurso hídrico. Sus principales efectos son la disminución de la luminosidad de las aguas,

reducción la actividad fotosintética, disminución del oxígeno disuelto, favorece eutrofización del agua, contribuye al aumento de poblaciones de insectos y vectores, entre otros. Por ésta razón, se han propuesto diversas alternativas de tratamiento, de uso y reutilización de modo que el impacto pueda ser reducido e incluso eliminado (Zuñiga & Gandini, 2013).

La mayoría de las vinazas en las destilerías Colombianas, provienen de una mezcla de alimentación con 40% de melaza y 60% de jugo de caña, o de una miel B que se obtiene después de extracciones sucesivas de sacarosa, con una carga contaminante del orden de 5% a 6% de ST (DQO de 50000 a 60000 mg/l) (Conil, 2006).La carga orgánica de las vinazas depende de la materia prima utilizada (datos aproximados) (Conil, 2006):

- Melaza - 7% ST
- Jugo de caña – 3% ST
- Miel B o mezcla de melaza y jugo de Caña – 5% ST

5.2 Sistemas de tratamiento de aguas residuales

Para el tratamiento de las aguas residuales existen diversos procesos y operaciones unitarias que con una adecuada selección y combinación, pueden resolver la mayoría de las necesidades de disposición final de los vertimientos, en términos generales existen procesos fisicoquímicos y procesos biológicos. Los procesos fisicoquímicos hacen uso de las diferencias en ciertas propiedades entre el contaminante y el agua o mediante la adición de reactivos empleados para variar la forma del contaminante buscando condiciones de separación del agua. Por otro lado, los procesos biológicos utilizan microorganismos que se alimentan de la materia orgánica contaminante y con ello la eliminan del agua en forma de nuevas células, compuestos, gases, entre otros (Rodríguez, 2011).

Un proceso de tratamiento se puede implementar secuencialmente en las siguientes etapas: preliminar, primaria, secundaria y terciaria (Superintendencia de servicios públicos, 2012).

- **Tratamiento preliminar**: es el tratamiento que se realiza por medio de procesos físicos y/o mecánicos, como rejillas, desarenadores y trampas de grasa, dispuestos convencionalmente de manera que permitan la retención y remoción del material extraño presente en las aguas residuales.

- **Tratamiento primario:** tratamiento en el que se remueve una porción de los sólidos suspendidos y de la materia orgánica del agua residual. Esta remoción normalmente es realizada por operaciones físicas como la sedimentación. El efluente del tratamiento primario usualmente contiene alto contenido de materia orgánica y una relativamente alta DBO. Los tratamientos más utilizados son: la sedimentación primaria y la precipitación química.

- **Tratamiento secundario**: es el encargado de la remoción de la materia orgánica y los sólidos suspendidos. Se lleva a cabo mediante procesos biológicos en los

cuales, los microorganismos utilizan aeróbica y anaeróbicamente el material orgánico presente en el agua residual. Lo tratamientos más comunes son: los lodos activados, los filtros percoladores, las lagunas de estabilización, las zanjas de oxidación, los Reactor de Biodiscos y la digestión anaerobia.

- **Tratamiento terciario**: tiene el objetivo de remover contaminantes específicos, usualmente tóxicos o compuestos no biodegradables o la remoción complementaria de contaminantes no suficientemente removidos en el tratamiento secundario. Los tratamientos avanzados que más se utilizan son: la nitrificación o desnitrificación en sistemas biológicos, la adsorción en carbón activado, la oxidación química, el intercambio iónico y la cloración.

En la **Figura 1** se describen las etapas de un sistema de tratamiento de aguas residuales.

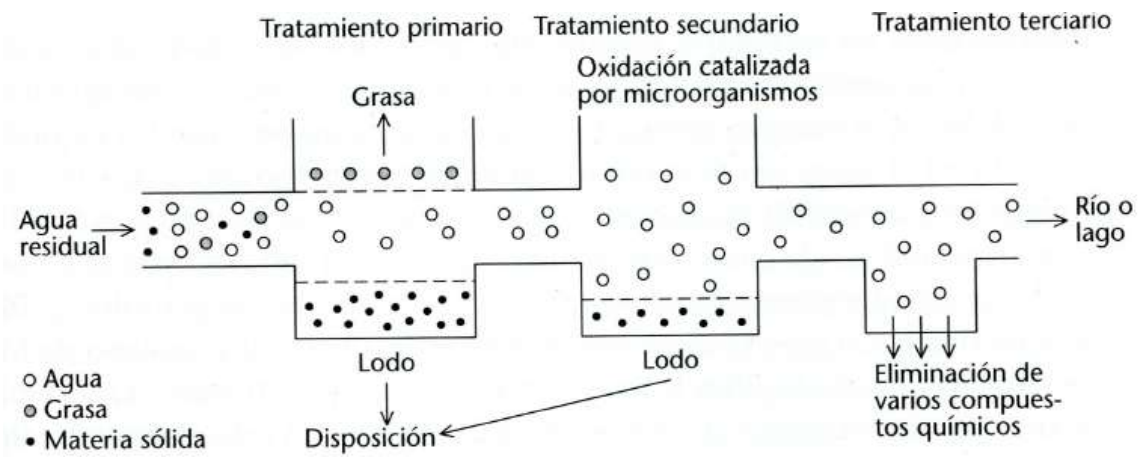


Figura 1. Niveles de tratamiento de aguas residuales *(Universidad de Granada, 2014)*

Además, los tratamientos disponibles pueden clasificarse en tratamientos intensivos y extensivos. Los tratamientos intensivos se localizan en superficies reducidas e intensifican los fenómenos de transformación y reducción de la materia orgánica que se producen en la naturaleza. Se utilizan para el tratamiento de grandes volúmenes de agua en espacios reducidos. Se incluyen, entre otros: 1) Procesos biológicos (Reactor de Biodiscos, biorreactores de membrana); 2) Procesos físico-químicos (coagulación/floculación); 3) Procesos de desinfección (ozonización, cloración, desinfección UV), procesos de membrana (Microfiltración MF, Ultrafiltración UF, Nanofiltración NF, Ósmosis inversa OI/RO).

Los tratamientos extensivos se utilizan para pequeñas comunidades y ocupan más espacio que los tratamientos intensivos. Realizan la depuración mediante cultivos fijos sobre soporte fino o incluso mediante cultivos libres que utilizan la energía solar para producir oxígeno mediante fotosíntesis. El funcionamiento de este tipo de instalaciones sin electricidad es posible, excepto para el caso de las lagunas de aireación, para el cual el requerimiento de energía es necesario para alimentar los aireadores o los materiales de insuflación de aire. Algunos ejemplos de estos tratamientos son la infiltración-percolación, humedales, filtros percoladores o lagunas (Superintendencia de servicios públicos, 2012).

Los cambios que se registran en el campo del tratamiento de aguas residuales, se deben al mayor conocimiento de las características del agua residual a tratar, el conocimiento de los principios fundamentales implicados y un mejor análisis de los efectos ambientales causados por la descarga de muchos de los contaminantes contenidos en el agua residual. Muchos de los compuestos que se encuentran hoy en las aguas residuales pueden tratarse fácilmente, pero también va aumentando el número de compuestos que no pueden eliminarse (Eddy & Metcalf, 1995).

Dada la naturaleza cambiante de las aguas residuales a tratar, muchos de los contaminantes que se encuentran en ellas no se ven afectados por los procesos y operaciones de un tratamiento convencional, pero dada la necesidad de eliminar dichos contaminantes, tales como el nitrógeno y el fósforo, a estos contaminantes resistentes se les aplica un tratamiento avanzado (Eddy & Metcalf, 1995).

5.3 Remoción de nutrientes

La remoción de nutrientes (compuestos de fósforo y nitrógeno) de las aguas residuales es una operación importante, debido a que estos productos juegan un papel crítico sobretodo en la eutrofización. La eutrofización del agua significa enriquecimiento por nutrientes, nitrógeno y fósforo, con el consecuente desequilibrio del ecosistema acuático y la degeneración progresiva de la calidad del agua en cuerpos de agua. La presencia de especies de nitrógeno tales como amonio, nitrato y nitrito en el efluente líquido, constituye una fuente importante de contaminación para los cuerpos receptores acuosos; las altas concentraciones de amoníaco pueden ser tóxicas para la vida acuática (Zoppas *et al.,* 2012)

En la **Tabla 1** se hace una descripción sobre los valores típicos de nitrógeno y fósforo en las aguas residuales domésticas.

Tabla 1. Concentraciones de nitrógeno y fósforo en las aguas residuales domésticas *(Qasim, 1999)*

Parámetro	Descripción	Intervalo	Valor típico
Nitrógeno total (NT) , mg/l		20-85	40
Nitrógeno orgánico (ON) como (N), mg/l	nitrógeno en proteína, aminoácidos, y urea	8–35	20
Nitritos y Nitratos (NO-2, NO-3) como (N) , mg/l	Formas oxidadas del nitrógeno	0	0
Nitrógeno amoniacal (NH3-N) como (N), mg/l	Producido en la primera etapa de descomposición del N orgánico	12-50	20
Fósforo total (PT), mg/l		4-8	6
Orgánico como (P) , mg/l	Fósforo en proteínas y aminoácidos	1-3	2
Inorgánico como (P), mg/l	Ortofosfatos y polifosfatos.	3-6	4

5.4 Remoción de fósforo

Los compuestos de fósforo que se encuentran en las aguas residuales son de tres tipos principales: ortofosfatos, polifosfatos y compuestos orgánicos de fósforo. Los ortofosfatos se presentan en tres formas diferentes, en equilibrio unas con otras: fosfato (PO_4^{-3}), fosfato monoácido (HPO_4^{-2}), fosfato diácido (H_2PO^{-4}) y ácido fosfórico no ionizado (H_3PO_4). Para valores de pH cercanos a la neutralidad predominan los iones de fosfato monoácido (HPO_4^{2}) (Ramalho, 1996).

Las fuentes principales de compuestos de fósforo son: residuos humanos y animales en donde son liberados por la descomposición de las células y aguas procedentes de las industrias que procesan materiales biológicos como la industria alimentaria.

Los procesos para la eliminación de fósforo son entre otros (Ramalho, 1996).

- Precipitación química
- Lodos activados
- Lagunas de estabilización
- Ósmosis inversa
- Electrodiálisis

El más utilizado para la eliminación del fósforo es la precipitación química. Aunque en el proceso de lodos activados puede alcanzarse la eliminación tanto de fósforo como de nitrógeno en este tipo de sistemas indirectamente (Escribano, 2005).

Las lagunas de estabilización conducen a eliminaciones elevadas de nutrientes, siempre que las condiciones de luz y temperatura sean favorables al crecimiento de las algas. Por otro lado, la ósmosis inversa y la electrodiálisis son todavía demasiado costosas para un uso generalizado.

La eliminación se logra por medios biológicos en determinadas condiciones ideales.

Los microorganismos en el líquido de mezcla de lodos activados son capaces de eliminar una cantidad de fósforo en exceso necesaria para su crecimiento (Metcalf & Eddy, 1977).

Así pues, el proceso explícito utilizado para la eliminación del fósforo es la precipitación química. Este proceso consiste en la adición de agentes químicos que reaccionan con los compuestos de fósforo formando precipitados que posteriormente serán eliminados como lodos en exceso del proceso biológico.

Los agentes de precipitación más empleados en la eliminación del fósforo son Fe^{+3} (como $FeCl_3$), Ca^{+2} (como cal), Al^{+3} (como alumbre, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$) y combinaciones de Fe^{+3} y cal. El mecanismo de eliminación del fósforo es fundamentalmente precipitación en forma de fosfatos de Ca^{+2}, Fe^{+3} y Al^{+3}.

5.4.1 Precipitación química

La necesidad de proporcionar una eliminación más completa de los compuestos orgánicos y nutrientes (nitrógeno y fósforo) que contiene el agua residual ha vuelto a despertar el interés en la precipitación química. Se han desarrollado unos cuantos procesos para el tratamiento completo del agua residual cruda que incluyen la eliminación de nitrógeno y fósforo, o de ambos. Se ha desarrollado también la posibilidad de la eliminación de fósforo mediante la precipitación química juntamente con un proceso biológico (Eddy & Metcalf, 1995).

La eliminación de fosfato tiene su origen en la precipitación química, con las siguientes condiciones: hidrólisis del fosfato complejo a ortofosfatos, disminución de la producción de CO_2 cuando el residuo atraviesa un reactor de flujo pistón, aumento del pH debido al hecho de que se produce menos CO_2 y se elimina más por aireación.

La precipitación química puede utilizarse eficazmente para la eliminación de fósforo si se realiza acompañada de una adsorción sobre carbón activado, ya que se puede alcanzar un tratamiento completo del agua suprimiendo la necesidad de un sistema biológico y aportando al mismo tiempo una mejor eliminación de productos orgánicos del agua que son resistentes al tratamiento biológico.

En la **Tabla 2** se presentan los productos químicos más utilizados en la precipitación química de aguas residuales.

Tabla 2. Productos químicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales *(Metcalf & Eddy, 1977)*

Producto químico	Fórmula
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$
Sulfato de hierro	$FeSO_4.7H_2O$
Cal	$Ca(OH)_2$
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Anhídrido sulfuroso	SO_2
Cloruro férrico	$FeCl_3$
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$

El fosfato puede eliminarse mediante precipitación química con diversos iones polivalentes. Las fórmulas presentan las reacciones con los iones aluminio y hierro.

$$Al^{+3} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow AlPO_4 + nH^+ \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow FePO_4 + nH^+ \quad (2)$$

En el caso del aluminio y el hierro, 1 mol precipitará 1 mol de fosfato: sin embargo, estas reacciones son relativamente simples y deben considerarse a la vista de las muchas reacciones secundarias y de sus constantes de equilibrio asociadas.

5.5 Remoción de nitrógeno

En el agua residual el nitrógeno puede estar presente en múltiples formas y son numerosas las transformaciones que puede sufrir en los diferentes procesos de tratamiento. Estas transformaciones permiten convertir el nitrógeno amoniacal en otros productos fácilmente separables del agua residual (Eddy & Metcalf, 1995).

Normalmente en las aguas residuales el nitrógeno se encuentra en forma reducida, influyendo en las aguas de varias formas (Urioz Rodríguez, 2011):

• Como nitrógeno amoniacal da lugar a procesos biológicos de oxidación a nitritos y nitratos, provocando así un consumo excesivo de oxígeno.

• Tanto el nitrito como el amoníaco son tóxicos para los peces. La relación NH_4^+/NH_3^- depende del pH y la temperatura. Si sube el pH sobre 7 la proporción de amoníaco aumenta.

• El nitrógeno es un factor eutrofizante, por ello es necesario la eliminación de las formas nitrogenadas.

La eliminación del nitrógeno se consigue en dos etapas de conversión, el proceso de nitrificación y desnitrificación. En la primera de ellas el amoniaco es convertido por vía aerobia a la forma NO_3^- de nitrato (nitrificación). En la segunda los nitratos son convertidos por vía anaerobia a gas nitrógeno (desnitrificación) (Metcalf & Eddy, 1977).

En la **Figura 2** se puede observar que el proceso de nitrificación tiene lugar en dos etapas en las que el nitrógeno amoniacal es oxidado a nitrito y posteriormente a nitrato, y que en el proceso de desnitrificación el nitrato es reducido a compuestos nitrogenados gaseosos. Además, se encuentran representados los procesos de hidrólisis del nitrógeno orgánico, y los procesos de asimilación, crecimiento y lisis bacteriana a partir de nitrógeno inorgánico en forma amoniacal (Claros, 2012).

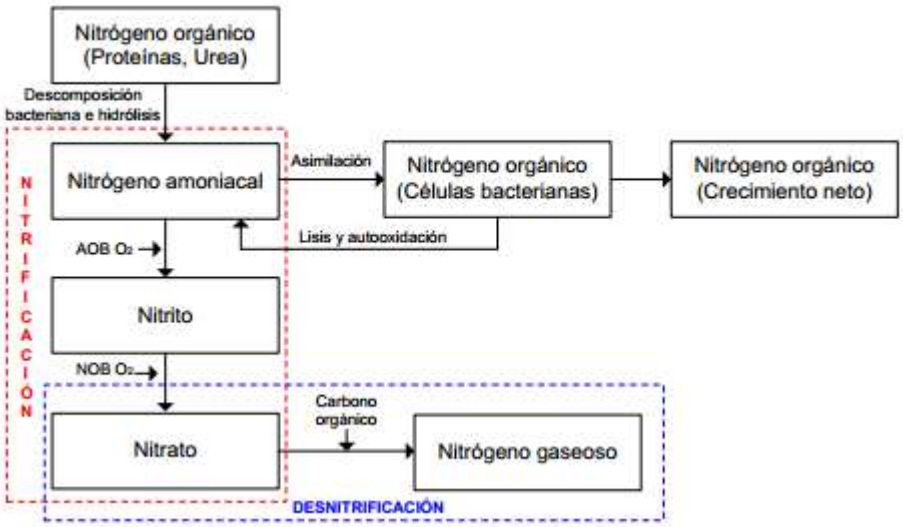


Figura 2. Transformaciones del nitrógeno durante el tratamiento biológico *(Eddy & Metcalf, 1995)*

A continuación se realiza la descripción de las dos etapas llevadas a cabo para la eliminación del nitrógeno en sistemas biológicos.

5.5.1 Nitrificación biológica

La nitrificación es el primer paso en la eliminación del nitrógeno. Este proceso se puede llevar a cabo gracias a dos géneros de bacterias: Nitrosomas y Nitrobacter.

La nitrificación es un proceso autotrófico; la energía necesaria para el crecimiento bacteriano se obtiene de la oxidación de compuestos de nitrógeno, principalmente amoniaco. Para la síntesis de células nuevas los organismos nitrificadores emplean el dióxido de carbono (carbono orgánico) (Eddy & Metcalf, 1995).

La nitrificación se produce en dos pasos, cada uno de ellos realizado por un tipo específico de bacterias. El primer paso se conoce como nitritación y el grupo de bacterias que lo lleva a cabo son los Nitrosomas. Estas oxidan el amoniaco en nitrito, siendo este un producto intermedio.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H + H_2O \quad (3)$$

El segundo paso se conoce como nitratación y es llevado a cabo por el grupo de bacterias denominados Nitrobacter. Estas transforman el nitrito a nitrato.

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (4)$$

La no acumulación de nitrito en el sistema evidencia que la conversión de amoniaco a nitrito tiene lugar por medio de una serie de complejas reacciones que gobiernan el proceso de conversión global. Las ecuaciones (3) y (4) son reacciones en las que se produce energía. Los Nitrosomas y los Nitrobacter utilizan la energía desprendida en estas reacciones para el crecimiento y mantenimiento celular. En la ecuación (5) se representa la reacción energética global.

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3 + H_2O + 2H^+ \quad (5)$$

Junto con la producción de energía, una fracción del ión amonio se asimila como parte del tejido celular. La reacción global de oxidación y síntesis se representa de la siguiente manera:

$$NH_4^+ + 1.83O_2 + 1.98HCO_3^- \rightarrow 0.021C_5H_7O_2N + 0.98NO_3^- + 1.041H_2O + 1.88H_2O + 1.88H_2CO_3 \quad (6)$$

Las bacterias nitrificantes son organismos extremadamente sensibles a gran cantidad de sustancias inhibidoras, agentes tanto orgánicos como inorgánicos, que pueden impedir el crecimiento y la actividad de estos organismos. Las altas concentraciones de amoniaco y de ácido nitroso pueden resultar inhibidoras, siendo también importante el efecto de pH. El intervalo óptimo del pH es entre 7,5 y 8,6. La temperatura también ejerce una gran influencia sobre el crecimiento de las bacterias nitrificantes, aunque la cuantificación de dicha influencia es difícil de establecer. Además para que se produzca la nitrificación, es fundamental que existan concentraciones de oxígeno disuelto superiores a 1 mg/l (Metcalf & Eddy. 1995).

5.5.2 Desnitrificación biológica

La desnitrificación es la segunda etapa de la eliminación del nitrógeno. Al contrario de lo que ocurre en la nitrificación, este proceso se puede llevar a cabo gracias a la acción de diversos géneros de bacterias. De entre todas ellas, se pueden destacar: Achromobacter, Aerobacter, Alcaligenes, Bacillus, Brevibavterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas y Spirillum (Metcalf & Eddy. 1995).

La desnitrificación es un proceso anóxico, donde previamente el nitrato es reducido a nitrito y posteriormente a nitrógeno gas, mediante la acción de bacterias heterótrofas facultativas (Urioz Rodríguez, 2011). Las bacterias heterótrofas facultativas utilizan el carbono de la materia orgánica para la síntesis celular y fuente de energía (heterótrofo), y en ausencia de oxígeno utilizan el nitrato como aceptor de electrones (anaerobia facultativa).

Las reacciones de reducción del nitrógeno son las siguientes:

$$\mathrm{NO_3^-} \rightarrow \mathrm{NO_2^-} \rightarrow \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{NO_2} \rightarrow \mathrm{N_2} \qquad (7)$$

La reacción global de la desnitrificación, considerando el metanol como fuente de carbono, puede ser descrita del siguiente modo:

$$6NO_3^- + 5CH_3OH \rightarrow 5CO_2 + 3N_2 \uparrow + 7H_2O + 6OH^- \quad (8)$$

En los sistemas de desnitrificación, el parámetro crítico es la concentración de oxígeno disuelto. La presencia de oxígeno disuelto suprime el sistema enzimático necesario para el desarrollo del proceso de desnitrificación. La alcalinidad se produce durante la conversión de nitrato en nitrógeno gas, lo cual provoca un aumento del pH. El pH óptimo se sitúa entre 7 y 8, con diferentes valores óptimos que dependen de las diferentes poblaciones bacterianas posibles. La temperatura afecta a la tasa de eliminación del nitrato y a la de crecimiento microbiano. Los organismos son sensibles a los cambios de temperatura. (Eddy & Metcalf, 1995).

5.6 Sistemas biológicos

Los procesos biológicos que se emplean en el tratamiento de agua residual tienen su origen en procesos y fenómenos que se producen en la naturaleza. Las principales aplicaciones de estos procesos son: la eliminación de la materia orgánica carbonosa del agua residual, medida como DBO, COT o DQO; la nitrificación; la desnitrificación; la eliminación de fósforo; y la estabilización de lodos (Nodal Becerra, 2001).

Los principales procesos biológicos aplicados al tratamiento de agua residual se dividen en cinco grandes grupos:

- Procesos aerobios: procesos de lodos activados, lagunas aireadas, digestión aerobia, filtros percoladores, filtros de desbaste, sistemas biológicos rotativos de contacto o Reactor de Biodiscos (RBC), bio filtros activados.

- Procesos anóxicos: desnitrificación con cultivo en suspensión y la desnitrificación de película fija.

- Procesos anaerobios: digestión anaerobia, proceso anaerobio de contacto (UASB), filtro anaerobio y lecho expandido.

- Procesos anaerobios, anóxicos o aerobios combinados: proceso de una o varias etapas.

- Procesos en estanques o lagunajes: lagunas aerobias, lagunas facultativas, lagunas anaerobias y lagunas de maduración o terciarias. Estos procesos en estanques o lagunajes se pueden incluir también en los procesos anteriormente mencionados.

En el laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales se tiene un sistema de tratamiento de aguas residuales biológico que consta de un Reactor de Biodiscos (RCB) y un filtro anaerobio de flujo ascendente (F.A.F.A.). A continuación se hará una breve descripción del sistema.

- **Sistema biológico rotativo de contacto o reactor de biodiscos (RCB):** un reactor de biodisco consiste en una serie de discos circulares de poliestireno o cloruro de polivinilo, situados sobre un eje, a corta distancia unos de otros; los discos están parcialmente sumergidos en el agua residual y giran lentamente en el seno de la misma. El Reactor de Biodiscos se puede utilizar como tratamiento secundario, y también para la nitrificación y desnitrificación estacionales o permanentes. Son fiables debido a la gran cantidad de biomasa presente (Nodal Becerra, 2001).

En el diseño de un sistema de Reactor de Biodiscos, se debe prestar atención a:

- La distribución en etapas de las unidades de Reactor de Biodiscos.
- Los criterios de carga.
- Las características del efluente
- Los tanques de sedimentación.

Los problemas operacionales que presentan los sistemas de Reactor de Biodiscos están relacionados con la rotura del medio, fallos en los cojinetes de apoyo y problemas de olores. El sistema de Reactor de Biodiscos se basa en el uso de parámetros de diseño, como la carga hidráulica, la carga orgánica (DBO eliminada del afluente y la DBO del efluente), la carga máxima sobre la primera etapa (g DBO Soluble/m^2.d), la carga de NH_3 (g NH_3/m^2.d), tiempo de retención hidráulica (h), DBO_5 en el efluente (mg/L) y el efecto de la temperatura.

- **Filtro anaerobio de flujo ascendente (F.A.F.A.):** el filtro anaerobio es una columna rellena de diversos tipos de medios sólidos que se utiliza para el tratamiento de la materia orgánica carbonosa contenida en el agua residual. El agua a tratar fluye en sentido ascendente entrando en contacto con el medio sobre el que se desarrollan y fijan las bacterias anaerobias. Este filtro puede conseguir tiempos medios de retención celular de alrededor de los 100 días, con bajos tiempos de detención hidráulica. Pueden emplearse para el tratamiento de residuos de baja concentración a temperatura ambiente. En este proceso la materia contenida en la mezcla de lodos primarios y biológicos se convierte biológicamente, bajo condiciones anaerobias, en metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Este proceso se lleva a cabo en un reactor completamente

cerrado, de forma continua e intermitente, y permanecen en su interior durante períodos de tiempo variables (Nodal Becerra, 2001).

5.7 Tecnología de membranas

El uso de membranas en el tratamiento de aguas residuales se ha incrementado debido a la adopción de normas de vertimiento más estrictas creadas para la descarga de efluentes en los cuerpos receptores y sistemas de recolección de aguas residuales. La escasez de fuentes de agua y la necesidad de implementar programas de conservación de agua, ha hecho posible los proyectos de reutilización de aguas residuales de aguas industriales, como el riego y otras aplicaciones para agua no potable (Zoppas *et a*l., 2012).

En la actualidad, los investigadores dedicados al tratamiento de agua residual se han esforzado por: obtener mejores rendimientos de depuración, reducir los costos de operación y mantenimiento, generar procesos que posean una elevada flexibilidad, minimizar la generación de subproductos (lodos) y diseñar procesos más compactos (Salazar *et al*.,2009).

Las membranas han ganado un lugar importante en la industria y se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. La propiedad clave de las membranas es poseer diferentes velocidades de transporte de las especies químicas en la mezcla a través de ella. En las aplicaciones de separación, el objetivo es permitir que uno de los componentes de una mezcla pase por la membrana con mayor libertad, mientras que obstaculiza la permeación de otros componentes (Baker, 2004).

En la **Tabla 3** se presentan algunos de los procesos llevados a cabo en las tecnologías con membranas aplicados para el tratamiento de aguas.

Tabla 3. Antecedentes generales de procesos con membranas *(Awwarf, 1996)*

Separación de membranas	Mecanismo de separación	Fuerza impulsora	Sustancias que pasan	Sustancias retenidas
Micro filtración	Tamaño de poro	Diferencia de presión	Agua, sólidos disueltos	Suspensiones (aceites, emulsificados, sólidos finos en suspensión). Bacterias, compuestos de peso molécular> 500.000
Ultrafiltración	Tamaño de poro	Diferencia de presión	Agua, compuestos de bajo peso molecular	Coloides, macromoléculas (1000<peso molecular<100.000), proteínas y polímeros
Ósmosis inversa	Solubilidad y difusión en la membrana	Diferencia de presión	Agua	Iones compuestos orgánicos (100 < peso molecular <1.000)
Diálisis	Difusión en la membrana	Diferencia de concentración	Compuestos orgánicos de bajo peso molecular	Sales, compuestos orgánicos de peso molecular > 1.000
Electrodiálisis	Carga de los iones en solución	Diferencia de potencial eléctrico	Iones	Compuestos orgánicos

5.7.1 Definición de las membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Fernández *et al.,* 2006).

La operación de la membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación está dividida en dos: un permeado conteniendo el material que ha pasado a través de la membrana y un rechazo conteniendo las especies que no la atraviesan. En la **Figura 3** y **Figura 4** se representa la operación de las membranas. *(Lara J. , 2002)*.

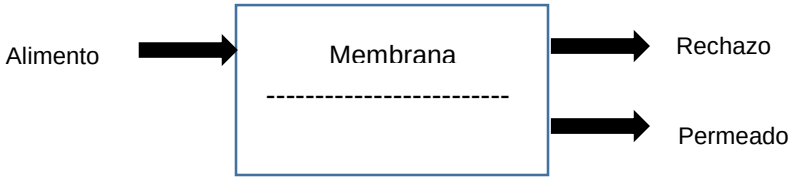


Figura 3. Operación de las membranas. Tomado de: *(Awwarf, 1996)*

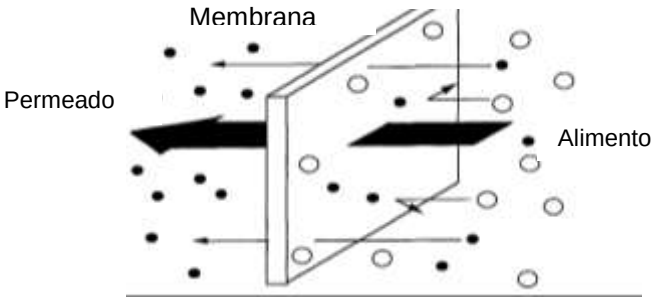


Figura 4. Selectividad de la membrana. Tomado de: *(Awwarf, 1996)*

Hay principalmente dos tipos de material para las membranas, poliméricas y cerámicas. También existen filtros de membrana metálicos, pero estos tienen aplicaciones muy específicas y no están relacionadas con la tecnología de biorreactores de membrana. El material de la membrana debe estar formado (o configurado) de una manera tal que permita que el agua pase a través de él. Diferentes materiales poliméricos y cerámicos se utilizan para conformar las membranas, pero en general casi siempre comprenden una superficie delgada que proporciona la permeabilidad selectiva requerida y un soporte poroso en la capa más gruesa que proporciona estabilidad mecánica. En la siguiente sección se hace una descripción sobre los tipos de membrana y su clasificación.

5.7.2 Naturaleza y tipos de membranas

5.7.2.1 Clasificación según su naturaleza

Atendiendo a su composición las membranas se dividen en dos grandes grupos: *orgánicas* e *inorgánicas*. En general las orgánicas son más fáciles de procesar y por lo tanto más baratas, mientras que las inorgánicas suelen ser más caras pero presentan ventajas tales como la resistencia a agentes químicos agresivos. Dentro del campo de las membranas orgánicas, las más utilizadas son las llamadas membranas cerámicas (Quero Maroto, 2007).

- **Membranas orgánicas:** en su preparación se pueden utilizar básicamente todos los polímeros, pero las propiedades químicas y físicas difieren tanto que, en la práctica sólo se utiliza un número limitado. Los materiales hidrofóbicos tales como politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilo (PVDF) y polipropileno (PP) se utilizan para preparar membranas debido a su excelente estabilidad química y térmica. La celulosa y sus derivados (nitrato de celulosa, acetato de celulosa y triacetato de celulosa) son polímeros hidrofílicos que se utilizan para preparar membranas de diálisis y ósmosis inversa. Otra clase importante de polímeros son las poliamidas que tienen gran estabilidad mecánica, térmica y química. Debido a su estabilidad química y térmica, las polisulfonas (PSF) y las polietersulfonas (PES) se utilizan para preparar membranas de Microfiltración y como material de soporte en membranas compuestas de ósmosis inversa. Las poliamidas tienen una buena estabilidad química y térmica. El poliacrilonitrilo (PAN) se utiliza en las membranas de Ultrafiltración y normalmente se le añade un co-monómero para aumentar la flexibilidad de la cadena y su carácter hidrofílico (Guastalli, 2006).

- **Membranas inorgánicas:** los materiales inorgánicos generalmente poseen mayor estabilidad química y térmica que los polímeros. Normalmente, los tres tipos de membranas inorgánicas que se utilizan son: membranas cerámicas, membranas vítreas y membranas metálicas. Las membranas cerámicas están formadas por la combinación de un metal (principalmente aluminio, titanio y zirconio) con un no metal en forma de óxido, nitruro o carburo. Las membranas metálicas están principalmente

fabricadas de tungsteno o molibdeno y las vítreas de óxido de silicio o sílica (SiO_2) (Guastalli, 2006).

5.7.2.2 Clasificación según su estructura

La estructura de una membrana determina su mecanismo de separación y por lo tanto la aplicación. Dentro de las membranas sintéticas (sólidas) se pueden distinguir dos tipos de membranas: simétricas y asimétricas.

Las membranas simétricas corresponden a una matriz sólida homogénea y plana atravesada por poros de forma y tamaño regulares, normales a las superficies. Por el contrario las membranas asimétricas presentan morfología anisotrópica, al estar constituidas por una delgada capa donde reside la capa selectiva, sobre un sustrato más grueso y poroso que actúa como soporte; dependiendo del proceso de obtención pueden ser de estructuras microporosa, no porosa o densa. El grosor de las membranas simétricas (porosas o no porosas) está entre 10 y 200 µm. Teniendo en cuenta que la resistencia a la transferencia de materia está determinada por el grosor total de la membrana, un descenso en el grosor de la membrana provoca un aumento en la velocidad de permeación. En la **Figura 5** se describe la clasificación y diferencias de las membranas simétricas y asimétricas.

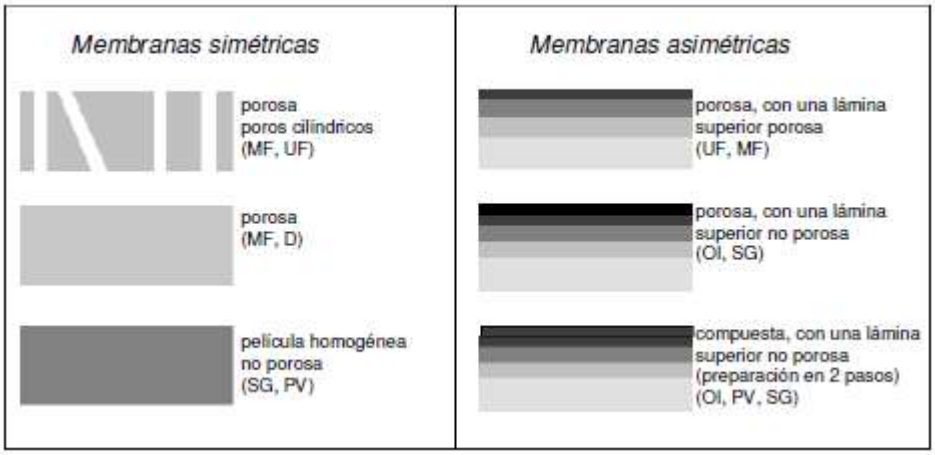


Figura 5. Clasificación de las membranas según su estructura. Tomado de: *(Guastalli, 2006)****. MF: Microfiltración, UF: Ultrafiltración, OI: Osmosis inversa, PV: Per vaporación, SG: Separación de gases.***

- **Membranas porosas:** estas membranas contienen poros cuyos diámetros suelen estar en el intervalo de 0,1 – 10 µm para Microfiltración (MF) y de 1-100 nm para Ultrafiltración (UF). La selectividad está determinada principalmente por las dimensiones de los poros; otros factores son la naturaleza del material que tiene un efecto en la adsorción y en la estabilidad química, la naturaleza de la mezcla y las condiciones de operación. Sin embargo, la adsorción de H^+ y OH^- sobre la pared del poro puede modificar su carga eléctrica superficial y de ahí la interacción con las especies iónicas a separar. El principal problema durante la operación es el descenso de flujo a través de la membrana a causa del ensuciamiento. Por lo tanto, la elección del material es vital para para minimizar este problema. También, en el caso de mezclas acuosas a elevadas temperaturas, las resistencias químicas y térmicas del material de la membrana son factores importantes.

- **Membranas no porosas**: estas membranas se utilizan en separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa. Para estos procesos se utilizan tanto las membranas asimétricas como las simétricas. El comportamiento (permeabilidad y selectividad) de este tipo de membranas está determinada por las propiedades intrínsecas del material y la elección del material está determinada por el tipo de aplicación. Las aplicaciones se pueden clasificar en dos grupos: separación líquida y separación de gases. Esta clasificación se basa en las diferencias de las propiedades de transporte.

Las membranas de Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración, Ósmosis inversa, Electrodiálisis y la Separación de gases están siendo implementadas industrialmente y se consideran tecnológicamente probadas.

5.7.3 Materiales de las membranas

El material normalmente debe tener cierta resistencia al ataque térmico y químico, es decir, que debe soportar cambios extremos de temperatura, pH y / o concentración de oxidantes cuando la membrana se limpia químicamente; un material ideal debería ofrecer cierta resistencia al ensuciamiento. En principio cualquier polímero se puede utilizar para formar

una membrana, pero sólo un número limitado de materiales son adecuados para ser usados en operaciones de separación por membrana, siendo las más comunes: (Judd, 2006).

- Difluoruro Polivinilidelo (PVDF)
- Polietilsulfona (PES)
- Polietileno (PE)
- Polipropileno (PP)

Los polímeros anteriores como materiales de membranas tienen propiedades físicas deseables y cada uno tiene una resistencia química razonable. Sin embargo, también son hidrófobos, lo que hace que sean susceptibles al ensuciamiento por la materia hidrófoba presente en las aguas residuales que pasan por la filtración.

La selección de membranas ofrecidas por los distintos proveedores en el negocio puede parecer confusa ya que muchos materiales pueden ser utilizados para hacer membranas y se ofrecen bajo una variedad de nombres comerciales. En realidad, relativamente pocos materiales se utilizan realmente en cantidad, y sólo unos pocos tipos de membranas forman el grueso de las membranas que son vendidos y usados (Wagner, 2001).

Los discos de membranas y pre filtros usados en el desarrollo del trabajo y disponibles en el laboratorio están compuestos por los siguientes materiales:

- **Acetato de celulosa (CA):** se utiliza para RO, NF y aplicaciones de UF. El material tiene una serie de limitaciones, sobre todo con respecto al pH y la temperatura. La principal ventaja del CA es su bajo precio y su naturaleza hidrofílica. Esta última característica hace a la membrana menos propensa a ensuciamiento por materia orgánica. Una debilidad inherente de las membranas de CA es que pueden ser degradadas por microorganismos.

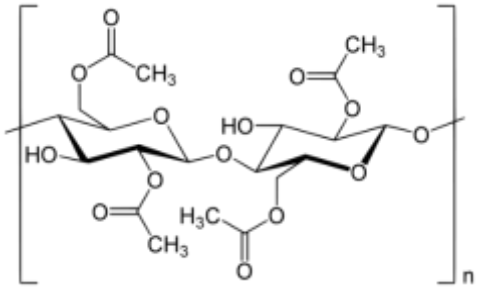


Figura 6. Estructura molecular (CA)

- **Polisulfona (PSO):** se ha usado para membranas de UF y MF desde 1975. La principal ventaja de PSO es la resistencia a altas temperaturas y al pH. PSO es prácticamente el único material de membrana utilizado en gran cantidad para un número de aplicaciones de alimentos y productos lácteos. Las membranas de PSO no toleran el aceite, grasas y disolventes polares.

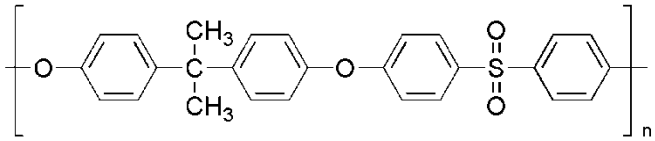


Figura 7. Estructura molecular (PSO)

- **Difluoruro de polivinilideno (PVDF):** es un material tradicional para membrana, pero no se utiliza mucho, ya que es difícil de hacer las membranas con unas características de separación consistentes. Su principal ventaja es su alta resistencia a los hidrocarburos y entornos oxidantes.

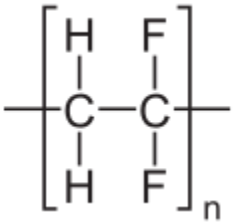


Figura 8. Estructura molecular (PVDF)

5.7.4 Selección del material de la membrana

Puede ser difícil seleccionar el material de la membrana y la membrana adecuada para un proceso dado, la información general sobre el entorno del proceso debe estar disponible para hacer una selección apropiada. El primer paso es determinar el proceso (RO, NF, UF o MF) tipo de membrana y material disponibles. Basados en el tipo de proceso se selecciona el material de la membrana que mejor se adapte a los requerimientos (Wagner, 2001). En la **Tabla 4** se clasifican los materiales más usados en la fabricación de membranas y sus condiciones de resistencia ante algunos parámetros.

Tabla 4. Resistencia química de los diversos materiales de membrana. *(Wagner, 2001)*

	Compuestas	**CA**	**PSO**	**PVDF**	**PAN**	**SiO_2**	**Celulosa**
3<pH<8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH < 3 o pH > 8	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓
Temperatura > 35°C	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓
Ácido húmico	•	✓	×	×	•	✓	✓
Proteínas	✓	•	✓	•	•	✓	✓
Polisacáridos	•	×	✓	×	✓	✓	×
Agua residual industria textil	✓	×	✓	•	✓	×	×
Hidrocarburos	×	×	×	•	✓	✓	✓
Hidrocarburos aromáticos	×	×	×	✓	×	✓	•
Oxidantes	×	•	✓	✓	•	✓	•
Cetonas y ésteres	×	×	×	×	×	✓	•
Alcohol	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓

- ✓ significa una alta resistencia.
- • significa que la información está basada en la teoría o que los resultados prácticos lo han demostrado.
- × significa una baja resistencia.

5.7.5 Fuerza impulsora para la separación

La fuerza que impulsa una especie a que pase a través de la membrana es la diferencia de potencial químico o electroquímico. Sin embargo, consideramos la fuerza impulsora aquella variable intensiva que interviene directamente sobre el potencial químico o electroquímico. Así, para el soluto en la diálisis la fuerza impulsora es el gradiente de concentración; para el disolvente en la Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Ósmosis inversa la fuerza impulsora es el gradiente de presión; para las especies iónicas en la electrodiálisis la fuerza impulsora es el gradiente de potencial eléctrico.

En los procesos con membranas pueden aparecer varias fuerzas impulsoras para el transporte simultáneamente; durante la filtración también pueden presentarse campos eléctricos que influencian fuertemente el desempeño del proceso (Guastalli, 2006).

Debido a la relevancia en el área de tratamiento de efluentes líquidos, se hará énfasis en los siguientes procesos de separación: **Procesos impulsados por diferenciales de presión: Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Ósmosis inversa.** Los procesos en lo que la fuerza impulsora es la *diferencia de presión* a través de las membranas se clasifican con base en el de los solutos que la membrana rechaza.

En la **Figura 9** se muestran los rangos de separación de sustancias según el mecanismo de separación.

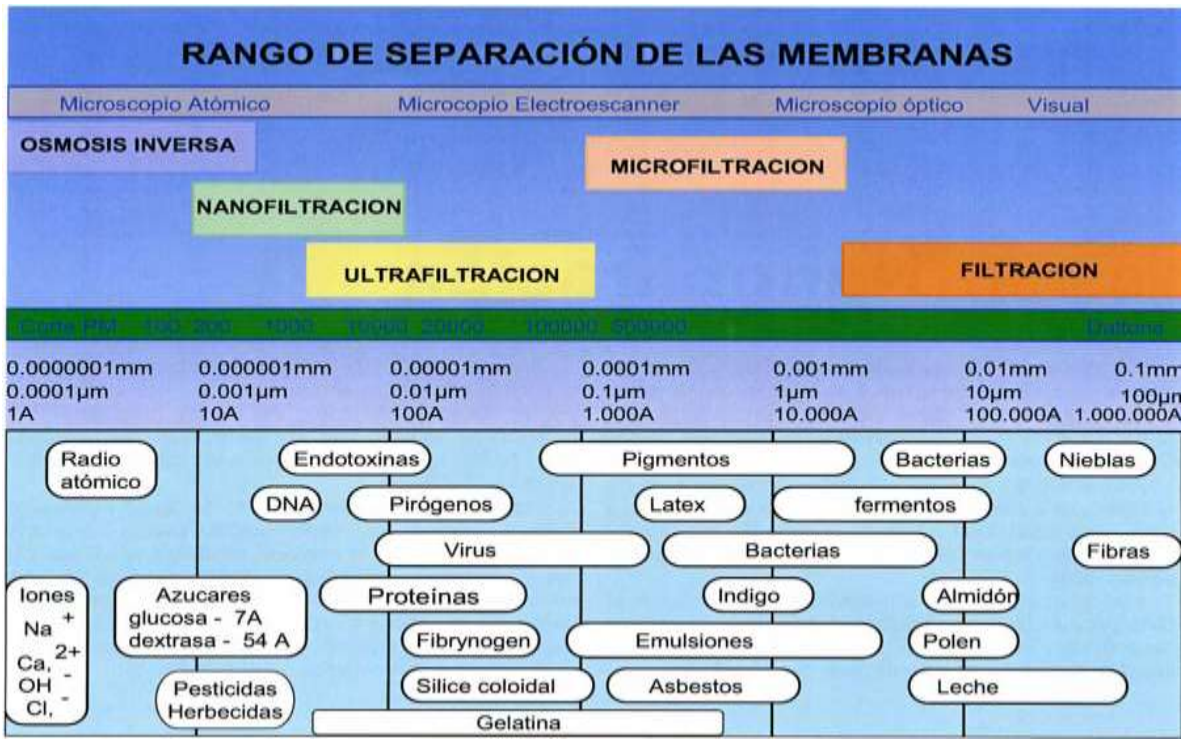


Figura 9. Rangos de separación de las membranas según el proceso. Tomado de: *(Quero Maroto, 2007)*

- **Microfiltración (MF):** tienen tamaños de poro de 0,1 µm o mayores. Proporcionan una elevada eliminación de sólidos en suspensión incluyendo la mayoría de bacterias, así como la eliminación parcial de virus y macromoléculas. La presión de trabajo se mantiene baja (0,5 a 3 bar) y similar a la de las membranas de ultrafiltración (Escribano, 2005), en la **figura 10** se muestran las sustancias que se pueden separar por MF.

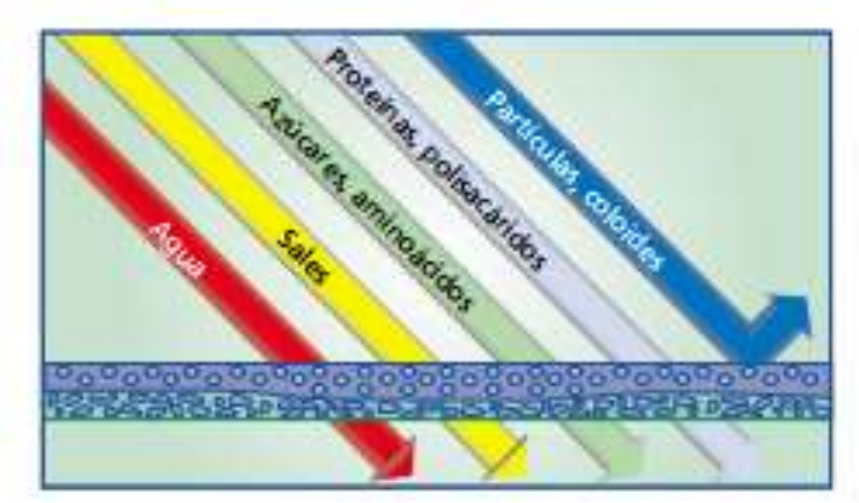


Figura 10. Separación de sustancias en MF *(Filtration GEA, 2014)*

- ***Ultrafiltración (UF):*** tienen tamaños de poro que van desde 0,1 µm hasta menos de 0,05 µm. Este tipo de membranas suelen permitir el rechazo de macromoleculas, todo tipo de microorganismos como virus y bacterias y otros tipos de partículas especialmente coloidales. La presión de trabajo se mantiene baja (0.5 a 5 bar) (Escribano, 2005), en la **figura 11** se muestran las sustancias que se pueden separar por UF

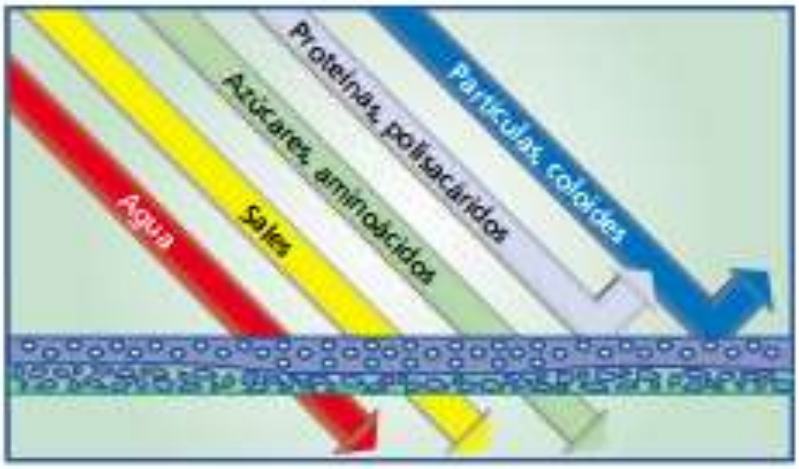


Figura 11. Separación de sustancias en UF *(Filtration GEA, 2014)*

- **Nanofiltración (NF):** tienen poros de un tamaño inferior a 0,01 µm, lo que permite la eliminación de la mayoría de las especies, excepto de ciertos iones monovalentes y moléculas de bajo peso molecular. Este tipo de membranas raramente son utilizadas en biorreactores debido a su alta resistencia hidráulica pero pueden ser de interés en muchos otros procesos, como el ablandamiento por membranas (eliminación de iones polivalentes de calcio y magnesio del agua). La presión de trabajo se mantiene entre 5 y 30 bar (Escribano, 2005), en la **figura 12** se muestran las sustancias que se pueden separar por NF.

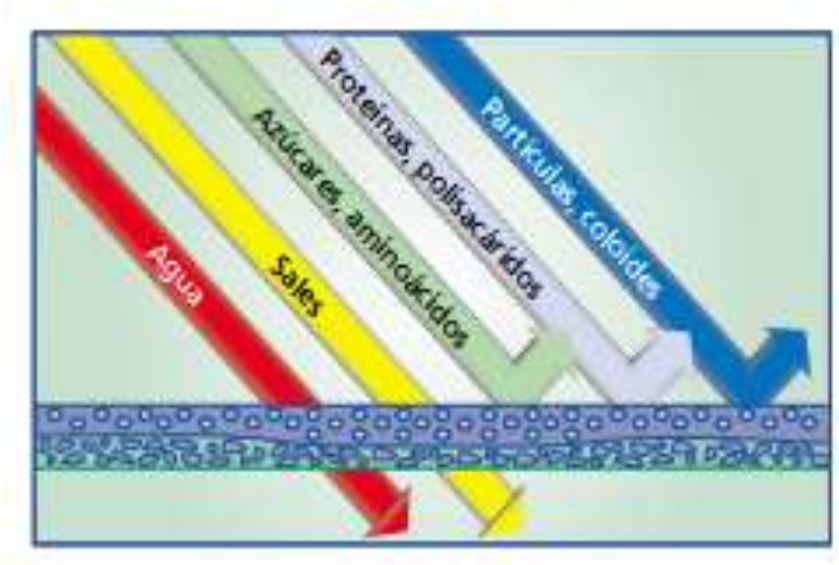


Figura 12. Separación de sustancias en NF *(Filtration GEA, 2014)*

- **Ósmosis Inversa (OI):** permite eliminar partículas muy pequeñas como los iones monovalentes de una solución. Requiere altas presiones (15 a 70 bar) para superar la presión osmótica a través de la membrana. Se utiliza para purificar agua, eliminar sales y otras impurezas, el uso más común de la OI es la purificación de agua. La OI es capaz de rechazar sales, azúcares, proteínas, colorantes y otros constituyentes (Guastalli, 2006), en la **Figura 13** se muestran las sustancias que se pueden separar por OI.

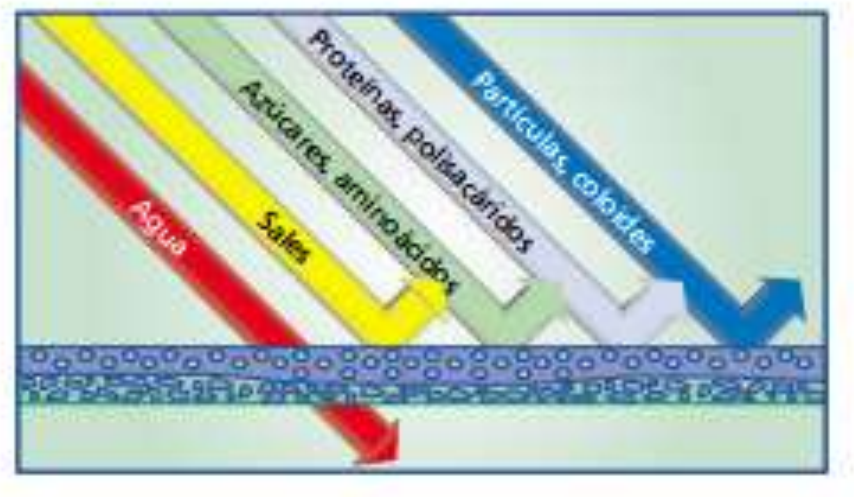


Figura 13. Separación de sustancias en OI *(Filtration GEA, 2014)*

5.7.6 Proceso de filtración

Desde el punto de vista de la dirección relativa del flujo de alimentación respecto al medio filtrante, la filtración puede ser:

- **Filtración de flujo directo (*dead-end*):** el flujo de alimentación es perpendicular a la membrana. Cuando el fluido atraviesa la membrana, quedan las partículas sobre la superficie del medio, tal y como se observa en la **Figura 14**.

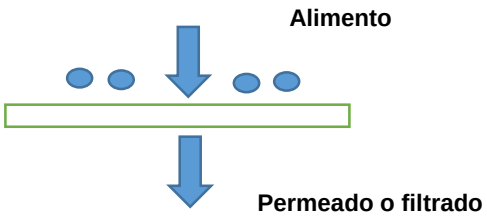


Figura 14. Filtración de flujo directo

Cuando se realiza una filtración frontal, toda el agua que entra en la superficie de la membrana es presionada a través de ésta, algunos sólidos y componentes

permanecerán en la membrana mientras que el agua fluye. La retención de materiales depende principalmente del tamaño del poro de la membrana. Como consecuencia de la acumulación de material, el agua experimentará mayor resistencia a pasar a través del medio. Cuando la presión del agua entrante es continua, se presentará un decrecimiento del flujo. Después de un tiempo el flujo habrá decrecido tanto que la membrana necesitará ser limpiada (Escribano, 2005).

- **Filtración de flujo cruzado (*cross flow*)**: se habla de filtración de flujo cruzado cuando la alimentación fluye tangencialmente a la superficie de la membrana. La diferencia de presión ejercida hace que parte del flujo de la alimentación atraviese la membrana, mientras el remanente arrastra continuamente las partículas que pudieran depositarse, reincorporándolas a la alimentación. En la **Figura 15** se muestra cómo se lleva a cabo la filtración con flujo cruzado.

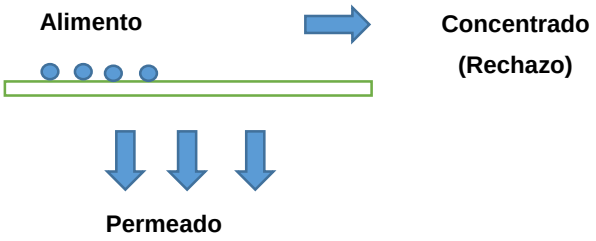


Figura 15. Filtración flujo cruzado

Las limitaciones de un filtrado directo provocan que la membrana se tape con mayor rapidez que en el caso de la filtración de flujo cruzado. Al aplicar el flujo cruzado sobre la superficie filtrante se provoca una auto limpieza en la superficie de la membrana, disminuyendo la frecuencia y los costos de limpieza (Escribano, 2005).

La fuerza empleada para filtrar el agua a través de las membranas, es un gradiente de presión conocido como presión transmembranal (PTM) (*transmembrane pressure TMP*). Esta PTM puede definirse como la diferencia entre la presión promedio del canal de alimentación y el del permeado; la presión media transmembranal se determina por:

$$PTM_m = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \qquad (9)$$

Donde:

PTM_m: Presión media a través de la membrana (bar)
Pi: Presión a la entrada al módulo de la membrana (bar)
Po: Presión a la salida del módulo de la membrana (bar)
Pp. Presión de permeado (bar)

Dado que el flujo y la fuerza impulsora están interrelacionados, puede fijarse cada uno de ellos según los objetivos de diseño. En la **Figura 16** se presentan dos tipos de operación dependiendo de las condiciones de flujo y presión.

Trabajando a PTM constante la deposición de partículas en la membrana causa una disminución del flujo, la cual es inicialmente rápida pero poco a poco se va volviendo más gradual. En cambio, trabajando a flujo constante los efectos de la deposición incrementan la PTM, ya que se debe ejercer una presión mayor para que a través de la membrana pueda pasar la cantidad de agua fijada. Esta PTM presenta inicialmente un incremento gradual pero se acelera cuando la membrana ya necesita ser limpiada. En los biorreactores de membranas lo más común es fijar el valor del flujo y luego determinar el valor apropiado de la presión transmembranal, es decir, el modo de flujo constante es el preferido en los biorreactores de membrana porque asegura un rendimiento constante (Escribano, 2005)

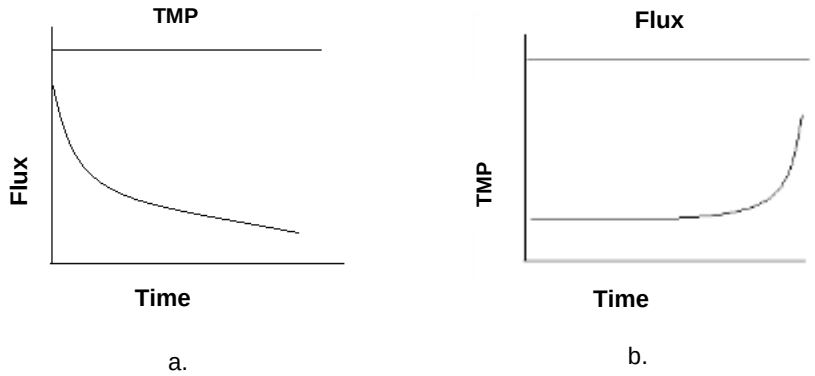


Figura 16.Operación con PTM constante (a) y Operación con flujo constante (b) *(Fane, A., Chang, S., 2002)*

5.7.7 Factores que afectan el desempeño de la separación

El buen funcionamiento de una membrana se consigue cuando se mantiene de manera sostenible el flujo de permeado (*Jw*) y el coeficiente de rechazo (*R*) dentro de las condiciones de diseño de la operación. Es decir, sin grandes modificaciones en la diferencia de la fuerza impulsora (presión, potencial eléctrico) que genera el flujo de permeado. Al flujo máximo de permeado que puede ser obtenido bajo éstas condiciones se le conoce como flujo crítico o sostenible (Fundación centro canario del agua, 2003).

El ***flujo de permeado* (*Jw*)** es el flujo de la solución que pasa a través de la membrana se expresa en:

$$J_w = \frac{Volumen\ permeado}{Unidad\ superficie\ membrana * Unidad\ de\ tiempo} \qquad (10)$$

El coeficiente de rechazo observado (R_i), de un componente *i* que se desea excluir del permeado, es una forma de estimar el grado de separación conseguido por la membrana. Se define como la diferencia respecto a la unidad de la razón entre las concentraciones del componente *i* en el permeado (C_{ip}) y en la alimentación (C_{if}).

$$R_i = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{if}} \qquad (11)$$

Debido a que la filtración con membranas funciona por el principio de barreras en serie, el pretratamiento antes de la filtración es extremadamente importante. La naturaleza y la minuciosidad del tratamiento previo, en muchos casos, determina el rendimiento global de la operación. Dos hechos se deben considerar al momento de decidir el tratamiento previo (Wagner, 2001):

- Si la membrana y la corriente de alimentación no son compatibles, la membrana no estará funcionando según lo esperado. Entonces es una deficiencia de la membrana.

- La mayor parte de las membranas funcionan muy mal si la alimentación contiene una cantidad sustancial de sólidos en suspensión, o si los sólidos precipitan durante el proceso de filtración con membrana. Por tanto, un objetivo principal del pre-tratamiento es asegurar que la alimentación no contenga cantidades perturbadoras de sólidos o especies que pueden precipitar.

5.7.7.1 Ensuciamiento de la membrana

El ensuciamiento, llamado en inglés *"fouling"* es el principal problema en los procesos de membrana. Consiste en la adsorción y deposición sobre la membrana de diferentes elementos presentes en el agua. El mecanismo de este proceso es consecuencia de la interacción fisicoquímica de estos elementos con la membrana.

En el caso de la depuración biológica, los elementos que suelen producir el *fouling* son proteínas, materias coloidales o las sustancias poliméricas extracelulares (EPS, *extracellular polymeric substances*) que son metabolitos excretados por la biomasa depurada.

Existen dos tipos diferenciados de *fouling*:

- ***Fouling* externo o reversible**: las sustancias se depositan sobre la membrana.
- ***Fouling* interno o irreversible**: las sustancias taponan los poros del interior de la membrana.

El *fouling* interno es mayor problema que el externo ya que su eliminación es mucho más complicada y a menudo se ha de sustituir la membrana o realizar agresivos lavados químicos. Los efectos del *fouling* irreversible son realmente graves, lo contrario ocurre con el *fouling* reversible el cual se elimina fácilmente por mecanismos físicos.

La consecuencia más fácilmente observable es una reducción en el caudal de permeado debido a la obstrucción de los poros, ya sea en el exterior como en su interior. Como consecuencia de este hecho, se incrementa el gasto de energía. Si se quiere mantener un caudal de permeado constante, se ha de aplicar una mayor presión transmembranal lo que

conlleva también un mayor gasto energético. Además, el ensuciamiento de las membranas también es responsable de incrementar la frecuencia de las limpiezas y sustituciones de las membranas con las repercusiones económicas y temporales que esto implica (Agustí, 2010).

Los fenómenos que originan el ensuciamiento pueden ser:

- *Precipitación sobre la superficie de la membrana*: consiste en la precipitación de partículas de soluto sobre la superficie de la membrana, de manera que los poros quedan tapados. En la **Figura 17** se puede observar el efecto de este tipo de ensuciamiento.

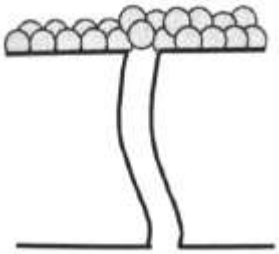


Figura 17. Precipitación sobre la superficie de la membrana

- *Obturación del poro por una partícula*: puede ocurrir que una partícula quede atrapada a lo largo del poro, de manera que impida el paso a través del mismo, como se observa en la **Figura 18**.

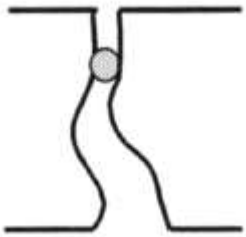


Figura 18. Obturación del poro por una partícula.

- *Constricción del poro por adsorción en sus paredes:* en este caso, la adsorción de partículas sobre la superficie del material de la membrana es la que causa la

reducción efectiva del tamaño de poro, de manera que se reduce el flux de permeado **Figura 19.**

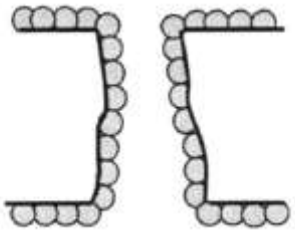


Figura 19. Constricción del poro por adsorción

- *Obturación del poro por un agregado*: puede ocurrir que la obturación del poro se efectúe por acción de un agregado de partículas como se muestra la **Figura 20**

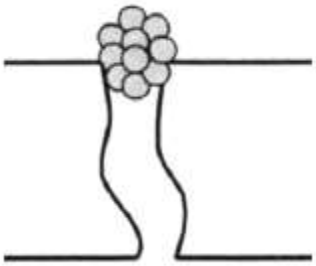


Figura 20. Obturación del poro

Para prevenir el ensuciamiento acelerado, se pueden realizar las siguientes acciones (Medina, 2010):

- Pretratamiento de la corriente de alimentación: para disminuir la concentración de las especies responsables de este fenómeno. Químicos: ajuste del pH, precipitación. Físicos: pre filtración (MF, UF y OI).
- Limpieza: Retro lavado (MF y UF). La dirección de la filtración es invertida para eliminar todos los elementos que obstruyen la membrana. Lavado químico: ácidos, bases, detergentes, desinfectantes. Se deben tomar las precauciones indicadas para cada membrana
- Pretratamiento de la interface de la membrana: para disminuir la interacción entre la superficie de la membrana y las especies responsables del ensuciamiento.

- Modificación de la superficie con grupos o polímeros hidrofílicos.

5.7.7.2 Polarización por concentración

El fenómeno de polarización por concentración ocurre cuando los componentes de la alimentación rechazados por la membrana se acumulan en la capa límite adyacente a la membrana, El fenómeno ocurre por las diferencias entre la velocidad de transporte que hay en la capa límite y la membrana. Como resultado se crean gradientes de concentración (polarización de la concentración) en el lado de la alimentación, que pueden disminuir la eficiencia de separación de la membrana y el flujo de permeado (Agustí, 2010).

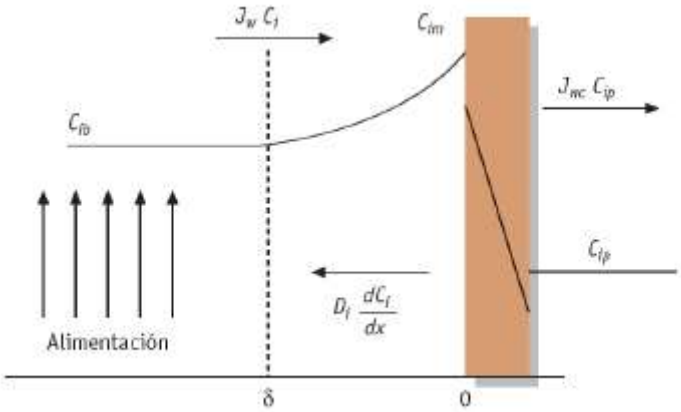


Figura 21. Fenómeno de polarización por concentración *(Agustí, 2010)*

La **Figura 21** representa la situación en la que un componente *i* presente en la alimentación es rechazado por la membrana, este se acumula en la superficie, creándose un gradiente de concentración localizado en una película de espesor δ, próximo a la membrana. El flujo difusivo del componente *i,* generado por el gradiente de concentración, se opone al flujo convectivo creado por la diferencia de presión transmembranal, comportándose como una resistencia adicional que contribuye a disminuir el flujo de permeado.

Una polarización de la concentración elevada aumenta la presión osmótica en el lado de la alimentación, lo que también contribuye a la disminución del flujo de permeado. Si la concentración C_{im} (concentración en la superficie de la membrana) es elevada, se

favorecerá la difusión del componente *i* a través de la membrana, lo que se traduce en una disminución del coeficiente de rechazo. Este fenómeno depende de las condiciones de operación y no del tiempo de utilización de la membrana. La manera más sencilla de evitar la polarización es aumentando la velocidad tangencial de paso de la alimentación, de tal forma que las turbulencias generadas arrastren a las sustancias depositadas en la superficie de la membrana (Agustí, 2010).

Permeabilidad

La eficiencia y selectividad de los procesos de separación en las membranas dependen de las características de las membranas, de la mezcla a separar y sus interacciones. Una de las características intrínsecas de las membranas más importantes es la permeabilidad. La permeabilidad de la membrana indica la facilidad que tiene un solvente de atravesar el medio. Cuando se utiliza un solvente puro, la permeabilidad viene dada por la razón promedio entre flux de permeado y la presión transmembranal aplicada. El flux es definido como el flujo que se transporta a través de la membrana por unidad de área de la misma (Giacobbo, 2010; Baker, 2004).

5.8 Remoción de nutrientes con membranas

La integración de la tecnología de filtración con membranas en los sistemas biológicos representa una innovación importante en la evolución de la tecnología de tratamiento biológico de efluentes. En comparación con las técnicas convencionales, la filtración con membrana tiene la capacidad de proporcionar una mejor calidad del efluente. Las membranas de MF y UF en el tratamiento terciario de aguas residuales, en algunos casos han sido usadas con el fin de acondicionar el contenido de nutrientes en algunos efluentes del sistema del tratamiento para su aprovechamiento (Lara J. , 2002).

En casos de filtración con previa precipitación química, la microfiltración ha alcanzado eficiencias de eliminación de fósforo total de entre 21 y 57%, de fósforo orgánico de entre 25 y 76% y de ortofosfatos de entre 14 y 55%; la ultrafiltración ha obtenido rendimientos en cuanto a reducción de fósforo de entre el 9% y el 80%, de fósforo orgánico de entre el 7 y el 82% y de ortofosfatos de entre el 14 y el 81%, dependiendo en ambos casos de las dosis de coagulante utilizada y de la concentración de entrada (Lara & Hernández, 2002).

Durante la investigación de la eliminación de nutrientes por procesos de membrana se han analizado rendimientos obtenidos en la reducción de nutrientes de agua residual doméstica sometida a una depuración biológica convencional, seguida de una filtración con membranas con previa micro coagulación; se han utilizado membranas de Microfiltración y de Ultrafiltración (Lara J. , 2002).

La aplicación de los reactores biológicos con membranas (RBM), que combinan filtración y procesos biológicos, es una tecnología que se está usando aplicando ampliamente ya que permite obtener efluentes de alta calidad. Actualmente la eliminación de algunos nutrientes presentes en las aguas residuales es necesaria para disminuir los impactos ambientales que estos ocasionan sobre los cuerpos receptores y para ampliar el reúso de este recurso. La aplicación de estos procesos biotecnológicos es la manera más económica para llevar a cabo la eliminación de estos elementos nitrógeno y fósforo (Silva Robles *et al.,* 2011).

6 METODOLOGÍA

La fase experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Procesos Productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Semestralmente se realiza una experiencia de producción de etanol a nivel de planta piloto, en la que se generan de 150 a 300 litros de vinazas por semestre: La sede de la universidad cuenta con un sistema para su tratamiento compuesto por un tanque de alimentación, un filtro anaerobio de flujo ascendente (F.A.F.A.), un reactor de discos rotatorios (RBC) y por último un sedimentador. Se propone evaluar un tratamiento terciario de filtración con membrana como alternativa para remoción de nitrógeno y fósforo en el efluente del sistema biológico.

6.1 Descripción del proceso implementado

Con el fin de evaluar el potencial de la tecnología de membranas para la remoción de nutrientes de vinazas, se dividió el proyecto en varias etapas. La primera fase del proyecto fue el arranque y puesta en marcha del sistema de tratamiento de vinazas implementado en el laboratorio. Se realizó el arranque y seguimiento de variables hasta que el sistema alcanzó un estado cuasi estacionario; no alcanzó un estado estacionario debido a que la calidad del agua de entrada fue variable. Simultáneamente se realizaron pruebas preliminares para caracterización de la vinaza, determinación de la permeabilidad de la membrana y estrategias para su limpieza. En la segunda fase se realizó filtración con membranas del efluente, evaluándose en dos escenarios: un primer caso de estudio donde se lleva a cabo la filtración del efluente del sistema biológico directamente, y en el segundo se realiza un pretratamiento (coagulación) al efluente antes de la filtración con la membrana. En la **Figura 22** se muestra el diagrama general de las etapas que se llevan a cabo en el desarrollo de las pruebas de tratabilidad y se presentan los dos escenarios evaluados.

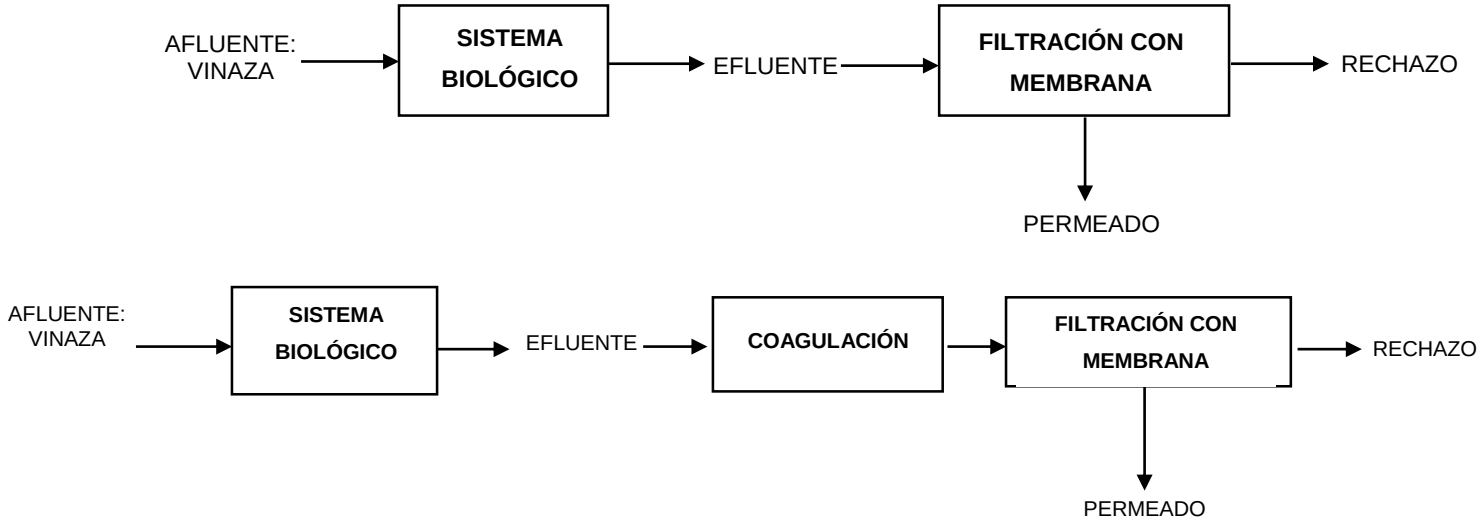


Figura 22. Diagrama general del proceso.

6.1.1 Etapas del proceso.

6.1.1.1 Sistema Biológico de tratamiento instalado

El sistema está compuesto por un tanque de alimentación, una bomba peristáltica, un filtro anaerobio de flujo ascendente (F.A.F.A.),un reactor de biodiscos (RBC), un sistema mecánico compuesto por un motor, un reductor, un regulador de velocidad y un pequeño sedimentador a la salida del reactor de biodiscos (Ordoñéz Losada & Betancur Perez, 2003).

El filtro anaerobio de flujo ascendente se constituye de tres zonas: Zona de Entrada, Zona Empacada, Zona de Salida (Parra Rodríguez, 2006).

- Zona de Entrada: la estructura de entrada se compone de un falso fondo, con una válvula de ½'' para evacuar los lodos producidos en el tratamiento del afluente. La distribución del caudal se suministra lo más uniforme posible a través de una flauta de distribución de PVC de ½'' perforada; con tres secciones de ocho orificios cada una, que aumenta en proporción de menor a mayor diámetro: 1/8'', 9/65'', 5/32''.

- Zona Empacada: en esta zona se ubica el medio empacado de soporte, que son unos vasos de polietileno, cada soporte tiene un diámetro inferior de 4.5 cm, un diámetro superior de 6.5 cm y una altura de 9 cm. La altura del lecho es de 65 cm y el peso total del medio de soporte es de 3.66 kg.

- Zona de Salida: la zona de salida recibe y evacua el efluente del filtro por medio de una flauta en PVC de ½'' perforada con 19 orificios de 9/65'' de diámetro, ubicada 5 cm por encima del lecho que atraviesa de lado a lado el filtro.

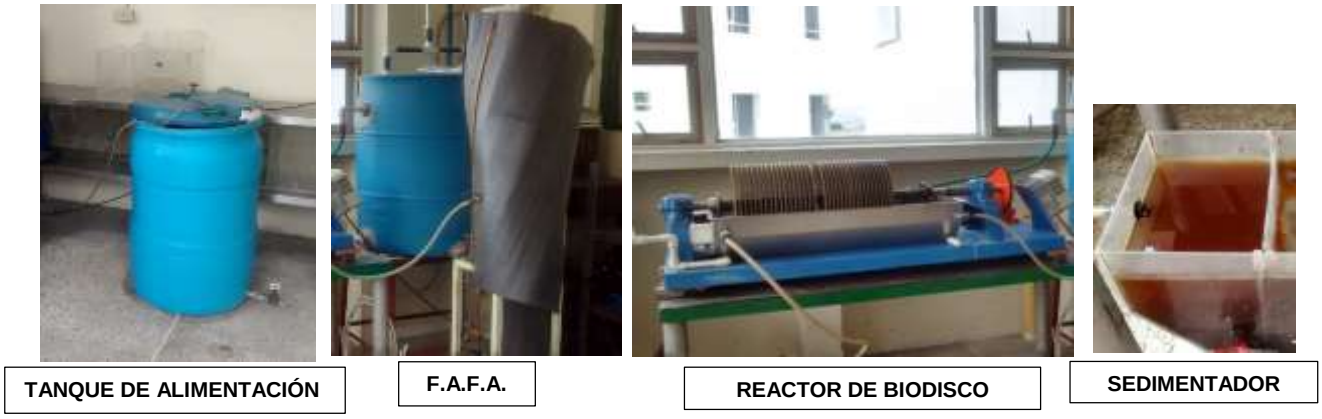
El reactor de biodiscos está construido en acero inoxidable calibre 18, con 0.8 m de largo, 0.34 m de ancho en la superficie, 0.13 m de ancho en la base, 0.18 m de profundidad total. Profundidad máxima de la columna de agua 0.16 m. Tiene además tres tabiques removibles de acero inoxidable, para seccionar el tanque, y así tener dos o tres reactores en serie (Ordoñéz Losada & Betancur Perez, 2003).

La capacidad bruta (sin discos y tabiques) es de 34.7 litros. La capacidad total (51 discos y 3 tabiques) es de 29.3 litros. Esta capacidad debe calcularse para cada configuración del tanque. La capacidad neta con sedimentadores en los extremos (5 cm de largo) es de 24.7 litros.

El reactor consta de 51 discos de acrílico (peso promedio 0.250 Kg/ disco) de 3 mm de espesor, 30 cm de diámetro y 40% de sumergencia. Eje de acero inoxidable de 1,25 pulgadas de diámetro, con cuña longitudinal para los discos. Longitud entre chumaceras 0.95 m. Chumacera de abrir de tipo flotante (carga axial).

Motor *Siemens* de 0.4 HP, trifásico. Reductor de velocidad Fama, relación 50:1. Transmisión por cadena. Micro Master: variador electrónico digital Siemens este convertidor de frecuencia permite: inversión de la dirección de rotación, velocidades de rotación entre 0 y 30 rpm, arranque automático después de un corte de energía (Ordoñéz Losada & Betancur Perez, 2003).

En la **Fotografía 1** se muestra el sistema biológico existente, el afluente se encuentra almacenado en el tanque de alimentación entra primero al F.A.F.A. usando una bomba peristáltica, luego pasa al Reactor de Biodisco, y finalmente llega al sedimentador.



Fotografía 1.Sistema de tratamiento biológico Laboratorio de Procesos Productivos Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

Para el desarrollo del trabajo el sistema funciono bajo las siguientes condiciones: un caudal de 0,0125 l/seg que fue calculado antes de iniciar la operación del sistema teniendo en cuenta que este era el mínimo caudal al que se pudo ajustar la bomba peristáltica, y un tiempo de residencia hidráulico de 0.9 horas.

El afluente cargado en el tanque de alimentación fue la vinaza obtenida en las prácticas de destilación realizadas en el laboratorio, se definieron cuatro puntos de toma de muestras: Punto 1: Alimento, Punto 2: Entrada al Reactor de Biodisco, Punto 3: Salida del Reactor de Biodisco, Punto 4: Sedimentador, el seguimiento se realizó durante tres semanas. En la **Figura 23** se presenta un diagrama del proceso y las variables que se midieron en cada punto de toma de muestra.

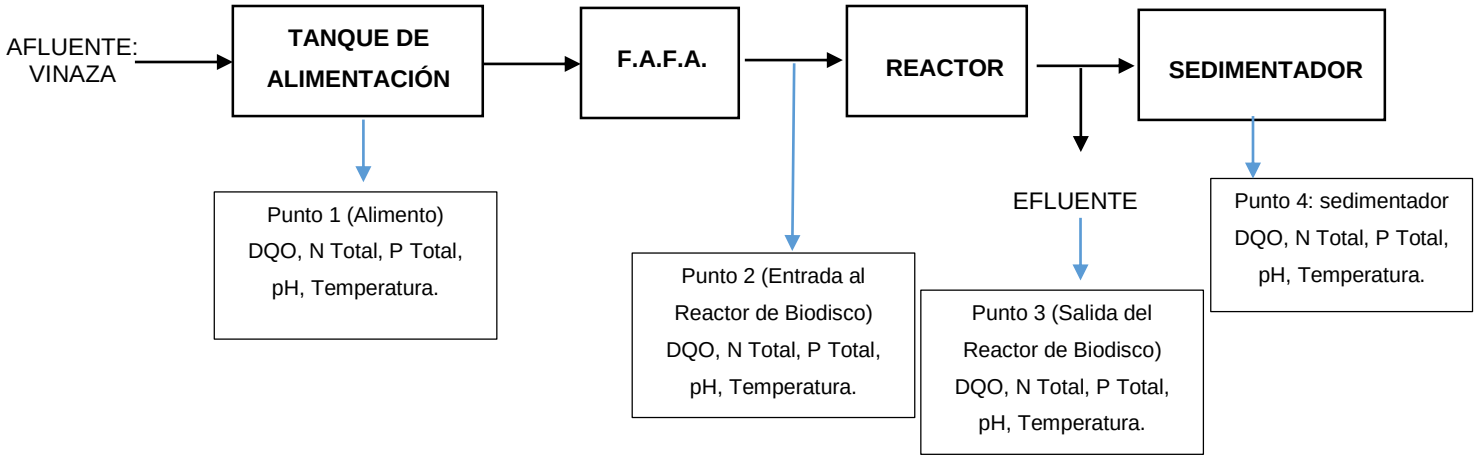


Figura 23. Diagrama del sistema biológico: se indican los parámetros a los cuales se les realizo el seguimiento durante la operación

En el tanque de alimentación se alimentó la vinaza diluida con el fin de que el afluente alcanzara durante las tres semanas de seguimiento, el alimento inicial del sistema fue una dilución de 24 litros de melaza en 36 litros de agua. Para la toma de muestras del efluente se tomó de la parte final del Reactor de Biodisco antes de la entrada al sedimentador, se hizo de esa forma por facilidad de recolección de muestra, ya que la salida del sedimentador va al alcantarillado directamente. El seguimiento de variables se realizó en el reactor de discos rotatorios para evaluar el arranque, funcionamiento y la remoción de contaminantes, durante el tiempo de los experimentos.

La primera etapa fue el arranque y puesta en marcha del Reactor de Biodiscos, en el momento de iniciar los experimentos no se encontraba en funcionamiento. Es valido aclarar que se obviaron parámetros para el segumiento como los son los Ácidos Grasos Volátiles y los Sólidos Suspendidos Volátiles debido al poco tiempo y al arranque inesperado del sistema biológico.

Condiciones iniciales: no se observaba película de microorganismos adheridos a los discos del reactor y no presentaba remoción de DQO se encontraba fuera de funcionamiento, el F.A.F.A. si estaba en funcionamiento. Para hacer más eficiente el sistema se acoplo el Reactor de Biodiscos al F.A.F.A.

El arranque y puesta en marcha del sistema biológico en estudios anteriores re realizó con 5 litros por día de lodos de la planta de lodos activos del SENA, con los cuales se obtuvo una muy buena respuesta en la proliferación de los microorganismos en el reactor (Ordoñéz Losada & Betancur Perez, 2003).

Para este caso se inoculó con microorganismos traídos de un reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente U.A.S.B. (*Upflow anaerobic sludge blanket*) que trata los lixiviados del relleno sanitario de EMAS S.A. E.S.P. en la ciudad de Manizales. La selección del tipo de inóculo se hizo debido a que los microorganismos presentes en el lodo del reactor asimilan variaciones de condiciones como el cambio de sustrato y podrían adaptarse rápidamente al medio.

Se inició el arranque del sistema biológico con la inoculación realizada de la siguiente manera.

- Condiciones de arranque: se inoculó el Reactor de Biodisco de la siguiente forma: Se adicionó 1 litro de inoculo a la parte inicial (entrada) del reactor de Reactor de Biodisco, en esta sección el Reactor de Biodisco no cuenta con discos esto se hizo anteriormente para generar una zona anóxica dentro del reactor, las otras dos secciones si cuentan con los discos rotatorios. No se inoculó el F.A.F.A. porque estaba estable al momento del inicio de la operación, alcanzando remociones de DQO entre 60 y 80 %.

El volumen de inoculo es menor comparado con el que se utilizó en estudios anteriores, esto se debe a que el sistema U.A.S.B. presenta lodos maduros en los que los microrganismos están en equilibrio y tienen la capacidad de adaptarse fácilmente a otros sistemas.

Teniendo en cuenta que los microorganismos inoculados se extrajeron de un sistema anaerobio, dependiendo de la calidad y cantidad del inóculo utilizado el proceso requiere un periodo de tiempo que puede oscilar entre 30 y 180 días (Díaz Báez *et al.,* 2002). Para este caso se conto con un sistema a nivel escala piloto y se llevo a cabo su arranque en

tres semanas aproximadamente, lo que puede interferir en los resultados obtenidos ya que no se alcanzaron los 30 días recomendados para el arranque del sistema biológico.

6.1.1.2 Coagulación

Con el fin de evaluar un mejor escenario para la separación de nutrientes con membranas, se propuso realizar un pretratamiento de precipitación química por medio de una coagulación. Se determinó el tipo de coagulante y la dosis óptima a partir de una prueba de jarras realizada en un equipo *jar test (floculador E&Q)*.

Para la selección del mejor coagulante se prepararon soluciones al 10 % peso/volumen, esto con el fin de obtener altas concentraciones de coagulante en cada jarra. Se prepararon soluciones de sulfato de aluminio y cloruro férrico (coagulantes seleccionados). La selección de los coagulantes se basó en antecedentes que indicaban su potencial para precipitar nutrientes y disponibilidad de las sustancias en el laboratorio. Se evaluaron 3 dosis por cada coagulante.

Para evaluar la eficiencia del pretratamiento, se midieron parámetros como turbiedad, color y pH, obteniendo valores que permitieron seleccionar el coagulante idóneo. Para la selección de la dosis óptima se adicionaron seis dosis diferentes entre 200 y 2000 mg/l del coagulante seleccionado en cada jarra, analizando el comportamiento de los parámetros medidos como turbiedad, color y pH.

En la **Figura 24** se muestra la descripción de la etapa y los parámetros evaluados en esta y en la **Figura 25** el equipo de jarras.

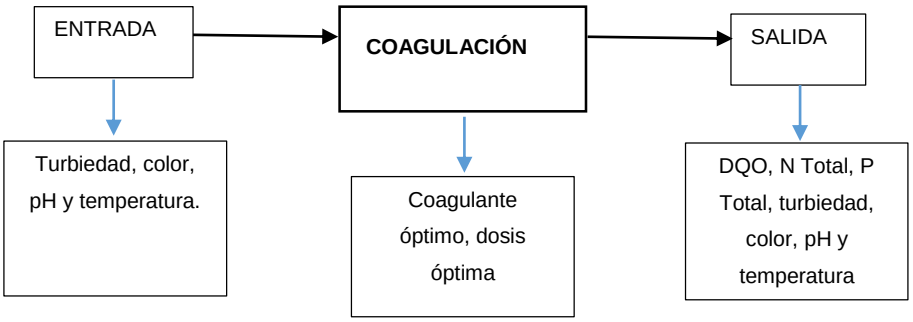


Figura 24. Diagrama del proceso de Coagulación

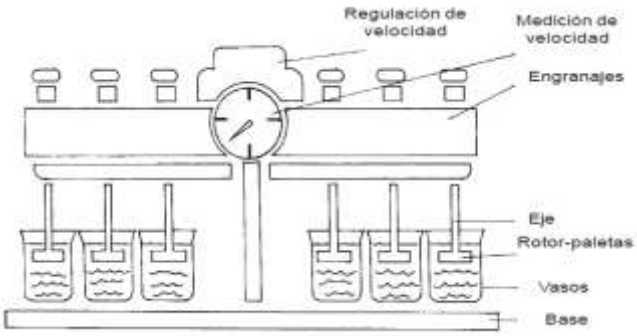


Figura 25. Equipo de jarras Jar-test.

6.1.2 Variables medidas en el proceso (Monitoreo)

En la **Tabla 5** se muestran los parámetros medidos en cada una de las etapas, para el sistema biológico se midieron semanalmente. En las etapas de coagulación y filtración con membrana, se hicieron repeticiones de las medidas cada vez que se realizó la filtración del efluente a través de la membrana.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos evaluados en cada etapa

	ETAPA			
PARÁMETRO	**SISTEMA BIOLÓGICO Puntos de muestreo: (Alimento), (entrada al Reactor de Biodisco), (salida del Reactor de Biodisco)**	**COAGULACIÓN Puntos de muestreo: (Entrada), (Salida).**	**FILTRACIÓN CON MEMBRANA Puntos de muestreo: (Entrada), (Permeado).**	**MÉTODO**
Demanda Química de Oxígeno (DQO) en mg/l.	X	X	X	Método de micro DQO de reflujo cerrado, de acuerdo con el Método 5220 C del "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 Ed"* en muestras de agua.
Nitrógeno total (N Total) en mg/l.	X	X	X	Método 4500 N_{org} *A* (Nitrógeno orgánico). "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 Ed"* en muestras de agua.
Fósforo Total (P Total) en mg/l.	X	X	X	Método4500 P Fósforo D "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 Ed"* en muestras de agua.
pH	X	X	X	Método potenciométrico.
Temperatura (°C)	X	X	X	Medición directa - termómetro
Presión (Bar)			X	Medición directa - manómetro
Coagulante mejor y dosis óptima (mg/l)		X		Test de jarras
Color (upt-co)		X		Método Colorimétrico.
Turbiedad (UNT)		X		Método Nefelométrico.

6.1.3 Pruebas Preliminares

Para conocer la calidad del agua de entrada al sistema biológico se hizo la caracterización de la vinaza, también se realizaron pruebas de permeabilidad para caracterizar la membrana usada en la filtración.

6.1.3.1 Caracterización de la vinaza

Se caracterizó la vinaza por medio de los parámetros fisicoquímicos medidos mencionados en la **Tabla 5** como: DQO, N Total, P Total, pH y Temperatura. Se hizo una muestra por

duplicado para obtener valores representativos en la caracterización, con la caracterización obtenida se definieron las condiciones de alimentación del sistema biológico.

6.1.3.2 Caracterización de la membrana

La caracterización de la membrana de PVDF se hizo con el fin de identificar la afinidad de la membrana hacia el seno del fluido, evaluar eficiencias comparadas con otras membranas, definir estrategias de limpieza.

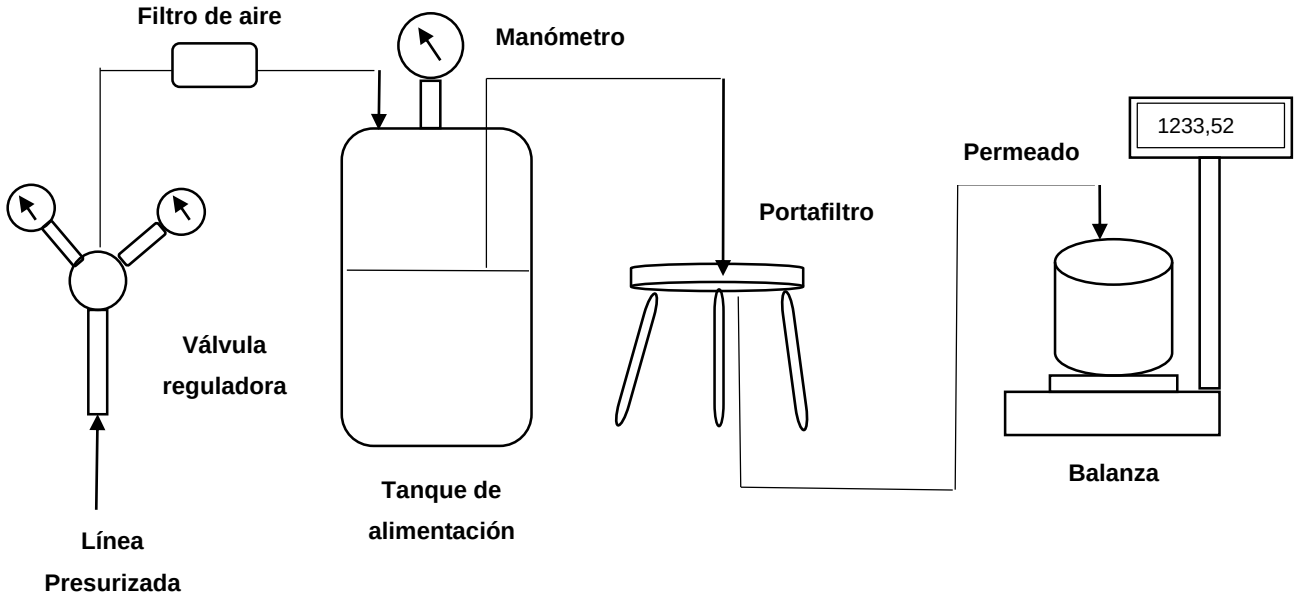
- **Permeabilidad**

Para caracterizar la membrana y definir su permeabilidad para un sistema acuoso, se utilizó agua destilada a condiciones de laboratorio, una temperatura aproximada de 20°C. El agua destilada se hizo pasar por la membrana a presiones definidas en el equipo de filtración (0.5 a 4 bar), el equipo permite trabajar en un rango de presiones entre 0.5 y 6 bar. Se cuantificó el flujo de agua estacionario permeado para cada valor de presión transmembranal establecida.

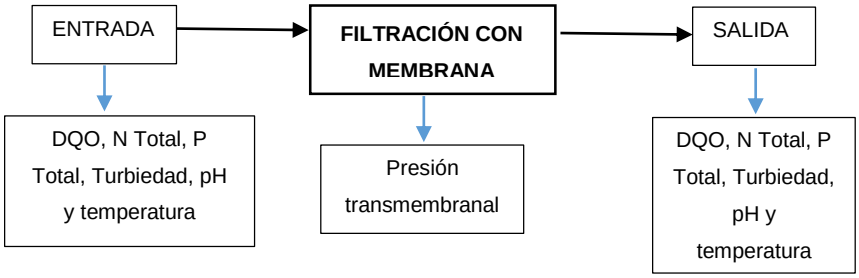
Usando el flujo permeado estacionario para cada valor de presión transmembranal, se encontró la permeabilidad de la membrana y cómo variaba ésta a medida que se hacían filtraciones sobre la misma membrana, teniendo en cuenta que la permeabilidad es utilizada para determinar indirectamente el efecto adverso del ensuciamiento sobre la resistencia al transporte de agua destilada, se midió después de cada filtración.

6.1.4 Filtración con membranas

Las pruebas de filtración que se hicieron fueron tipo batch. Se utilizó un equipo de filtración Millipore 142 mm Filter Holder que permitía ajustar la presión de salida para la filtración por medio de un manómetro. Las membranas usadas en el laboratorio fueron de referencia GVWP14250 durapore de PVDF de Microfiltración También se usó un set de membranas para pre-filtración. La pre-filtración se utilizó en el escenario donde no se hizo coagulación, con el fin de reducir el ensuciamiento excesivo de la membrana de PVDF. En la figura 26 se presenta el diagrama de la etapa y los parámetros evaluados en esta.



a. Esquema equipo de filtración con membrana



b. Diagrama filtración con membrana

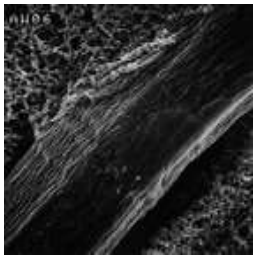
Figura 26. Filtración con membrana

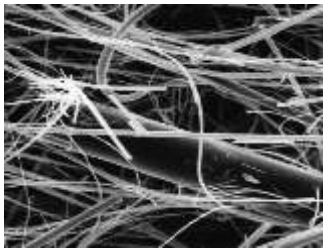
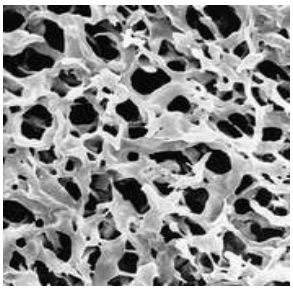
En la **Fotografía 2** se muestra el equipo de filtración que se utilizó en las pruebas de filtración con membrana en el laboratorio de procesos productivos de la Universidad.

Fotografía 2. Equipo de Filtración Millipore 142 mm Filter Holder. Millipore.

En la **Tabla 6** se hace una descripción sobre las especificaciones técnicas de las membranas y pre filtros de MILLIPORE usados en este trabajo:

Tabla 6. Descripción de pre filtros y discos de membrana *(Millipore, 2014)*

CÓDIGO MILLIPORE	MATERIAL	APLICACIÓN	DESCRIPCIÓN
RW0614250 	Pre filtro: ésteres de celulosa mixtos.	Alta capacidad de retención de suciedad y una baja caída de presión, idóneos para reducir los niveles de contaminantes en el avance de los filtros de grado esterilizante. Los filtros retienen la contaminación en la superficie de la membrana de celulosa.	Caudal de agua, ml / min x cm²: 150 Temperatura máxima de funcionamiento, ° C: 70 Tipo de filtro: filtro de pantalla Tamaño de poro (µm): 0.5 Hidrofílica Diámetro del filtro (mm): 142 Filtro de color: blanco Nombre del producto: Reforzado filtro de membrana Filtro de superficie: llanura Espesor, (µm): 200 Porosidad%: 75

AP2014250 	Pre filtro: Fibra de vidrio cristal y cuarzo.	Para el análisis de contaminantes, amplia gama de caudales y capacidades de rendimiento, sobre todo para los líquidos proteínicos y muy contaminados.	De fibra de vidrio con aglutinante de resina Caudal de agua, ml / min x cm ²: 1.3 Temperatura máxima de funcionamiento, ° C: 100 Tipo de filtro: filtro de Profundidad Tamaño de poro (µm): 2.0 Hidrofílico Diámetro del filtro (mm): 142 Filtro de color: blanco Nombre del producto: Fibra de vidrio Filtro Filtro de superficie: llanura Espesor, µm: 380 Porosidad%: 90 Se pueden esterilizar con óxido de etileno, gamma, o autoclave (121 ° C a 1 bar).
GVWP14250 	Membrana Durapore: PVDF	Proporciona altas velocidades de flujo y rendimiento, extractables bajos y una amplia compatibilidad química. Se unen mucho menos a las proteína que las membranas de nylon, nitrocelulosa o de PTFE.	Caudal de agua, ml / min x cm ²: > 1 Tipo de filtro: filtro de pantalla Tamaño de poro (µm): 0.22 Hidrofílico Diámetro del filtro (mm): 142 Filtro de color: blanco Nombre del producto: Durapore Filtro de Membrana Filtro de superficie: llanura Temperatura máxima de funcionamiento, ° C: 85 Espesor, µm: 125 Extraíbles gravimétricos,%: 0.5 Porosidad%: 70

7 RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 Seguimiento del sistema de tratamiento biológico

Para el seguimiento del sistema de tratamiento biológico se llevaron a cabo las siguientes etapas:

7.1.1 Caracterización de la vinaza

Para la vinaza producida en el laboratorio se hizo una caracterización inicial con condiciones de pH 4.5 y Temperatura 19°C, se hicieron cuatro caracterizaciones, en la **Tabla 7** se muestran los parámetros escogidos:

***Tabla 7. Caracterización inicial de la vinaza obtenida en el laboratorio*.**

Parámetro	Valor	Desviación estándar	Coeficiente de variación
DQO (mg/l)	55000	2828.42	5.142
N Total (mg/l)	88.2	0.95742	1.084

El intervalo típico de nitrógeno total en aguas residuales es de 20 a 80 mg/l según (Qasim, 1999). Después de realizar la caracterización del afluente del sistema se inició el seguimiento de los parámetros escogidos**.**

7.1.2 Seguimiento de variables

7.1.2.1 Arranque del sistema Biológico

El sistema biológico no estaba operando, entonces se inició desde cero su funcionamiento. Para el arranque se inoculó con microrganismos traídos de un reactor anaerobio de manto

de lodos de flujo ascendente U.A.S.B. (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). En l**a Fotografía 3** se muestra el inoculo extraído del reactor.

Fotografía 3. Inoculo microorganismos U.A.S.B. de EMAS S.A. E.S.P.

La DQO de la vinaza caracterizada fue de 55000 mg/l, después de que se hizo la dilución del afluente la DQO en el tanque de alimentación en el tiempo cero fue de 30000 mg/l. Posteriormente se varío la relación de alimentación. Se inició la operación del sistema biológico, el primer día de operación se determinaron las condiciones en las que arrancó el sistema; en la tabla 8 se muestran las condiciones operativas:

Tabla 8. Condiciones iniciales sistema biológico

Caudal (l/seg)	0.0125
Carga DQO (Kg/m^2 día)	4.5
Tiempo de residencia Hidráulico (h)	0.9

La carga orgánica y el tiempo de residencia hidráulico fueron calculados a partir de la DQO de entrada al sistema y el área activa del reactor (Ordoñéz Losada & Betancur Perez, 2003)**.**

7.1.2.2 Estabilización del sistema biológico

En la Fotrografía 4 se muestra el sistema biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales del laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Fotografía 4. Sistema biológico Universidad Nacional Sede Manizales.
(a). Sistema biológico (círculo rojo F.A.F.A.), (b y c). Reactor de Reactor de Biodiscos antes de ser inoculado, (d) Reactor de Reactor de Biodisco después de ser inoculado.

Para realizar el seguimiento del funcionamiento del sistema biológico, se midieron las siguientes variables en cuatro puntos del sistema. Se hizo seguimiento durante tres semanas de operación, los parámetros monitoreados fueron: pH, turbiedad, DQO, nitrógeno total y fósforo total.

- **Evolución del pH**

En la figura 27 se muestra la variación del pH durante las tres semanas del seguimiento:

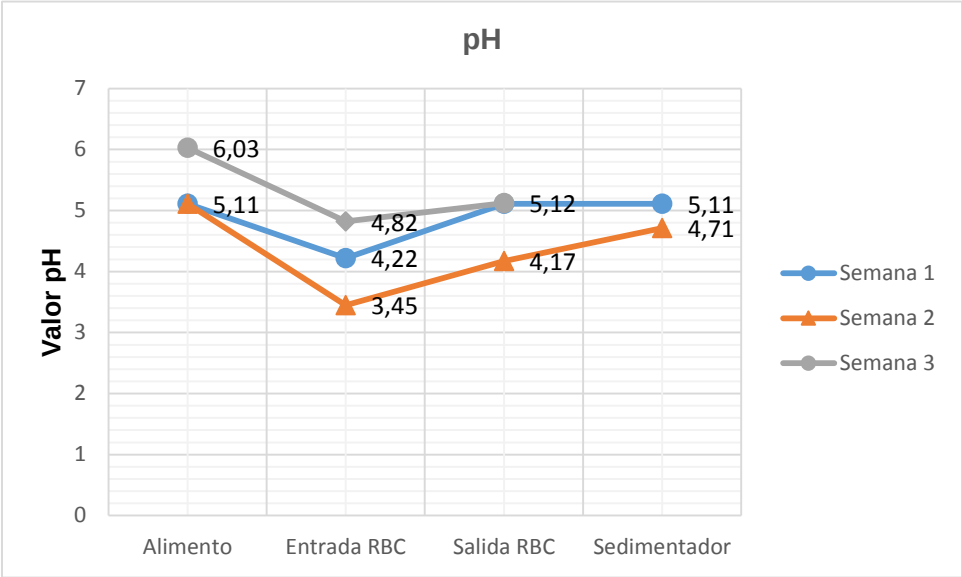


Figura 27. Variación del pH en el Sistema Biológico.

En la figura 27 se observa que el valor del pH disminuyó entre el alimento y la entrada al reactor de biodiscos., esto se esperaba debido a las transformaciones que se dan en el sistema de tratamiento anaerobio (F.A:F.A.). En el sistema se da una **etapa no metanogénica y una metanogénica.** En la primera etapa ocurre una fermentación donde las macromoléculas orgánicas de estructura compleja (proteínas, grasas, carbohidratos) son desdobladas y convertidas en moléculas simples para ser llevadas posteriormente a ácido acético. Los productos finales de esta fermentación son dióxido de carbono e hidrógeno. Dentro de los principales grupos bacterianos que participan en esta primera etapa se tienen las bacterias hidrolíticas (facultativas y anaeróbicas estrictas). Ellas están encargadas de romper los polímeros orgánicos (proteínas, polisacáridos y lípidos) para convertirlos en compuestos de bajo peso molecular tales como ácidos grasos volátiles, alcoholes, hidrógeno, dióxido de carbono, nitrógeno amoniacal y sulfuros (Maldonado, 2006).

En los procesos anaerobios, los dos principales factores que afectan el pH del medio son el ácido carbónico y los ácidos grasos volátiles (AGV) producidos. En primera instancia, el pH y la capacidad tampón en un sistema anaerobio son completamente dependientes del equilibrio entre el gas carbónico (CO_2) y el ion bicarbonato que regula la concentración del

ion hidrógeno (Pérez, 2008). La presencia de ácidos grasos volátiles (AGV) causa una disminución del pH. Las bacterias fermentativas son activas hasta un pH de 4.5, este parámetro puede indicar si el proceso anaerobio se está llevando a cabo y sí los microorganismos se encuentran en condiciones óptimas para su supervivencia dentro del reactor. Si el pH es inferior a 6, ocurre una inhibición de las bacterias metanogénicas.

Cuando las condiciones ambientales en el interior del sistema de tratamiento son favorables, las bacterias metanogénicas utilizan los ácidos intermediarios tan pronto como son formados, esto evita su acumulación lo que garantiza que la alcalinidad natural del medio y el pH permanezcan en un rango favorable para las mismas. Si las condiciones son desfavorables, los AGV no serán consumidos a la misma tasa en que son producidos por las bacterias acidogénicas, ocasionando su acumulación en el sistema. Los ácidos libres que no logran neutralizarse ocasionan una rápida disminución de la alcalinidad disponible con el consecuente descenso del pH (Van Haandel & Lettinga, 1994; Chernicharo, 1997). La disminución del pH evidenciada a la salida del F.A.F.A indica la producción de AGV en el equipo. En contraste, el pH en el reactor de Reactor de Biodiscos aumenta debido al consumo de AGV por el proceso.

Según lo observado en la **figura 27**, se infiere que se generaron más AGV de los que se consumieron por los microorganismos, el pH en la salida de reactor de biodisco y el sedimentador fue entre 4.7 y 5.2 lo que indica condiciones favorables para los microorganismos presentes en el sistema.

- **Evolución de la turbiedad**

En la figura 28 se muestra la variación de la turbiedad durante las tres semanas del seguimiento:

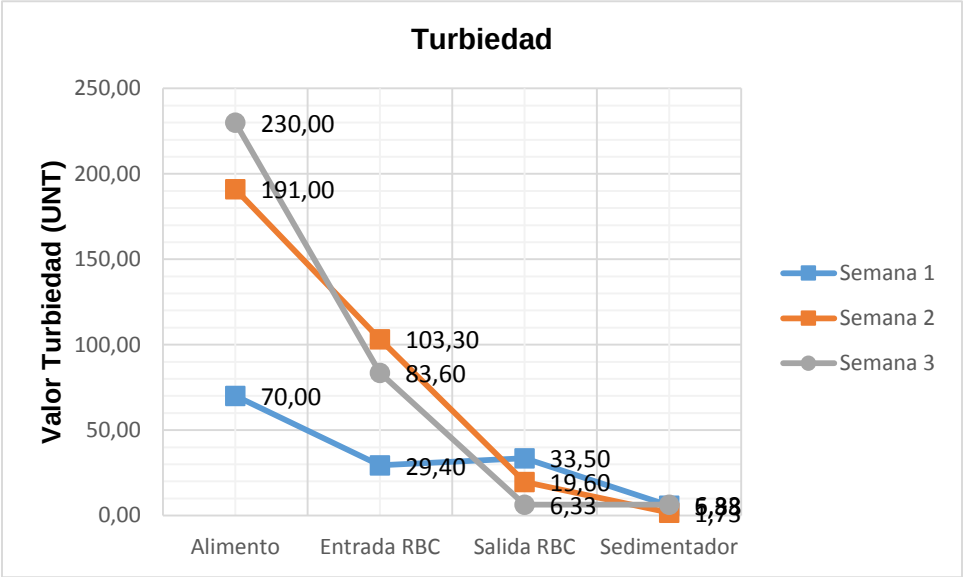


Figura 28. Variación de la turbiedad en el Sistema Biológico

La turbiedad se puede relacionar directamente con la cantidad de sólidos suspendidos a lo largo del sistema biológico. En este caso la turbiedad disminuyó en cada punto, esto indica que gran cantidad de sólidos suspendidos se sedimentaron, dentro de los sólidos suspendidos esperados se puede encontrar material inorgánico, orgánico y microorganismos inertes presentes en el afluente.

Se observa que la turbiedad de entrada no fue homogénea, esto puede ser porque el afluente permaneció en el tanque de alimentación durante toda la operación y no se realizó homogenización del alimento, parte del material suspendido pudo sedimentar y el sistema recibía un afluente más concentrado, menos concentrado y mas viejo cada vez que se realizó la carga del alimento. Para la semana 1 se alcanzó un porcentaje de remoción del 92%, para la semana 2 del 99% y para la semana 3 del 97 %.

- **Evolución de la DQO**

En la figura 29 se muestra la variación de la DQO durante las tres semanas del seguimiento:

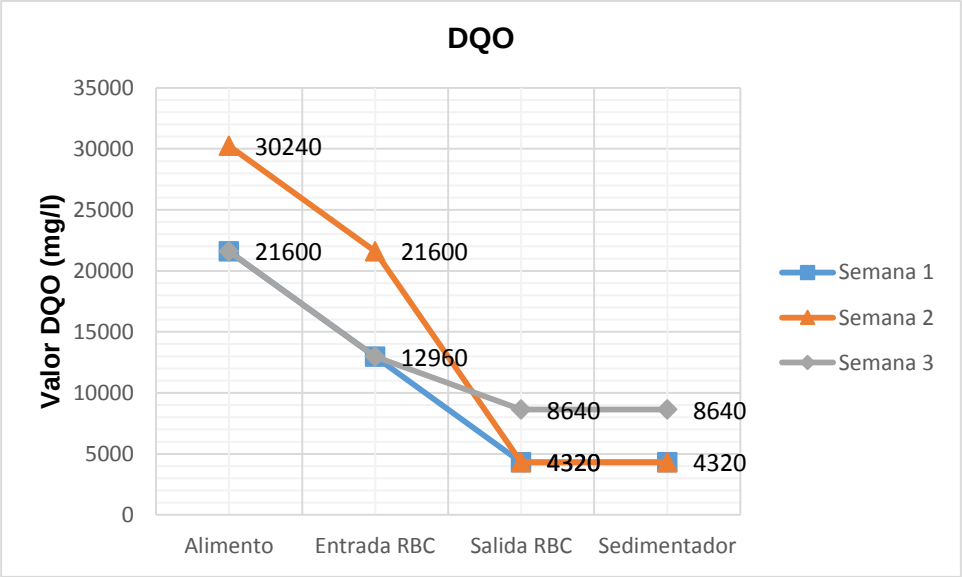


Figura 29. Variación de la DQO en el Sistema Biológico

La determinación de la DQO, tanto en el afluente como en el efluente del sistema permite evaluar la tasa de remoción de materia orgánica. Según las características del residuo y el proceso de tratamiento la DQO puede presentarse de varias maneras: soluble, insoluble, biodegradable y resistente. (Díaz Báez *et al*., 2002).

En la primera semana el alimento entra con una DQO de 21600 mg/l, las siguientes dos semanas estos valores fueron de 30200 mg/l y 21200 mg/l, se alcanzó una remoción entre el alimento y la entrada al reactor de Biodisco para la semana 1 del 40%, en la semana dos se alcanzó una remoción de 28 %, y en la semana 3 se alcanzó una remoción del 40%, se observa que las remociones alcanzadas se ven afectadas por el cambio en las condiciones de entrada para estos dos puntos del sistema. Lo que puede indicar un cambio en la relación de alimentación, o una alteración del sistema que impidió que los microorganismos realizaran la remoción de la materia orgánica biodegradable. La remoción total entre el

alimento y la salida del reactor de Biodisco fue del 80 % para la semana 1, del 86 % para la semana 2 y del 60 % para la semana 3.

Posiblemente la DQO removida durante las tres semanas fue la soluble, teniendo en cuenta que la DQO puede presentarse de varias formas, los porcentajes de remoción pueden verse afectados por estas ya que los microorganismos no alcanzaron a degradar la mayoría de sus formas o porque el sistema no estaba preparado degradar las cargas orgánicas alimentadas al sistema.

- **Evolución del Nitrógeno total.**

En la **figura 30** se muestra la variación del Nitrógeno total durante las tres semanas del seguimiento:

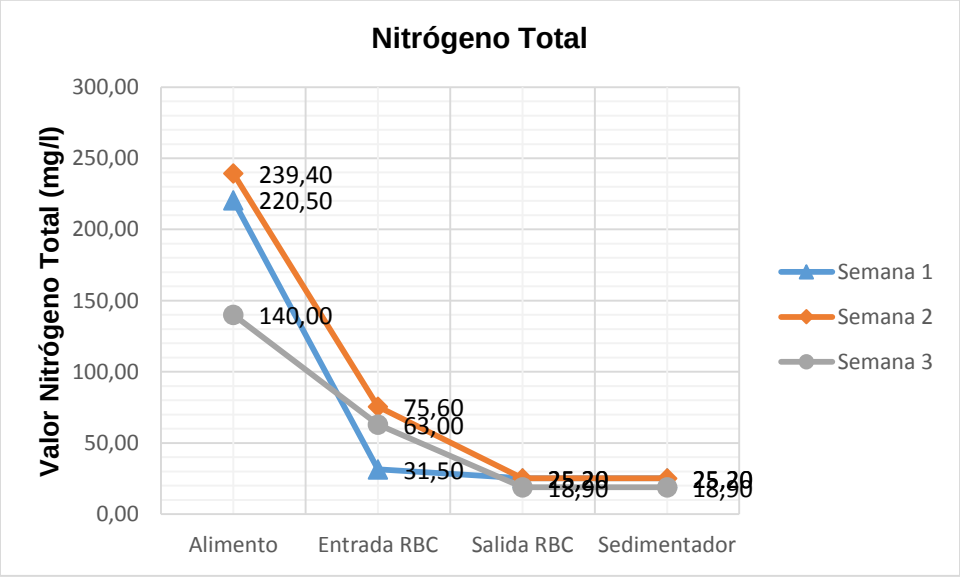


Figura 30. Variación del Nitrógeno Total en el Sistema Biológico

La degradación biológica del nitrógeno es un proceso que ocurre en dos etapas. En la primera de ellas, el amoníaco se transforma por vía aerobia a nitrato (NO_3^-), proceso conocido como nitrificación. En la segunda etapa, los nitratos se convierten a nitrógeno gas mediante el proceso de desnitrificación (Metcalf & Eddy. 1995). En el agua residual, el

nitrógeno puede estar presente en múltiples formas y son numerosas las transformaciones que puede sufrir en los diferentes procesos de tratamiento. Debido a la transformación que sufre el nitrógeno dentro del sistema se observa que el nitrógeno total disminuye.

Se observa una disminución del Nitrógeno total en el sistema, puede ocurrir debido a que el nitrógeno a través del sistema biológico sufrió varias trasformaciones, estos resultados son esperados gracias a los procesos de nitrificación y desnitrificación que llevan a cabo por los microrganismos dentro del sistema. Los valores de remoción de nitrógeno total fueron de 89 % para la semana 1 y 2, de 87 % para la semana 3.

- **Evolución del Fósforo total.**

En la figura 31 se muestra la variación del fósforo total durante las tres semanas del seguimiento:

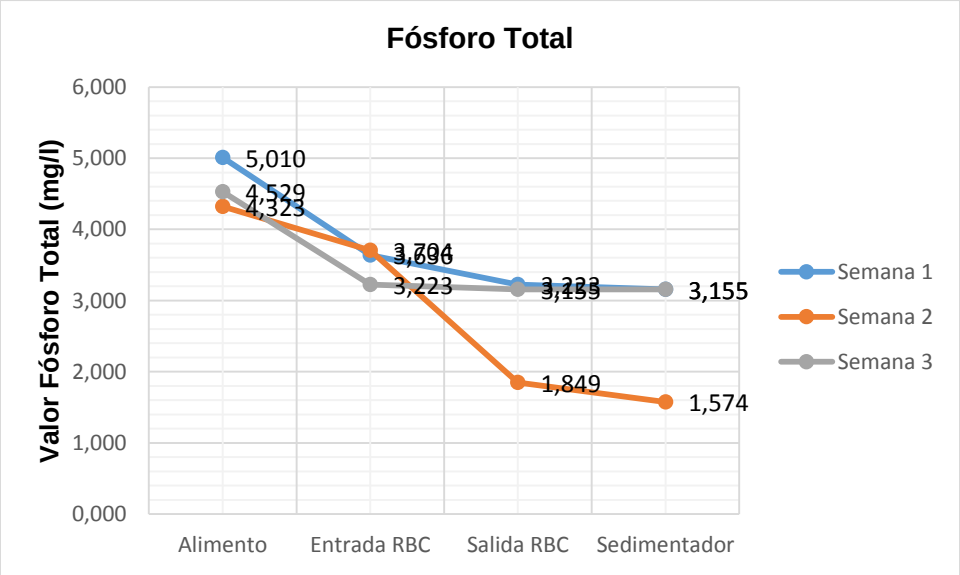


Figura 31. Variación del fósforo Total en el Sistema Biológico

Todos los microorganismos que participan en los procesos biológicos del tratamiento de aguas residuales requieren en diferente medida fósforo para síntesis celular y procesos de transporte de energía (ciclos del ATP). La síntesis bacteriana de los polifosfatos es el mecanismo clave en los procesos de eliminación biológica de los fosfatos. Durante el

tratamiento biológico los compuestos orgánicos de fósforo y parte de los polifosfatos son retenidos por los lodos, convirtiéndose en ortofosfatos los restantes componentes de fósforo presentes como polifosfatos (Cotoruelo Mínguez *et al*.,1999). A lo largo del proceso se observa una leve disminución en la concentración de fósforo, lo que puede deberse a un bajo requerimiento de los microorganismos de este componente. En la semana 1 y semana 3 se alcanzó una remoción aproximadamente del 30 % en la segunda semana se alcanzó una remoción del 63% en el reactor de Reactor de Biodiscos.

En la **Tabla 9** se presentan las remociones obtenidas para cada parámetro en el sistema biológico en las tres semanas, calculados entre la muestra tomada en el punto 1 (alimento) y la muestra tomada en el punto 4 (sedimentador).

Tabla 9. Porcentajes de remoción en el sistema biológico.

% Remoción			
Parámetro	Semana 1	Semana 2	Semana 3
Turbiedad (UNT)	97.2	99.0	91.6
DQO (mg/l)	80.0	85.0	33.0
Nitrógeno total (mg/l)	89.0	89.4	70.0
Fósforo total (mg/l)	37.0	63.6	30.3

Según los porcentajes de remoción obtenidos, la mayor remoción se dio en la turbiedad para el agua de entrada en las tres semanas de seguimiento; la remoción en los otros parámetros fue menor. En la semana tres los porcentajes de remoción fueron menores para todos, esto pudo ser por alguna fluctuación en parámetros de entrada o condiciones de vida de los microorganismos presentes en el sistema.

7.2 Permeabilidad de las membranas

Para algunos casos la permeabilidad de la membrana con agua destilada puede variar con el tiempo. Un incremento en la permeabilidad se puede deber a que la membrana tiene un tiempo de adecuación al medio, donde sufre cambios estructurales que permiten un mayor paso de solvente. Si hay una disminución de flujo, se puede atribuir a la existencia de alguna alteración de la membrana, tales como deformación mecánica, interacciones fisicoquímicas de adaptación con el disolvente o la presencia de impurezas en la muestra. Si la razón de la disminución en el flujo con el tiempo es sólo por la deformación mecánica, esta disminución se atribuye al fenómeno de compactación, que es una función de la cantidad de presión aplicada y las características estructurales de la membrana (Giacobbo, 2010).

Para determinar la permeabilidad, se midió el flujo de permeado para diferentes presiones transmembranales (1 - 4 bar) usando agua destilada a condiciones de temperatura constantes (alrededor de 20°C). La permeabilidad fue evaluada para los pre filtros AP 2014250 (Vidrio cristal-cuarzo), RW 0614250 (ésteres de celulosa mixtos) y la membrana GVWP 14250. Los resultados se muestran en las

***Figura 32*, 33 y 34.** Se hizo una inspección de la permeabilidad para los pre filtros y así poder comparar con la permeabilidad de la membrana.

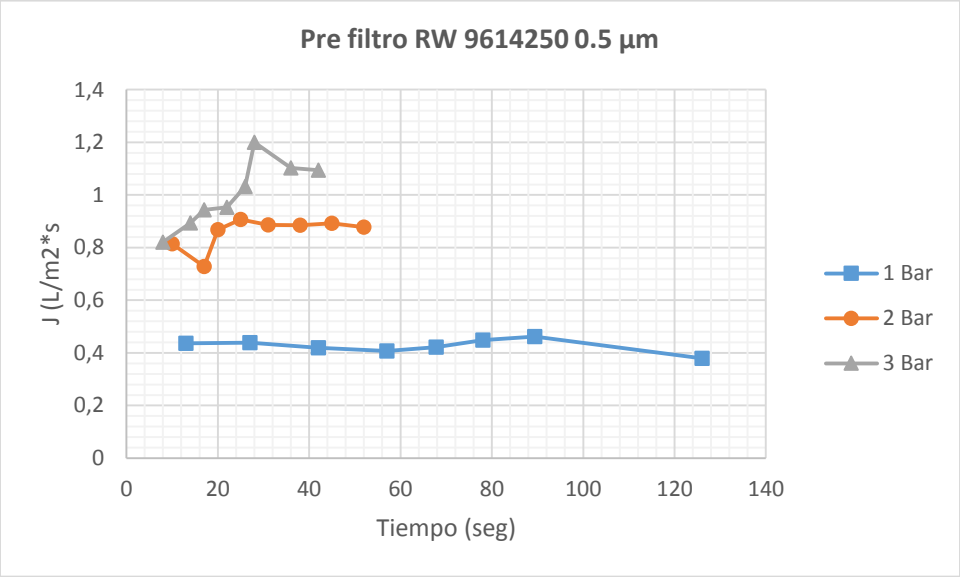


Figura 32. Flujo de permeado a través del pre filtro en el tiempo para RW 9614250

Para el pre filtro **RW 9614250,** se midió el flujo permeado a tres diferentes presiones como se observa en la **Figura 32** Para la presión de 1 bar se observó menor paso de flujo en un mayor tiempo, con la presión de 2 y 3 bar el comportamiento fue similar, el flujo pasó de forma más rápida y en menos tiempo, lo que causó que el volumen de agua para filtrar se terminara sin alcanzar el estado estable. Para obtener el valor de permeabilidad promedio es necesario tener un amplio rango de presiones y un valor de flujo estable en el tiempo. Para este ensayo sólo se tomaron datos correspondientes a tres presiones.

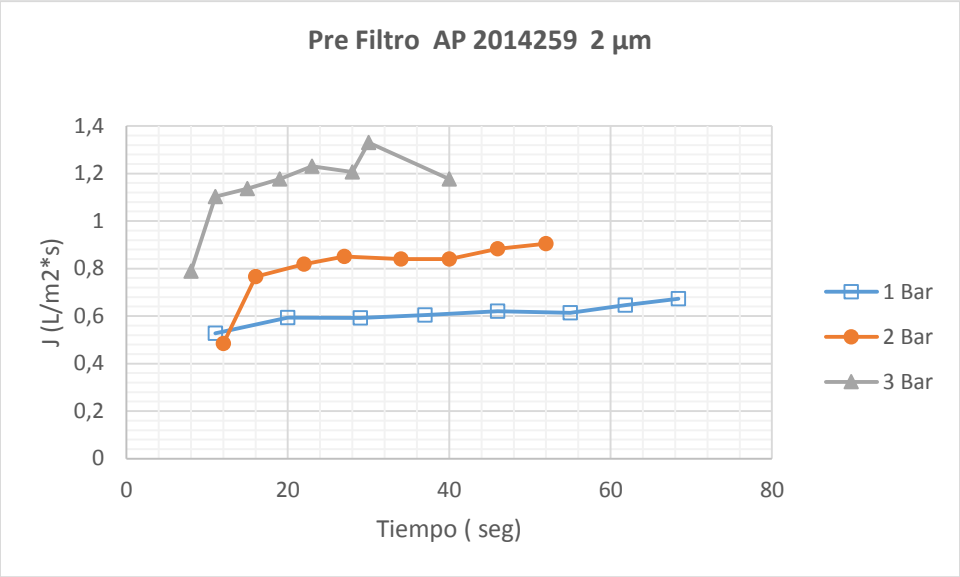


Figura 33. Flujo de permeado a través del pre filtro en el tiempo para AP 2014250

Para el pre filtro **AP 2014250** se midió el flujo permeado a tres diferentes presiones como se observa en la **Figura 33** para la presión de 1 bar se observó que el paso de flujo fue más lento y por esto la filtración en este caso se llevó a un mayor tiempo, con la presión de 2 y 3 bar el comportamiento fue similar, el flujo pasó de forma más rápida y en menos tiempo. El tamaño de poro del pre filtro es de 2 µm esto puede ayudar a que pase mayor flujo a través de éste comparado con el otro pre filtro usado. También se debe tener en cuenta la afinidad del solvente con el medio filtrante, para este caso hidrofílicos.

Finalmente se midió el flujo permeado para la membrana GVWP 12250 de PDVF,como se muestra en la Figura 34

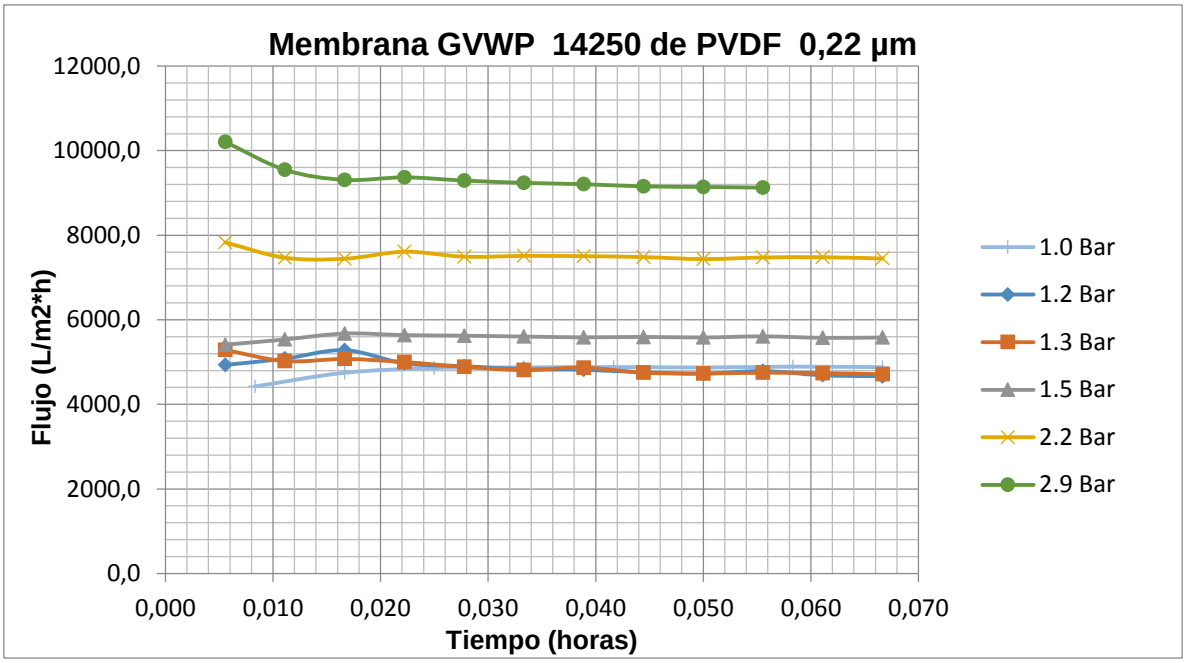


Figura 34. Flujo de permeado a través de la membrana en el tiempo

Para la membrana se midió el flujo permeado para un amplio intervalo de presiones, como se observa en la **Figura 34**. Al comenzar la filtración del agua destilada, se observa que el flujo entra bruscamente y luego establece un valor constante a través del tiempo, de esta forma se define el valor de flujo estable de agua destilada que atraviesa la membrana. Para el cálculo de la permeabilidad se utiliza un promedio del valor del flujo medido en la zona estable por cada presión. En la siguiente tabla se muestran los valores con su respectiva presión.

Tabla 10. Flujo permeado a diferentes presiones transmembranales para la membrana GVWP 12250 de PDVF

Presión (Bar)	Flujo de permeado promedio (l/m^2*h)
1,0	4823,7
1,2	4870,0
1,3	4885,5
1,5	5584,2
2,2	7515,2
2,9	9359,2

Con los datos obtenidos se construye la **Figura 35**, se grafica el flujo de permeado obtenido vs la presión. Con la ecuación de la recta obtenida y = mx + b, comparada con la ecuación del flujo del flujo permeado J=Lp*Δp , se tiene los valores de la permeabilidad para un rango de presiones establecido. Donde Lp es la permeabilidad hidráulica, J es el flujo en volumen de permeado, Δp es el diferencial de presión a través de la membrana. El intercepto *b* representa el flujo de permeado cuando no se aplica presión al tanque de alimentación, se espera que el valor sea prácticamente cero. Sin embargo, el nivel del tanque de alimentación y la membrana no están al mismo nivel lo que implica que hay una pequeña presión hidrostática que induce un flujo aun cuando no se aplica presión.

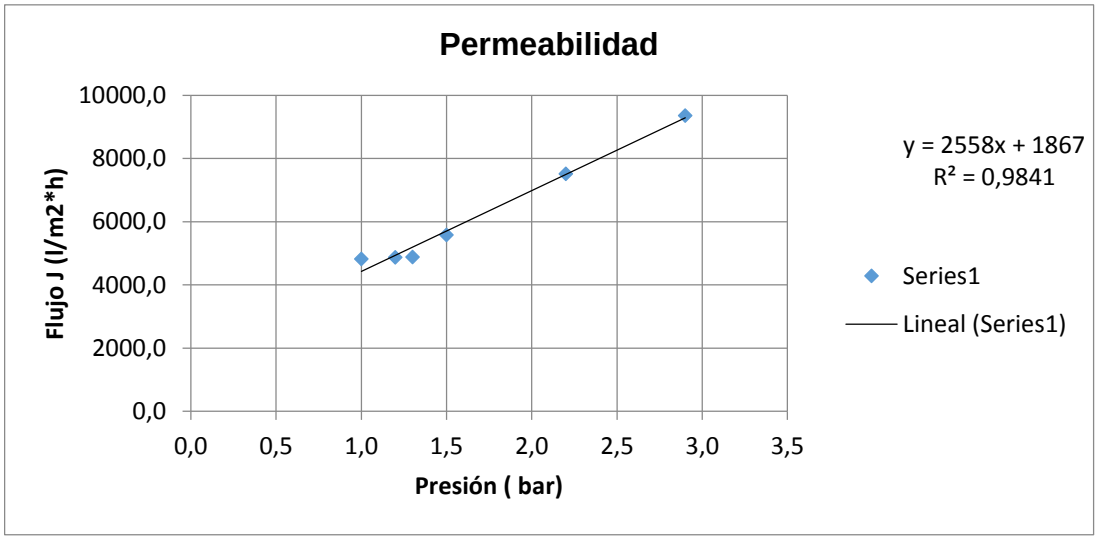


Figura 35. Perfil de la permeabilidad de la membrana con agua destilada

7.3 Filtración con membrana

Recordando, se propone evaluar dos escenarios de tratamiento terciario de vinazas con membranas. Un escenario donde la alimentación se hace directamente al sistema de membranas y otro con un pretratamiento. Como tratamiento previo a la filtración se propone realizar una coagulación. A continuación se muestran los resultados obtenidos en la prueba de jarras que se hizo para determinar las mejores condiciones de esta etapa, coagulante óptimo, dosis óptima de coagulante, color y turbiedad.

Se realiza la filtración del efluente del sistema biológico a través de pre-filtros y de la membrana, con el fin de evaluar la remoción de nitrógeno total y fósforo total. En la primera etapa se realiza la filtración sin pretratamiento del efluente y en la segunda etapa se propone como pretratamiento la coagulación, a continuación se muestran los resultados obtenidos en cada etapa.

7.3.1 Filtración sin previa coagulación

Se realiza la filtración de las muestras obtenidas del sistema biológico sin previa coagulación a través de la membrana GVWP14250 durapore de PVDF.

En el primer ensayo ocurrió el taponamiento inmediato impidiendo el paso del flujo de muestra a través de la membrana. La única presión que logró sobrepasar la resistencia al transporte fue la máxima evaluada (4 bar), presentando un flujo que fue pequeño. Observando la membrana después de los experimentos, se evidenció que gran parte de las partículas en suspensión se acumularon en la superficie de la membrana. Esto indica que el material suspendido tenía diámetro de partícula superior al tamaño promedio de poro. La rápida acumulación de material en la superficie incrementó substancialmente la resistencia al transporte, reflejándose en los bajos flujos obtenidos. Este comportamiento es anticipado pues los fenómenos de ensuciamiento externo son comunes en Microfiltración, donde se

puede decir que gran parte de la selectividad de la separación se da por el material acumulado en la superficie de la membrana (Baker, 2004).

Teniendo en cuenta los resultados preliminares, para el segundo ensayo se usaron los pre-filtros mencionados anteriormente AP 2014250 y RW 0614250. El objeto de la pre filtración era remover parte de los sólidos suspendidos. De esta manera, permitir que la membrana de ultrafiltración removiera los componentes más pequeños.

En la **Figura 36** se muestra la evolución de flujo de permeado. A pesar del uso de pre filtros, la membrana muestra un ensuciamiento rápido, el cual hace que el sistema colapse a los 3 minutos de operación. Estos resultados muestran que el uso directo de sistemas de filtración es técnicamente inviable para usar como tratamiento terciario. Se presentan en la siguiente gráfica los valores para el flujo filtrado cuando la muestra ya había pasado anteriormente por los pre filtros.

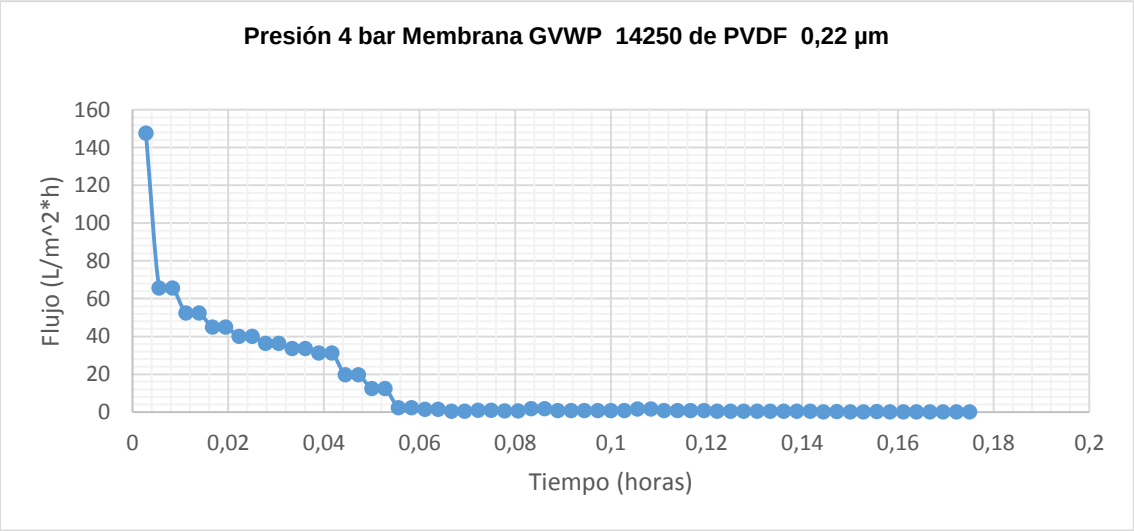


Figura 36. Filtración Presión 4 Bar sin coagulación.

7.3.2 Filtración con previa coagulación

7.3.2.1 Coagulación

La coagulación se propone como tratamiento previo antes de la filtración con membrana con el fin de remover la mayor cantidad de solidos disueltos y suspendidos, dentro de estos se espera la precipitación de nitrógeno y fósforo.

El coagulante y la dosis de coagulante se determinaron según los resultados obtenidos en las pruebas de jarras donde se eligió el sulfato de aluminio como coagulante óptimo y la dosis óptima de 2000 mg/l. Se evidenció que la turbiedad al adicionar el cloruro férrico no sufrió ninguna variación, al adicionar el sulfato de aluminio se observó un aumento en la turbiedad, lo que indica que este ayudó notablemente a la formación de *flocs* durante la coagulación. Otras variables como el gradiente de velocidad de 35 s^{-1} y el tiempo de sedimentación de 20 minutos fueron determinantes en esta etapa. La variación en la turbiedad se muestra en la **Figura 37**.

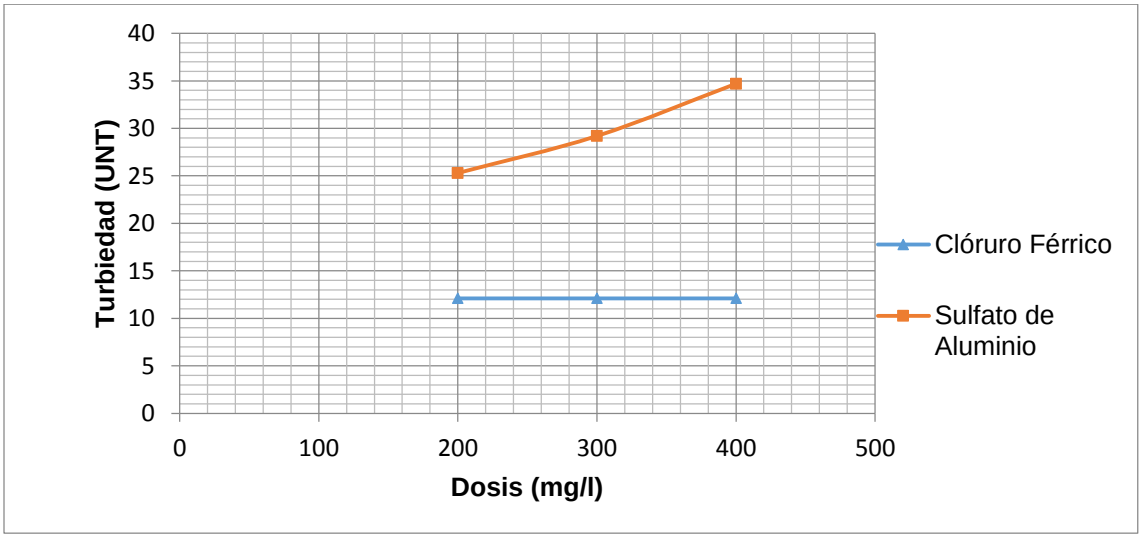


Figura 37. Dosis de coagulante vs Turbiedad

Para la selección de la dosis del sulfato de aluminio, se adicionaron diferentes dosis a cada jarra entre 200 y 2000 mg/l.

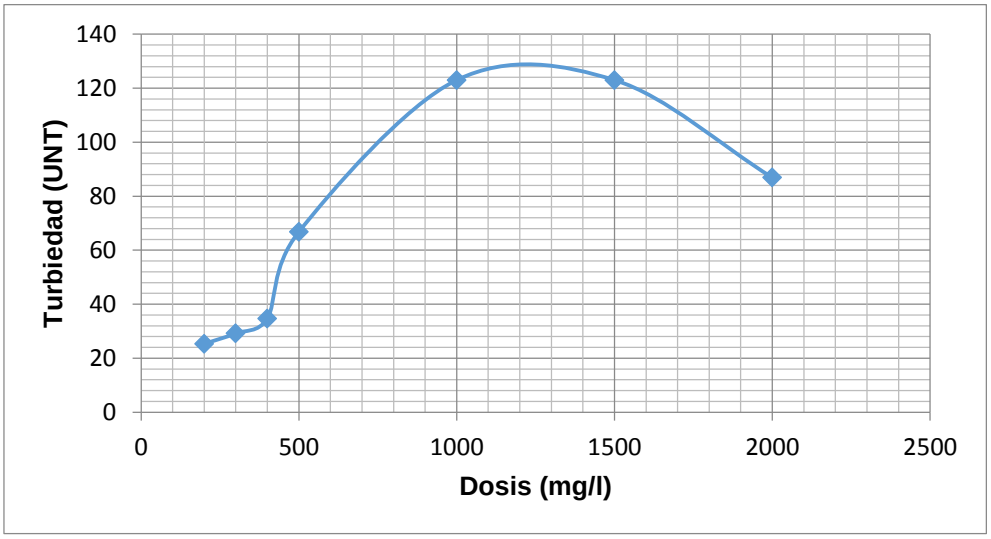
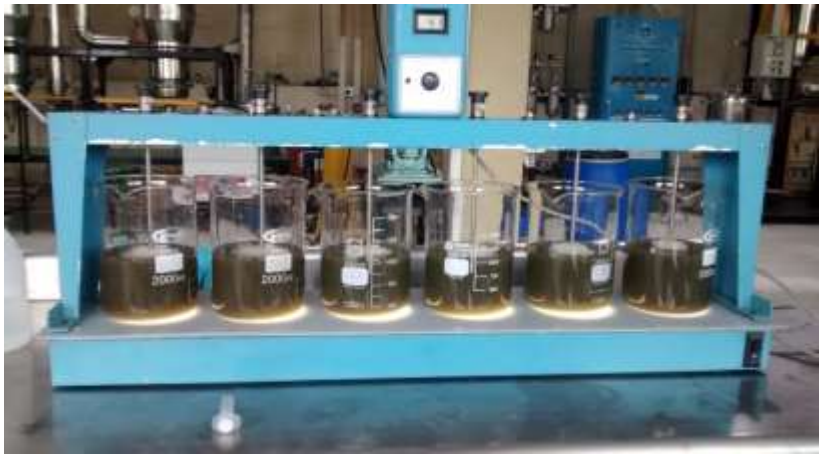
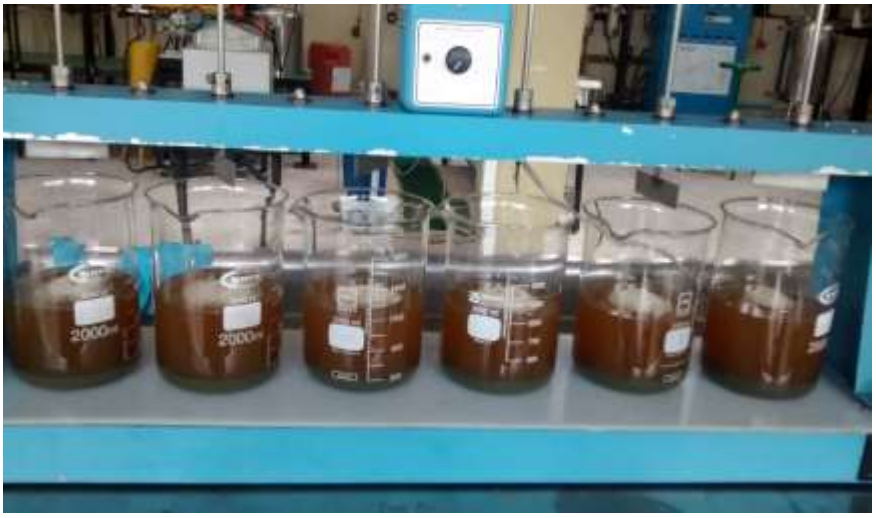


Figura 38. Dosis de Sulfato de Aluminio vs Turbiedad final

Según la Figura 38 se observa que al aumentar la dosis de coagulante también se aumenta el valor en la turbiedad final, en el momento de adicionar las dosis a cada jarra se observó que con una mayor dosis se alcanzó un mayor volumen de precipitado lo que llevó a seleccionarla como la dosis óptima de 2000 mg/l.



a. ***Coagulantes: Cloruro férrico y Sulfato de aluminio*** **b.** ***Prueba de jarras con sulfato de aluminio***



c. ***Apariencia final de la prueba de jarras con sulfato de aluminio.***

Fotografía 5. Prueba de jarras con sulfato de aluminio

En la **Fotografía 5** Se muestran los resultados de la prueba de jarras realizada para determinación de dosis óptima de coagulante. Las dosis en las jarras fueron: 200, 300, 400, 500, 1000, 1500 y 2000 mg/l, La jarra seis es la que contiene mayor dosis observando que el volumen de precipitado es mayor y el color aparentemente es menor comparado con el de las otras jarras.

Se realizó la medición del color y el pH en cada jarra con las diferentes dosis adicionadas.

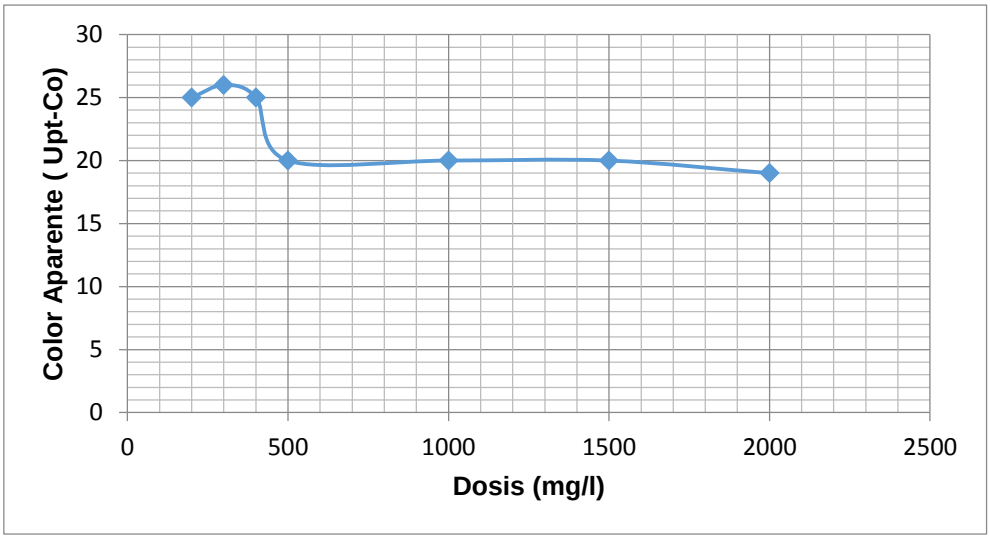


Figura 39. Dosis de Sulfato de Aluminio vs Color Aparente

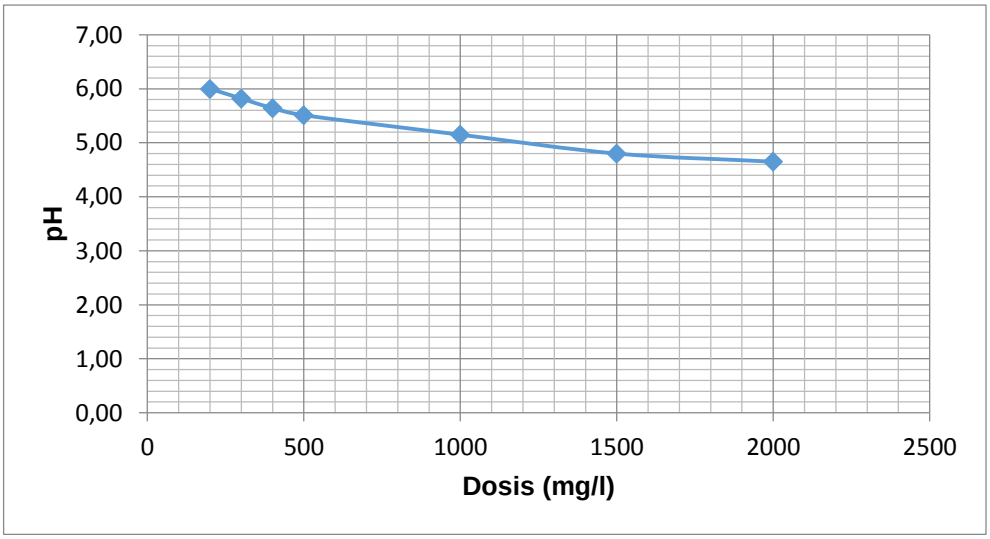


Figura 40. Dosis de Sulfato de Aluminio vs pH

Se observa que el color fue menor en la jarra seis con dosis de 2000 mg/l, puede esperarse esto debido a que los sólidos suspendidos precipitaron en mayor cantidad en esta jarra.

El aumento de la dosis del sulfato de aluminio es favorable ya que se obtiene una mayor remoción en el color, para el pH no es tan favorable ya que el valor del pH es bajo menor que 5 y la normativa permite que el vertimiento sea en un rango de valores entre 5 y 9. Los valores bajos de pH se deben a que los iones de aluminio se añaden en forma de alumbre (sulfato de aluminio hidratado) para precipitarse como fosfato de aluminio. El proceso causa un descenso en el pH ya que logra la incorporación al agua de los iones sulfato (Cotoruelo Mínguez & Marqués Gutiérrez, 1999).

El mecanismo de eliminación del fósforo es fundamentalmente la precipitación en la forma de fosfatos de calcio, hierro y aluminio. La adsorción juega también un importante papel en la eliminación de algunos fosfatos que se adsorben sobre el flóculo precipitante. (Cotoruelo Mínguez & Marqués Gutiérrez, 1999). Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que al seleccionar la mayor dosis donde se forma mayor cantidad de precipitado se puede favorecer la adsorción de algunos fosfatos debido a la mayor cantidad de *flocs.*

Según estudios, el rendimiento en la eliminación del fósforo con sulfato de aluminio llega al 95%, con dosis de 200-250 mg/l, empleándose poco debido a su elevado costo. Se puede conseguir, junto a la de fósforo, la eliminación de un porcentaje importante de compuestos orgánicos de carbono y nitrógeno (Cotoruelo Mínguez & Marqués Gutiérrez, 1999). En este caso se seleccionó una dosis de 2000 mg/l debido al volumen de precipitado obtenido y formación de *flocs* más grandes. Para otros ensayos se recomienda hacerlo con dosis menores.

7.3.3 Filtración con previa coagulación

Con el objetivo de encontrar un escenario viable para el uso de membranas, se utiliza coagulación como pretratamiento. Se realiza la filtración de las muestras tomadas del sobrenadante después de la coagulación a través de la membrana GVWP14250 durapore de PVDF, utilizando presiones de 1, 2, 3 y 4 bar. Con el fin de evaluar la regeneración de las membranas, para cada caso se usó la misma membrana después de realizar la limpieza y comprobar su permeabilidad. En la siguiente figura se muestra el paso de flujo a través de la membrana para cada una de las presiones.

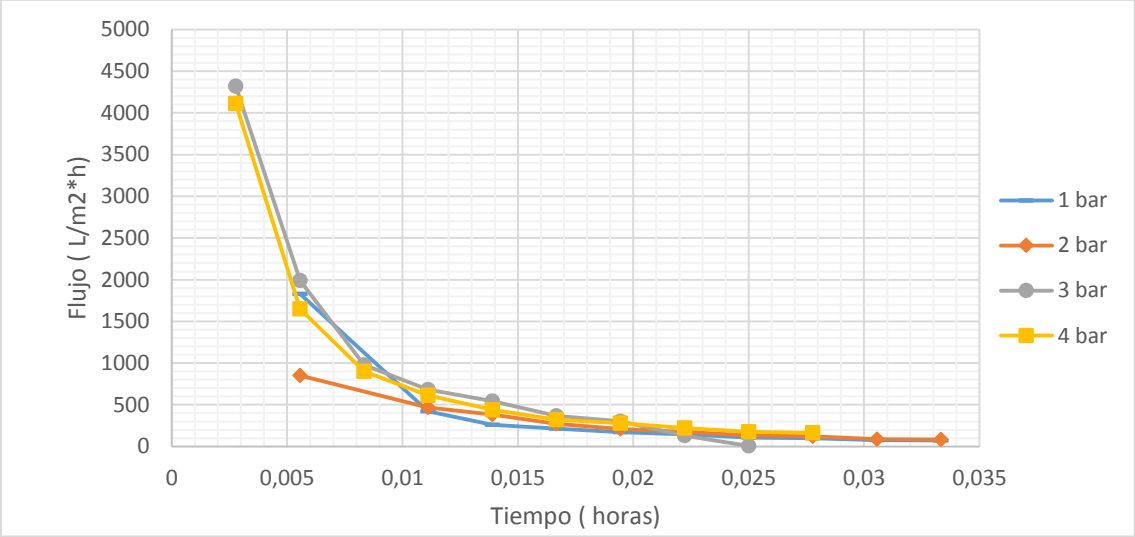


Figura 41. Filtración con membrana a diferentes presiones.

Se observa en la **Figura 41** que al inicio de la filtración por la membrana el flujo es mayor y luego hay un descenso en el flujo hasta que se logra mantener un valor casi constante para todos los casos después de 2 minutos. Este tipo de comportamiento es el esperado para un proceso discontinuo donde hay una acumulación incremental de material tanto en la superficie como al interior de la membrana. Se pudo ver en las membranas que el ensuciamiento en este caso se debe a la presencia de sustancias de gran tamaño de partícula en la alimentación.

La presión es una condición determinante en la filtración con membrana. En las pruebas realizadas se observa que pasa mayor flujo al inicio (4000 a 4500 l/m ^{2}*h) a mayor presión

(3 y 4 bar), pero finalmente todos los ensayos llegan a un valor constante de flujo casi nulo (7 a 170 l/m ^{2}*h) debido a la gran resistencia al transporte generada. Según la ley de transporte, una mayor presión transmembranal genera un mayor flujo. El gran transporte convectivo favorece un rápido ensuciamiento. Esto explica el hecho que después de 30 segundos de operación, el flujo a través de la membrana sea prácticamente independiente de la presión, pues una mayor fuerza guía es compensada con un ensuciamiento más severo.

En estudios previos, Mueller *et al. 1995* mostró que membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 0,2 µm son especialmente susceptibles a ensuciamiento externo. La hipótesis es que la superficie es de baja porosidad y conduce a la incrustación externa casi inmediata. Esto fue evidente al evaluar la condición de la membrana después de los experimentos, pues el material acumulado sobre la membrana era apreciable. Una vez se removía mecánicamente la capa, la membrana mostraba poco cambio de coloración indicando bajo contenido de material al interior.

7.3.4 Influencia de la operación sobre la permeabilidad de la membrana

Para el caso de filtración con previa coagulación se observó que disminuyó la permeabilidad de la membrana en un 70 %, esta fue medida después de realizar la limpieza en cada etapa. El flujo de una solución compleja o suspensión como es el caso de la muestra del efluente del sistema biológico a través de un medio poroso conduce a diferentes fenómenos que dan cambio a la permeabilidad de la membrana. La distribución de tamaños de partícula del afluente es bastante variada. Es preciso decir que la disminución en la permeabilidad se dio porque la membrana estaba llegando al taponamiento impidiendo el paso de flujo a través de esta (se realiza una comparación con la permeabilidad inicial y final medida con agua destilada a una presión de 1 bar). En la **Figura 42** se muestra el paso del flujo de agua destilada a través de la membrana nueva, el cual siempre fue mayor a 3000 l/m^2*h. y en la **Figura 43** se muestra el paso del flujo de agua destilada a través de la membrana con ensuciamiento después de que ha sido usada en las pruebas de filtración.

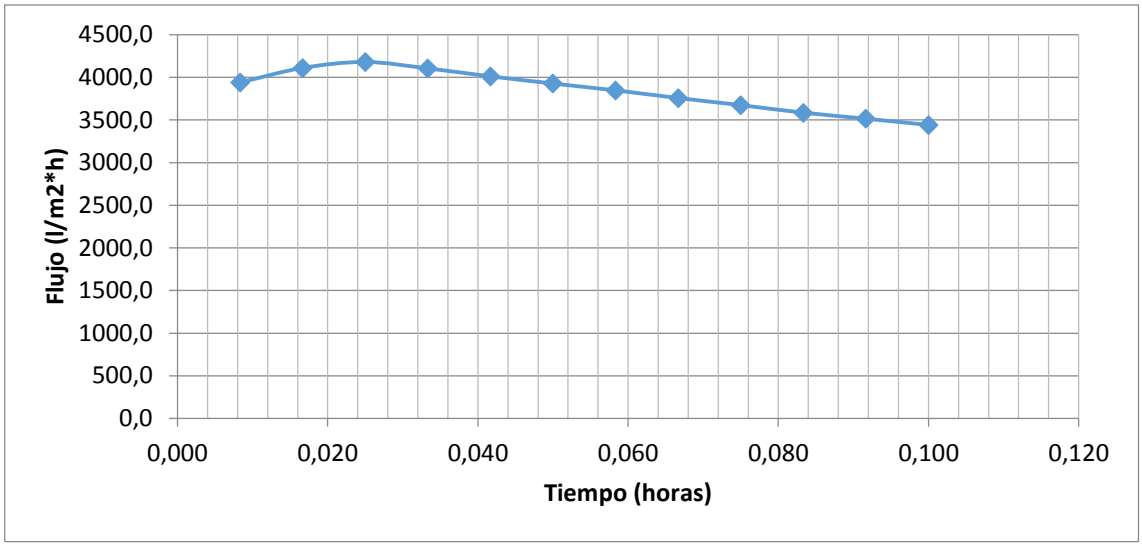


Figura 42. Flujo de agua inicial medido a una presión 1 Bar

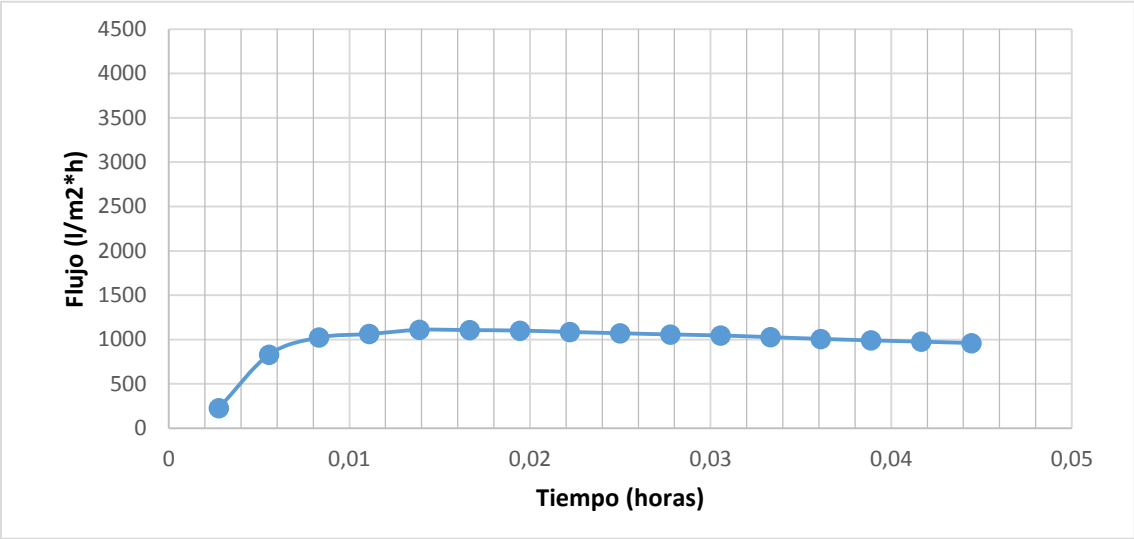


Figura 43. Flujo de agua final medido una presión 1 Bar

7.3.5 Reversibilidad del ensuciamiento - Limpieza de la membrana

La limpieza de la membrana se realizó en tres pasos, primero se hizo un lavado con agua haciendo pasar el flujo en contra corriente, después se sumergió la membrana en una

solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 15% y se dejó en esta solución por 1 hora; por último se realizó de nuevo el lavado con agua haciendo pasar el flujo en contra corriente. Este procedimiento se realizó después de cada filtración a través de la membrana. En la **Fotografía 6** se muestra el disco de membrana en el equipo de filtración antes de la filtración, en la **Fotografía 7** se muestra el disco de membrana después de la filtración.

Fotografía 6. Disco de membrana en el equipo de filtración.

Fotografía 7. Ensuciamiento del disco de membrana después de la filtración.

En la **Fotografía 8** se observa cómo queda el disco de membrana después de la limpieza química y el paso de flujo de agua destilada en contracorriente para remover la torta formada en la superficie de la membrana.

a.

b.

Fotografía 8. Limpieza de la membrana. (a). Membrana después de filtración, (b). Membrana después de la limpieza.

Los mecanismos de ensuciamiento se rigen por la concentración de posibles sustancias incrustantes presentes en el agua de alimentación que interactúan con la membrana, debido a polarización de la concentración, repulsión electrostática y/o interacciones hidrófobas. Las características del ensuciamiento y el comportamiento de las sustancias en la superficie de la membrana son determinadas por las características del agua de alimentación (pH, fuerza iónica, concentración de los componentes clave), por las

propiedades de la membrana (ángulo de contacto, material de la membrana, potencial Z, rugosidad y tamaño y distribución del tamaño de poro), y finalmente por las condiciones de funcionamiento (velocidad de flujo cruzado, agitación, condiciones de lavado, fuerza guía) y los procedimientos de pretratamiento (Xu et al, 2010 ;Kim et al, 2008). En este caso el ensuciamiento de la membrana de PVDF utilizada en la filtración se evidenció después de cada etapa de filtración donde las partículas de mayor tamaño quedaron sobre la superficie de la membrana formando una torta, lo que puede inferir que factores como la concentración, tamaño de partícula y propiedades de la membrana intervinieron para que ocurriera el ensuciamiento de la misma.

7.3.6 Remoción de nitrógeno y fósforo

En la **Tabla 11** se muestran los resultados obtenidos al medir los parámetros fisicoquímicos en la filtración sin previa coagulación a 4 bar; en los otros casos donde las presiones fueron menores que 4 bar no hubo permeado.

Tabla 11. Parámetros analizados en la filtración sin coagulación.

Muestra	pH	Turbiedad (UNT)	Nitrógeno Total (mg/l)	Fósforo Total (mg/l)	DQO (mg/l)
Antes de Filtración	5,66	33,9	18,9	3,6	4320
Después del prefiltro 1	5,66	46,6	18,9	2,9	4320
Después del prefiltro 2	5,66	64,0	12,6	2,9	4320
Después de filtración con membrana	5,66	1,0	12,6	2,3	4320

Según los resultados en la **Figura 44** se observa una remoción local que se calculó entre cada sección, turbiedad del 97%, nitrógeno total del 33% y fósforo total 36%. Para el caso de la turbiedad se evidencia un aumento en el momento de realizar la filtración en los pre filtros; puede ser por algún paso de sólidos de los que se retuvieron en la superficie de la membrana.

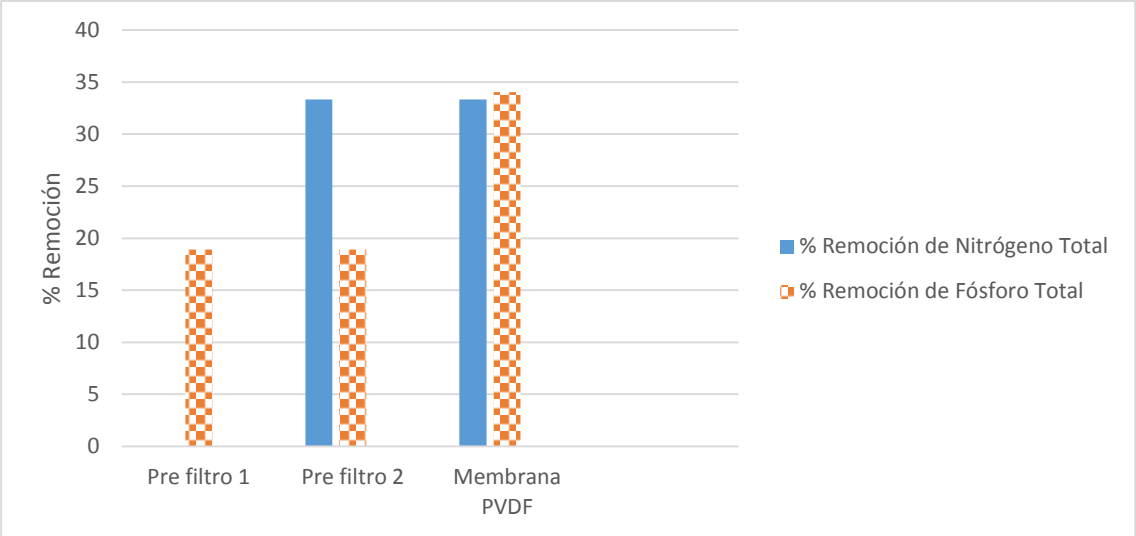


Figura 44. Remoción Nitrógeno y Fósforo, Filtración sin previa coagulación

No se observa remoción de DQO en ninguna de las etapas. Esto ratifica que los compuestos que modifican la demanda química de oxígeno poseen un tamaño menor al del poro de la membrana y torta formada, y no fueron retenidas por la membrana.

Se observa en la **Tabla 11** que hubo remoción de fósforo total después de pasar por el pre filtro 1, al pasar por el pre filtro 2 no se evidenció remoción, y al pasar por la membrana se obtuvo una remoción mayor. En el primer pre filtro el tamaño de poro era más grande y se evidenció remoción de fósforo, esto puede ser debido a que había partículas aglomeradas que contenían fósforo y eran de tamaño mayor al poro de este pre filtro. Para el pre filtro 2 no se observó remoción ya que posiblemente la mayor parte de fósforo de gran tamaño fue retenido en el pre filtro 1, finalmente en la membrana quedó atrapado el de menor tamaño.

Se obtuvo remoción de nitrógeno total en el pre filtro 2, lo que puede indicar que en las partículas de diámetro mayor al tamaño promedio de poro del pre filtro pudieron estar presentes compuestos de nitrógeno y de esta forma se logró su retención en la membrana. Para la membrana no se alcanzó remoción de nitrógeno; puede ser porque la mayor parte quedó retenido en el pre filtro 2 y el que quedó en la muestra estaba disuelto de tamaño de partícula muy pequeño lo que hizo que no se alcanzara remoción en la última etapa. También se debe tener en cuenta que el material del pre-filtro y la membrana son diferentes

lo que pudo causar algún tipo de interferencia o afinidad por algunos compuestos en la muestra filtrada. Estos resultados son relevantes pues se evidencio la presencia de 2 tipos de compuestos a los que el nitrógeno puede ser asociado en estas aguas residuales. El material nitrogenado de tamaño menor al poro de la membrana corresponde a la mayor parte del nitrógeno total determinado.

En la **Tabla 12** se presentan los resultados obtenidos al medir los parámetros fisicoquímicos en la capa clarificada después de la coagulación. La muestra clarificada fue la misma para las cuatro filtraciones.

Tabla 12. Parámetros analizados en la muestra antes de la filtración con membrana.

Muestra	**pH**	**Turbiedad (UNT)**	**Nitrógeno Total (mg/l)**	**Fósforo Total (mg/l)**	**DQO (mg/l)**
Antes de Coagulación	5,11	33,50	25,20	3,22	4320
Después de Coagulación	4,06	103,20	31,50	3,84	4320

En la **Tabla 13** se muestran los resultados obtenidos al medir los parámetros fisicoquímicos al permeado obtenido cuando se realizó la filtración a una presión de 1, 2,3 y 4 bar.

Tabla 13. Parámetros analizados en el permeado obtenido después de la filtración con membrana

Muestra	**pH**	**Turbiedad (UNT)**	**Nitrógeno Total (mg/l)**	**Fósforo Total (mg/l)**	**DQO (mg/l)**
Permeado - Filtración (1 Bar)	4,06	27,00	18,90	1,85	4320
Permeado- Filtración (2 Bar)	4,06	19,10	12,60	1,78	4320
Permeado – Filtración (3 Bar)	4,06	15,80	6,30	1,71	4320
Permeado- Filtración (4 Bar)	5,52	1,87	6,30	0,41	4320

Se observa que la turbiedad, nitrógeno total, fósforo total fueron menores en el permeado obtenido a 4 bar, la DQO no presento ningún cambio.

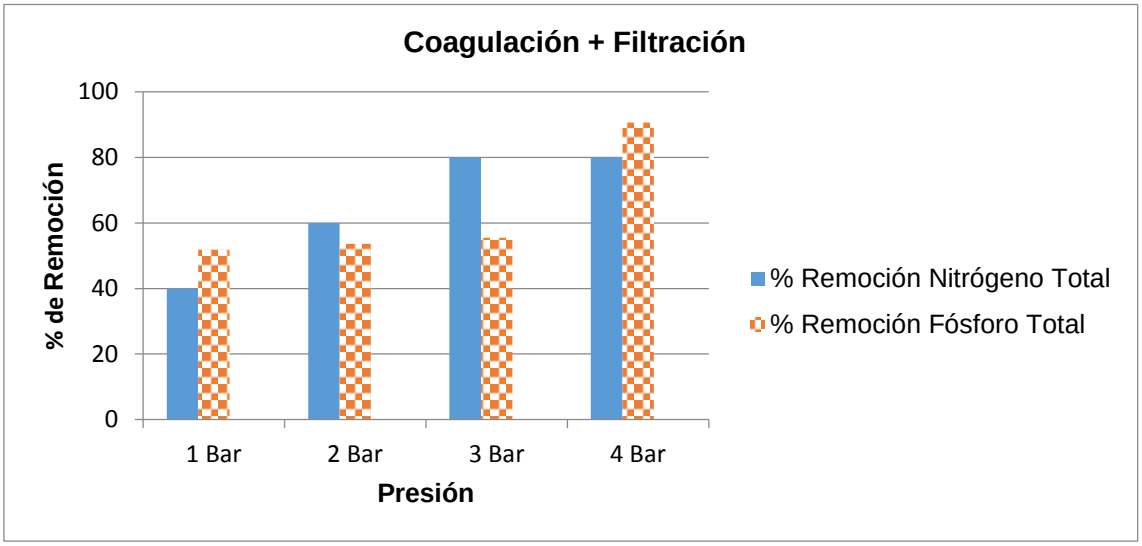


Figura 45. Remoción Nitrógeno y Fósforo en la filtración con previa coagulación

En la **Figura 45** se observa que después de la coagulación en la mayoría de los casos los parámetros como la turbiedad y el nitrógeno total aumentan. La turbiedad aumentó probablemente debido a la formación de *flocs*; la capa clarificada aumentó su turbiedad aún después de la sedimentación. La turbiedad está relacionada con los sólidos suspendidos y disueltos; después de la coagulación la presencia de sólidos no sedimentables en la capa clarificada pudo afectar la turbiedad de las muestras. En cuanto al nitrógeno, puede ser que se formaron partículas aglomeradas de este después de la adición del coagulante lo que hace que la medición del parámetro arroje un valor mayor.

Podemos analizar que a mayor presión puede pasar más flujo y es más rápida la filtración; esto a su vez puede causar que se forme una torta en la que se queden atrapadas las partículas de interés.

La forma en la que se encuentran el nitrógeno y el fósforo en aguas residuales en su mayoría es como nitrógeno orgánico, amoniaco, fósforo en proteínas y aminoácidos. Esta pudo ser una condición para que se quedaran sobre la superficie asumiendo que quedaron adheridas a partículas de alto peso molecular y con ayuda de la coagulación posterior se

formaran cadenas de partículas más grandes logrando desestabilizar las partículas de nitrógeno y fósforo.

La filtración usando membranas de microfiltración con adición de alumbre en la coagulación es una opción para retirar el fósforo químicamente precipitado (Jaeshin , Qianru , Benjamin, 2008; Arnaldos, 2010). Cuando se añaden sales de Al^{+3} o Fe^{+3} a aguas residuales que contienen fósforo forman precipitados estables tales como $AlPO_4$ (s) (variscita) y $FePO_4$ (s) (strengite) a pH entre 5 y 7 (Jiang & Graham,1998). Adicional a la precipitación del fósforo, la coagulación con alumbre ha demostrado que elimina compuestos orgánicos nitrogenados presentes en las aguas y de las aguas superficiales (Jaeshin *et al.,* 2008).

Estudios mostraron que la coagulación previa al paso por la membrana, da rendimientos mejores para remoción de fósforo; Los rendimientos de remoción de nitrógeno y fósforo, mejoran con dosis de sulfato de aluminio de 11.43 mg/l a 200.23 mg/l. La adición de sulfato de aluminio previa a la filtración con las membranas permite que se lleve a cabo la coagulación que hace que el fósforo pueda ser retirado de las aguas residuales; la eficiencia de ese proceso depende de la concentración de sulfato de aluminio y de la concentración de entrada (Lara & Hernández, 2002).

8 CONCLUSIONES

Debido al impacto que tienen los nutrientes sobre los ecosistemas cuando están presentes en aguas residuales, se propuso investigar la filtración con membranas como tratamiento terciario para la remoción de dichos compuestos contaminantes. El objetivo final del trabajo fue estudiar escenarios de operación para un sistema de filtración y evaluar el potencial de remoción de contaminantes.

La etapa inicial fue el arranque y puesta en marcha del reactor de Biodiscos donde se evaluaron condiciones de operación y remoción de contaminantes. Los valores del pH estuvieron entre 4.7 y 5.2 lo que generó condiciones apropiadas para el crecimiento de los microorganismos requeridos en el sistema. Como consecuencia, el sistema biológico alcanzó remociones hasta del 99 % en turbiedad, 89% en nitrógeno total, 63 % en fósforo y 86 % en DQO. Teniendo en cuenta los valores obtenidos de remoción, se puede decir que los protocolos de arranque utilizados y el inóculo fueron apropiados. Ellos permitieron alcanzar un estado cuasi-estacionario de operación relativamente rápido comparado con los valores reportados en la literatura, teniendo en cuenta el tamaño del sistema biológico.

La evaluación de la permeabilidad con agua destilada de la membrana de PVDF arrojó valores de flujo de permeado hasta de 4500 $l/m^2 *h$ para una presión de 1 bar. Ese valor es relativamente alto para membranas poliméricas. Al realizar tres ensayos de filtración con el agua residual, la permeabilidad disminuyó considerablemente hasta un valor de 1000 $l/m^2 *h$. Esto es evidencia del nivel de obstrucción y ensuciamiento de los poros de la membrana que se visualizó físicamente y se reflejó en la disminución en el paso de flujo a través de esta.

Las pruebas de jarras para la coagulación mostraron que el sulfato de aluminio tenía mejores resultados que el cloruro férrico. Una dosis de coagulante de 2000 mg/l mostró las condiciones más favorables para que el sobrenadante fuera tratado con las membranas.

En la filtración con membranas sin previa coagulación del agua residual, no se obtuvo paso del flujo con presiones 1, 2, y 3 bar. Solo una presión de 4 bar pudo sobrepasar la resistencia al transporte. El ensuciamiento de la membrana fue tan severo que fue necesario realizar dos filtraciones usando pre filtros antes de utilizar la membrana con el agua residual. Para la máxima presión evaluada (4 bar) , se obtuvieron remociones de 33% para nitrógeno total y 36% para el fósforo total. Los bajos flujos y remociones obtenidas indican que es inviable hacer la filtración por la membrana de PVDF de este tipo de muestra sin un pretratamiento previo. Durante los experimentos, se evidenció que el material de la membrana es determinante en el proceso de filtración. Cuando se usaron los pre filtros se observó que la remoción de nitrógeno estuvo alrededor de 35% en el pre filtro de nitro celulosa comparada con la alcanzada en el pre filtro de fibra de vidrio que fue prácticamente ninguna.

Cuando se utiliza coagulación como pretratamiento, se mejoró el flujo a través de los poros reduciendo el ensuciamiento de la membrana. En este escenario se alcanzaron remociones de 80% para nitrógeno total y 90% para fósforo total. La filtración con coagulación como pretratamiento mostró mejores resultados para la remoción de los contaminantes. Al adicionar el coagulante se logró la precipitación química de algunos compuestos en los que posiblemente se encontraban asociados al fósforo y nitrógeno. Esto puede ocurrir debido a que la precipitación causa la aglomeración de partículas en la que los compuestos de fosforo y nitrógeno pudieron aumentar su tamaño de partícula y fueron fácilmente retenidos al paso por la membrana. En la literatura, se reportan remociones de 34% nitrógeno orgánico, 5% nitrógeno total y 57% el fósforo total (Lara J. , 2002) para Microfiltración.

Teniendo en cuenta los principios de transporte reportados en la literatura, el gradiente de presión determina el flujo de agua a través de la membrana. En los experimentos realizados se observó que el paso de flujo era mayor a mayores presiones transmembranales, se encontró para este caso que a mayores presiones (3 y 4 bar) se logró mayor remoción de nutrientes.

Como complemento a los resultados de flujo y remoción realizados, un factor crucial para determinar una pre-factibilidad de la tecnología es la reversibilidad del ensuciamiento. Se evaluó la limpieza química de la membrana obteniendo una buena recuperación de la

permeabilidad de la membrana después de cada filtración. En el caso de la filtración con previa coagulación, se observó un ensuciamiento reversible hasta la sexta filtración aproximadamente. Posterior a esto, el ensuciamiento se tornó irreversible a los protocolos de limpieza usados. En el caso de la filtración sin previa coagulación el ensuciamiento fue principalmente irreversible, pues al hacer la limpieza química de la membrana no se recuperó la permeabilidad y visualmente los poros se veían taponados.

Analizando los experimentos realizados, se puede concluir que el uso los discos de membrana de PVDF para Microfiltración batch es eficiente en cuanto a la remoción de contaminantes. La coagulación como pretratamiento fue de gran ayuda para la precipitación y aglomeración de compuestos logrando que la capa clarificada tuviera partículas de menor diámetro evitando el taponamiento de los poros de la membrana. Estos resultados son alentadores pues muestran que la tecnología de membranas, tras optimización de variables, puede ser viable técnicamente para utilizarse como tratamiento terciario de aguas residuales. El trabajo realizado en el presente estudio es el punto de partida para futuras investigaciones de la tecnología de membranas en condiciones más favorables para explotarlas como tratamiento.

9 RECOMENDACIONES

- Uno de los retos durante este estudio fue trabajar con el efluente de un sistema biológico sujeto a variabilidad de condiciones de salida, muy similar a como operan los sistemas reales. En el momento de realizar los experimentos, las concentraciones de la muestras cambiaban debido al proceso el arranque del sistema biológico. Debido a esto, la comparación de resultados fue un reto. Para futuros ensayos, se recomienda revisar estrategias para disminuir la variabilidad de las aguas a tratar.

- El arranque y funcionamiento del sistema biológico debe ser evaluado durante la medición de parámetros como: Sólidos volátiles ya que estos representan la concentración de microorganismos presentes, la actividad metanogénica de los lodo y la producción de Ácidos grasos Volátiles.

- Alguno sólidos disuletos en las Vinazas pueden causar inhibición de los microorganismos se recomienda evaluar este parámetro en el agua que entra al sistema biológico.

- Teniendo en cuenta que los nutrientes pueden estar presentes en diferentes formas en las aguas residuales, se recomienda realizar una caracterización más exhaustiva. Caracterizar las diferentes formas de nitrógeno y fósforo presente en la muestra a analizar, antes y después de la filtración, permitirá tener una mejor idea de que compuestos pueden o no ser retenidos efectivamente por la membrana.

- A futuro, se deben realizar ensayos en continuo para evaluar la durabilidad de la membrana. Las pruebas se realizaron por lotes, lo que permitió realizar limpieza después de cada ensayo, si se hace de forma continua en flujo cruzado se puede

evaluar la eficiencia de separación y durabilidad de la membrana durante la filtración.

- Las pruebas de tratabilidad solo presentan resultados para evaluar la viabilidad técnica, es indispensable acoplar estos resultados con una evaluación de costos y asi evaluar la viabilidad económica al sistema de tratamiento terciario con membranas.

10 BIBLIOGRAFÍA

Agustí, E. Z. (2010). Estudio de la relación entre las características Químicas del licor de mezcla en Biorreactores de Membrana y su Correlación con las resistencias de filtración. . Valencia.

Arnaldos, P. (2010). Effluent dissolved organic nitrogen and dissolved phosphorus removal by enhanced coagulation and microfiltration. *Water Research, 44*, 5306-5315.

Awwarf. (1996). *Water treatmen membrane processes.* Mc Graw Hill.

Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications* (segunda ed.). wiley.

Bermúdez , Rosa Catalina ; Hoyos, Juan Alberto ; Rodríguez, Suyén. (2000). Evaluación de la disminución de la carga contaminante de la vinaza de destilaría por ensayo anaerobico. *Revista internacional de contaminación ambiental, 16*, 103-107.

Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental. (15 de Agosto de 2014). Obtenido de http://www.bvsde.paho.org/eswww/fulltext/resipeli/preven/web/filespdf/sec5.pd

Capilla Poyatos, J. M. (2007). Biorreactores de membrana aplicado al tratamiento de aguas residuales urbanas y su influencia en al calidad del agua tratada. España.

Chernicharo. (1997). *Principios do tratamento biologico de aguas residuarias* (5 ed.). Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Claros Bedoya, J. (2012). *Estudio del procesos de Nitrificación y desnitrificación vía nitrito para el tratamiento Biológico de corrientes de agua residual con alta carga de Nitrógeno amoniacal.* valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

Conil, P. (2006). Manejo de Vinazas: Metanización y Compostaje, aplicaciones industriales. *Tecnicaña, 10*(17), 25-28.

Contreras Flores, E. A. (2007). Evaluación de la combinación de dos medios de soporte en reactores de lecho móvil para la remoción de nitrógeno. México.

Cotoruelo Mínguez, & Marqués Gutiérrez. (1999). Eliminación de nutrientes en aguas residuales (I) Eliminación del fósforo. *Tratamiento de Aguas Residuales*.

Díaz Báez, M. C., Espitia Vargas, S., & Molina Perez, F. (2002). *Digestión Anaerobia una aproximación a la tecnología* (Universidad Nacional de Colombia ed.). Bogotá: Unibiblos.

Eddy , & Metcalf . (1977). *Tratamiento y depuración de las aguas residuales* (Primera ed.). Calabria: Labor.

Eddy, & Metcalf. (1995). *Ingeniería de aguas residuals. Tratamiento, vertido y reutilización* (Tercera edición ed.). New York: McGraw-Hill.

Escribano, A. (2005). Evaluación Tecnológica de la Aplicación de Reactores Biológicos de Membranas en Procesos de Tratamiento de Aguas Residuales. cataluña.

Fane, A., Chang, S. (2002). Membrane Bioreactors: Design & Operational Options. *Filtration & Separation*, 26-20.

Fernández R. A., León G. P, Rosal G. R, Dorado V. M., Villar F.S., Sanz G. j. T. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales.* Madrid: Dirección general de univerdiades de investigación.

Filtration GEA. (21 de noviembre de 2014). *gea-niro.* Recuperado el 21 de 11 de 2014, de http://www.gea-niro.com.mx/biblioteca/pdfs/Filtracion_por_Membranas.pdf

Fundación centro canario del agua. (2003). *Introducción a los Biorreactores de Membrana.*

Galvis, A., Cardona, D. A., & Bernal, D. P. (2005). Modelo conceptual de selección de tecnología para el control de contaminación de aguas residuales domésticas en localidades colombianas menores a 30000 habitantes, SELDAR. *Conferencia internacional : De La Acción Local a las Metas Locales. Universidad del Valle Instituto Cinara*.

García, M. R. (2002). *Ecología y medio ambiente*. Recuperado el 2 de octubre de 2014, de http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000088/lecciones/seccion4/capitulo10/04_10_05.htm

Giacobbo, A. (2010). Biorreator a membrna aplicado ao tratamento de eluentes.

Gómez y Hontoria. (2003). *Técnicas analiticas en el control de la ingeniería ambiental.* España: Universidad de Granada.

González; Saldarriaga. (2008). Remoción Biológica de materia Orgánica, Nitrógeno y Fósforo en un sistema tipo Anaerobio - Anoxico- Aerobio. *EIA*(10), 45-53.

Guastalli, A. R. (2006). Estudio sobre la aplicación de la tecnología de membranas para la recuperación del ácido fosforico de las aguas d elavado en el proceso de anodizado de aluminio. Barcelona.

Isaza Jiménez. (2011). Estudio exploratorio en el tratamiento de vinazas mediante fotocatálisis solar homogénea en un reactor de película descendente. *Revista de la facultad de Ciencias Básicas*, 48-54.

Jaeshin , Qianru , Benjamin. (2008). Simultaneous removal of phosphorus and foulants in a hybrid coagulation/membrane filtration system. *Water Research, 42*, 2017-2024.

Jaeweon Cho, Kangmin Chona,Seung Joon Kimd,Am Jange. (2014). The role of a combined coagulation and disk filtration process as a pre-treatment to microfiltration and reverse osmosis membranes in a municipal wastewater pilot plant. *Chemosphere*, 20-26.

Jaramillo, O. A. (2005). En *Bioingeniería de Aguas Residuales Teoría y Diseño* (págs. 1-5).

Jeffrey Mueller, Robert H. Davis. (1995). Protein Fouling of surface modified polymeric microfiltración membranes. *Journal of membrane Science*, 47-60.

Jiménez, I., Rivera, R., & Martinez, M. (2011). Estudio exploratorio en el tratamiento de vinazas mediante fotocatálisis solar homogénea en un. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas., 9*(2), 48-54.

Judd, S. (2006). *Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water an Wastewater Treatment.* Oxford: Elsevier.

Lara, & Hernández. (2002). Reutilización de aguas residuales: aprovechamiento de los nutrientes en riego agricola. *Semianario internacional sobre metodos naturales para el tratamiento de aguas residuales*, 237-242.

Lara, J. (2002). *Eliminación de nutrientes mediante procesos de membrana.* Madrid.

Maldonado, R. (2006). Sistema de tratamiento para aguas residuales Industriales en Mataderos. *Revista ambiental Agua, Aire y Suelo*, 34-47.

Marín, J. & Castro, S. . (2014).

Medina, H. (2010). *Desarrollo de las membranas poliméricas con propiedades Antifouling.* Madrid.

Metcalf & Eddy. (1977). *Tratamiento y depuración de las aguas residuales* (Primera ed.). Calabria: Labor.

Millipore, E. (10 de Agosto de 2014). Obtenido de www.emdmillipore.com

Morales Mejía, J. C., Gonzáles, M. S., & González Barceló, O. (2006). Remoción biológica simultánea de fósforo y nitrógeno de agua residual. Proyecto 7.2.10. *Tratamiento de aguas en zonas industriales, urbanas y rurales.*, 173.

Nodal Becerra, E. (2001). Procesos biológicos aplicados al tratamiento de agua residual. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 52-56.

Ordoñéz Losada, P., & Betancur Perez, A. (Diciembre de 2003). Estudio Preliminar para el Pretratamiento de lixiviados en un reactor de Biodiscos. Manizales, Caldas, Colombia.

Park, C., Seok, W. H., Tai, H. C., & Choia, Y.-S. (2010). Performance evaluation of pretreatment processes in integrated membrane system for wastewater reuse. *Desalination*, 673-676.

Parra Rodríguez, L. (2006). *Operación de un filtro anaerobio hasta alcanzar estado estable.* Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Pérez, T. (2008). Indices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. *Ingeniería y Competitividad, 10*(2), 41-52.

Qasim, S. (1999). *Wasteater treatmen plants* (segunda ed.).

Quero Maroto, H. (2007). Comparativa de ampliación E.D.A.R. mediante reactor biológico convencional o MBR. Cataluña.

Ramalho. (1996). *Tratamiento de aguas residuales.* Barcelona.

Ramírez Escobar, J. J. (2002). Síndromes de sostenibilidad ambiental del desarollo en Colombia. Chile: Publicación de las Naciones Unidas.

Reynolds, k. (2002). Tratamiento de Aguas Residuales en latinoamérica. *De la llave Agua Latinoamérica*.

Rodríguez, O. (2011). Evaluación del sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas mediante humedales artificiales de alta tasa en la locación petrolera de Caño Gandúl. Bogotá.

Romero. (2000). *Tratamiento de aguas residuales: teoría y principio de diseño.* Bogotá: Escuela colombiana de igeniería.

Salazar G.L, Crespi R.M., Salazar R. (2009). Tratamiento de aguas residuales textiles mediante un biorreactor de membrana. (26).

Salgado Álvarez, Y. (2008). Alternativas para el tratamiento de vinazas de destilerías de etanol. *Revista estidiantil nacional de ingeneiría y arquitectura*, 38-44.

Silva Robles, B.-M. S.-B.-R. (2011). Eliminación Biológica de nutrientes presentes en aguas residuales enun biorreactor híbrido con membrana sumergidas y Biopelículas. *Congreso Internacional de Aguas Residuales*, 52-55.

Superintendencia de servicios públicos. (2012). *Informe técnico sobre sistemas de tratamiento de agua residual en Colombia Linea base 2010.* Bogotá: Nacional de Colombia.

Tchobanoglous, G. (2003). A review of treatment kinetics for constructed wetlands. *1st internacional seminal on the use of aquatic macrophytes for wastewater* , 137-149.

Universidad de Granada. (5 de Abril de 2014). *Química de las aguas naturales*. Recuperado el 18 de Mayo de 2014, de http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema08.pdf.

Urioz Rodríguez, R. (2011). *Eliminación Biológica de Nitrógeno de un efluente con alta carga orgánica y Amoniacal.* Barcelona: Universitat politécnica de Catalunya.

Van Haandel & Lettinga. (1994). *Anaerobic sewage treatment a practical guide for regions with a hot climate.* Wageningen: john wiley & Sons.

Wagner, J. (2001). *Membrane Filtration Handbook practical tips and hints.* Osmonics.

Zoppas,Giacobbo, Rossoni, Bernardes , Meneguzzi. (2012). Evaluación en la nitrificación del tratamiento de las aguas residuales de curtido con biorreactor de membrana durante la aclimatación del lodo. Porto alegre.

Zuñiga, & Gandini. (2013). Caracterización Ambiental de las Vinazas de reisduos de Caña de Azúcar resultantes de la producción de etanol. *DYNA*, 177.