

Patricia Ugarte Elhombre

Biorreactores de membrana sostenibles y competitivos para tratamiento de aguas residuales urbanas

Director/es

MENÉNDEZ SASTRE, MIGUEL
PEÑA LLORENTE, JOSÉ ÁNGEL

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**BIORREACTORES DE MEMBRANA SOSTENIBLES
Y COMPETITIVOS PARA TRATAMIENTO DE
AGUAS RESIDUALES URBANAS**

Autor

Patricia Ugarte Elhombre

Director/es

**MENÉNDEZ SASTRE, MIGUEL
PEÑA LLORENTE, JOSÉ ÁNGEL**

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado**

2019

Universidad de Zaragoza



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente**

Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón.

BIORREACTORES DE MEMBRANA SOSTENIBLES Y COMPETITIVOS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:

Patricia Ugarte Elhombre

2019



**Universidad
Zaragoza**

D. Miguel Menéndez Sastre y D. José Ángel Peña Llorente ambos Catedráticos de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

Certifican

Que la presente memoria titulada:

“Biorreactores de membrana sostenibles y competitivos para tratamiento de aguas residuales”

se ha realizado bajo su supervisión por Patricia Ugarte Elhombre, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 2019.

Fdo. Dr. Miguel Menéndez Sastre

Fdo. Dr. José Ángel Peña Llorente

Agradecimientos

Tenía 18 años cuando decidí estudiar ingeniería química, en ese momento emprendí una larga carrera que nunca pensé que llegaría hasta aquí. A lo que me di cuenta, la carrera estaba terminada y era momento de tomar decisiones. Elegí continuar haciendo el máster en ingeniería química y quedarme en la Universidad de Zaragoza. Esta fue la decisión por la cual estoy aquí, ahora, escribiendo estos agradecimientos.

Mientras estudiaba el máster hice prácticas en el CREG, el grupo de catálisis, separaciones moleculares e ingeniería de reactores. Aquí empecé a desarrollar mi carrera investigadora, en concreto con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas de la mano de Javier Herguido. Acabando el trabajo fin de máster, apareció Miguel Menéndez por el laboratorio y me habló de un proyecto de biorreactores de membrana para tratamiento de aguas residuales urbanas. Y como podéis comprobar los que estáis leyendo la mini memoria de mi vida, me embarque en ese proyecto. Gracias Miguel, por haber confiado en mí, por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral en tu grupo de investigación. Gracias por todos los conocimientos que me has aportado a lo largo de estos tres años. Me has enseñado mucho más que ingeniería de reactores, he conocido un poco más el mundo de la investigación y sobre todo me has contagiado la pasión por esta y por la ingeniería química. Gracias a mi otro director, José Ángel, hemos aprendido mucho en este proyecto. Sobre todo, él, aporta esa perfección que nos hace falta. Fue mi profesor de simulación e igual que aprendí mucho de él y de esas pizarras que parecían obras de arte, se ha notado a la hora de escribir esta tesis.

Gracias a todos los miembros de REBIABLE, Elena, Ana, Magda, Mari Carmen, Sonia y Enrique. Ha sido un placer poder haber trabajado en un proyecto como este y haber aprendido tanto de biorreactores de membranas cerámicas.

A Pilar Sánchez siempre dando su ayuda y recordándote todos los temas administrativos. A Anita, Pilar e Isabel de administración del I3A por todos los buenos momentos que hemos pasado y lo que nos hemos reído.

La parte importante de las tesis son los compañeros de laboratorio. Tantas horas juntos hace que aprendas todo lo que hacen cada uno de ellos, y solo escucharnos a todos ya tiene mérito. No voy a negar que ellos tienen parte de culpa de que hiciera la tesis, sin un grupo así no sé si me lo habría planteado. Cada uno de ellos han sido importantes, pero lo malo es que muchos son los que han pasado y se han ido. Por eso espero no dejarme a ninguno de vosotros y a todos muchísimas gracias.

Javi, el jefe del laboratorio. Realmente todo funciona gracias al nuevo José Luis o a *horse* como diría Will. Es su experiencia y su conocimiento lo que hace que siempre tengas soluciones, siempre está ahí para echarte una mano cuando lo necesitas o escucharte con los 1001 problemas que puedas tener. Además, es un gran amigo y aunque esta etapa se cierre, sé que siempre seguirá estando ahí. Ana, una veterinaria que llegó a un grupo de ingeniería química y de la que aprendimos mucho y nos hizo pasar muy buenos momentos. Gracias por todo el trabajo que hiciste y todo lo que me ayudaste trabajando codo con codo en este proyecto. Diego, compañero de laboratorio en el Torres Quevedo (desterrados allí), te ha tocado sufrir más que a nadie el olor a depuradora en el laboratorio, mi desorden y perder los Excel más de una vez. Gracias por la ayuda que me

has dado siempre que te la he pedido. Bianca, solo estuviste con nosotros 9 meses, sin duda puede que de los mejores de mi tesis. Teníamos una complicidad especial y nos lo pasábamos en grande, muchas gracias por cómo eres, y espero que nos veamos muy pronto. William, llegaste con ganas de comerte el mundo a este grupo de locos, pronto nos dimos cuenta de que tú lo estabas mucho más. Eres buenísimo en lo que haces ya te he dicho muchas veces que me parece algo increíble. Sé que tomarás el camino adecuado y llegarás muy lejos. Espero visitarte en EEUU y veranear en tu casa de San Sebastián. A otros muchos, Nacho, Jorge, Ramón, Miriam, Javier Esteras, Lourdes y Djibril, gracias por todo.

Gracias a todos mis compañeros de carrera, Fer, Jesús, Daichi, Jaime, Lecerano, Cristina y Pulpi. Que buenos fueron esos 4 años juntos a vosotros, siempre recordaré la carrera como parte de vosotros y de todo lo que vivimos.

Gracias a un amigo que se habrá dado cuenta que no está en los agradecimientos a los compañeros de trabajo, porque se merece estar aquí, como amigo. Mi actual compañero de despacho, ojalá hubiera sido antes. Para aquellos que no lo sepan, estoy hablando de un chico ordenado, deportista y que siempre lleva una regla en la mano, Andrés. Has sido una parte muy importante de esta etapa. Solo quiero decirte que los amigos están para toda la vida, que te deseo lo mejor en la tuya y sé que te va a ir muy bien, porque sabes lo que quieres, sabes lo que vales y tienes un futuro más que brillante. Muchos querían ser Andrés Sanz, pero solo hay uno y es único.

Ane, que te voy a decir, ya doctora y con un trabajo como te mereces. Gracias por levantar mi TFG, por acompañarme durante todos estos años. Aunque ahora estés a 300 km sé que en el fondo siempre estaremos juntas. Lo que unieron las nanopartículas que no lo separe nadie. Recuerdos de Tailandia, recuerdos de Zaragoza y recuerdos de Castellón, todos contigo y siempre en la memoria. ¡¡¡Gracias por todo!!!

A mis amigas de la Puebla de Híjar, Pilar, Tania, Raquel, Vicky y Keidy, como dijo una de ellas que buenos aquellos veranos que solo septiembre nos devolvía a la realidad.

Gracias a mis amigas, a las de toda la vida, las del cole. Ellas llevan aguantado y sufriendo desde que empecé ingeniería y han sufrido conmigo todo este camino. Gracias de corazón Carmen, Patri, Sandra y Sofía.

En general a toda mi familia. Gracias a mi tía Marga y Roberto por todos esos momentos en Asturias, por todo ese ánimo y por estar siempre preocupados por mi futuro. Gracias a mi prima Merche y a Richi por traer a esa preciosidad en este momento, creo que cuando cumpla un añito ya seré doctora. A mis segundos padres, Mari y José, me han querido como a una hija y siempre me han tratado como tal y su casa es mi casa. José, aunque te digamos que eres de sangre política, te has ganado con creces ser mi tío favorito. Y a mi tía Mari quiero decirte que nunca olvidaré los momentos en el pueblo, nuestras conversaciones, gracias por todo el cariño. A mi primo Cristian, un hermano para mí y su mujer Silvia, otra hermana para mí. Desde pequeñita he crecido en medio de ellos, nunca mejor dicho. Y lo que más os agradezco es la confianza, el apoyo y esas dos personas tan maravillosas que son mis sobrinos a los que tanto quiero, Izan y Alicia.

A mis abuelos que, aunque no lo pueden ver, seguro que se sienten muy orgullosos de mí. Año 2000 era moza infantil, estaba corriendo la carrera del pueblo e iba segunda,

pase por la puerta de mi casa y allí estaba él en su silla como siempre, y me miró y escuchó: “corre, tú puedes conseguirlo” y gané aquella carrera. No has podido ver, nada de lo que he conseguido, pero que sé que estas orgulloso de mí, cuanto me gustaría teneros aquí, Luis e Higinia. Abuela tú sí que viste más de lo que he podido lograr, aunque no el final, sé que me estas ayudando allí donde estés.

Gracias a mis padres por haberme dado tanto en esta vida, por haberme hecho lo que hoy en día soy. Siempre habéis confiado en mí desde pequeña, he recibido cariño todos los días de mi vida a vuestro lado. Me habéis apoyado en todo lo que he hecho, y siempre habéis estado ahí cuando os he necesitado. Sin vosotros hoy no estaría aquí, no habría recorrido todo este camino, en el que vosotros me habéis ayudado a saltar las piedras y llegar al final. Nunca os voy a poder agradecer todo lo que habéis hecho por mí, pero espero que os sintáis igual de orgullosos de mí que yo me siento de tener los padres que tengo.

Mamá en particular a ti, a la mujer de mi vida. Esa niña del cuadro del comedor que corría por el pasillo cuando llegaba de la guardería para abrazarte todos los días, te da las gracias por conseguir esto. Buen trabajo mamá, el mérito es tuyo. Te quiero muchísimo.

El cometa Hale Bopp ha sido uno de los cometas más brillantes de los que se han conocido en décadas, pudo ser observado a simple vista durante 18 meses, más o menos lo mismos que llevas tú a mi lado. Gracias por acompañarme en este tiempo que no ha sido el más calmado de mi vida. Eres la persona que ha sufrido de primera mano todo este último esfuerzo, y obviamente sin ti no hubiera sido posible. Gracias por aguantarme todos los malos momentos, gracias por levantarme, gracias por haberme distraído en cada momento, gracias por muchas veces sacar fuerzas de donde no las hay, gracias por haber hecho que algo tan complicado se haya convertido en algo mucho más fácil. Quiero que sepas que soy lo que somos, aunque todo falle, que nos vamos a comer el mundo que eso fue lo que dijimos y que yo te prometo contigo enloquecer porque si no que vida tan horrible íbamos a tener. Los varanos son animales tradicionalmente solitarios, pero yo sé de dos que siempre estarán juntos. Diez mil millones de trillones de gracias por quererme. Parte de esto es tuyo y por eso nadie tú para comprenderlo y esa exclusividad es la que te merecías. Ahora queda escribir la tesis del resto de mi vida y te ha tocado papel protagonista.

A ti, Diego.

A mis padres

*Pon tu corazón, mente, intelecto y
alma incluso en tus actos más pequeños.*

Ese es el secreto del éxito

(Swami Sivananda)

Índice

PREFACIO	i
RESUMEN.....	iii
NOTACIÓN	v
Capítulo I. Introducción	
I.1. Introducción	1
I.1.1. Situación actual.....	1
I.1.2. Legislación actual en materia de agua	3
I.1.3. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua	5
I.2. Biorreactores de membrana	7
I.2.1. Tecnología de membrana	7
I.2.2. Parámetros del proceso MBR	12
I.2.3. Configuraciones de MBR	13
I.2.4. Evolución histórica de los MBR.....	15
I.2.5. Ventajas e inconvenientes de los MBR.....	16
I.2.6. Ensuciamiento y estrategias	18
I.3. Objetivos.....	26
II. Capítulo II. Caracterización de membranas	
II.1. Introducción	31
II.2. Técnicas de caracterización empleadas	33
II.2.1. Método del punto de burbuja	33
II.2.2. Permeación de agua de la membrana.....	35
II.3. Estudio de parámetros en membranas circulares macizas cerámicas	35
II.3.1. Membranas fabricadas con materias primas comerciales.....	35
II.3.2. Membranas fabricadas a partir de residuos.....	36
II.3.3. Desarrollo de capas selectivas sobre membranas a partir de materias primas	41
II.4. Membranas acanaladas fabricadas para su uso en el MBR.....	44
II.4.1. Membranas acanaladas fabricados a partir de materias primas	44
II.4.2. Membranas acanaladas fabricadas a partir de residuos.....	45

II.4.3. Comparación de membranas fabricadas a partir de almidón vs cáscara de almendra.....	55
III. Capítulo III. Sistema experimental	
III.1. Diseño de la planta experimental	63
III.2. Parámetros y métodos analíticos.....	65
III.2.1. Caracterización fisicoquímica	65
III.2.2. Caracterización microbiológica	67
III.3. Experimentos en el reactor biológico de membrana.....	69
III.3.1. Ensayos de flujo crítico	70
III.3.2. Procedimiento de operación en la instalación MBR	71
III.3.3. Condiciones óptimas de operación - limpieza física.....	73
III.3.4. Estudio fluidodinámico y de ensuciamiento	73
III.3.5. Ensayos microbiológicos.....	76
III.4. Tratamientos superficiales de la membrana.....	77
III.4.1. Tratamiento con NaOH.....	77
III.4.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata	78
III.5. Ensayos en MBR utilizando membranas con nanopartículas de plata	79
III.6. Cálculo de la velocidad de consumo de sustrato	80
III.7. Determinación experimental del coeficiente de transferencia	81
IV. Capítulo IV. Resultados	
IV.1. Sistema de lodos activados en el biorreactor de membrana	87
IV.1.1. Microbiología de lodos activados.....	87
IV.1.2. Mallado del reactor	89
IV.2. Parámetros del biorreactor de membrana	89
IV.2.1. Flujo crítico	90
IV.2.2. Condiciones óptimas de operación	93
IV.2.3. Efecto del caudal de aireación	96
IV.2.4. Separación entre las membranas.....	98
IV.2.5. Efecto de la concentración de sólidos en el reactor (SST)	99
IV.2.6. Efecto del flujo de permeado	100

IV.2.7. Efecto de la carga másica sustrato a microorganismo (F/M).....	102
IV.2.8. Efecto de la temperatura en la eliminación de materia orgánica...	103
IV.2.9. Efecto de la limpieza química.....	104
IV.3. Comparación entre las distintas membranas en el MBR.....	110
IV.3.1. Comparativa entre los soportes MA3 y MA3_RR.....	110
IV.3.2. Influencia del soporte en dos membranas con capa selectiva	111
IV.3.3. Ensayo de los soportes MCAM1 y MCAM2.....	113
IV.3.4. Efecto del contenido de arcilla en la capa selectiva para las membranas MCAM2	113
IV.3.5. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto de temperatura de cocción de la capa	115
IV.3.6. Ensayo de las membranas MCAM-C55-b con y sin defectos de extrusión.....	116
IV.3.7. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto del tiempo de deposición de la capa	117
IV.3.8. Ensayo de las membranas con capa de óxido de titanio	118
IV.4. Ensayos microbiológicos	120
IV.4.1. Evaluación de la presencia <i>Echerichia coli</i> en el permeado.....	120
IV.4.2. Evaluación de la presencia de ooquiste/quistes de <i>Cryptosporidium</i> y <i>Giardia</i>	123
IV.5. Tratamiento superficiales de la membrana	124
IV.5.1. Tratamiento con NaOH	124
IV.5.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata	126
IV.6. Velocidad de consumo de sustrato.....	132
IV.7. Coeficiente de transferencia de oxígeno	134
Capítulo V. Conclusiones	
Conclusiones.....	143
V. CAPÍTULO VI. Bibliografía	
BIBLIOGRAFIA	147

Índice de Figuras

Figura I-1. Porcentaje de agua residual no tratada en función del nivel de ingreso de los países y la pretensión para el 2030.	2
Figura I-2. Flujos de aguas residuales (Fuente: <i>World Water Assessment Programme</i>)....	3
Figura I-3. Esquema del tratamiento convencional de aguas residuales.	6
Figura I-4. Esquema de una membrana de filtración.....	8
Figura I-5. Esquema de filtración con membrana convencional (izquierda) y tangencial (derecha).....	8
Figura I-6. Clasificación de los procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es la presión.	9
Figura I-7. Estructura de una membrana inorgánica asimétrica.....	10
Figura I-8. Distintas configuraciones de membrana a) Plana, b) Fibra hueca y c) Tubular.	12
Figura I-9. Esquema de un biorreactor de membrana de configuración externa	14
Figura I-10. Esquema de un biorreactor de membrana de configuración interna.....	14
Figura I-11. Distintos modelos de ensuciamiento en membranas.....	18
Figura I-12. Evolución de la torta de ensuciamiento con el tiempo.....	20
Figura I-13. Esquema de las distintas causas del ensuciamiento en los MBR.....	22
Figura I-14. Nanomateriales para mitigar el ensuciamiento en la superficie de la membrana.....	25
Figura II-1. Esquema del proceso de fabricación de los soportes cerámicos.....	31
Figura II-2. Membranas acanaladas rectangulares y circulares macizas.....	31
Figura II-3. Esquema de obtención de la membrana óptima para su uso en MBR	32
Figura II-4. Esquema de la planta experimental de caracterización de membranas.....	33
Figura II-5. Representación caudal de aire vs presión (punto de burbuja)	34
Figura II-6. Instalación para medir la permeación al agua de las membranas.....	35
Figura II-7. Presencia de defectos en la composición MHC (derecha) frente a la membrana MCA (izquierda) que presenta una superficie lisa y sin grietas.	40
Figura II-8. Proceso de inmersión de la capa selectiva en soportes planos	41
Figura II-9. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-1 y MCAM-2.....	48
Figura II-10. Efecto del contenido de arcilla de la capa selectiva sobre en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C50-b, MCAM-2-C55-b, MCAM-2-C60-b, MCAM-2-C65-b y MCAM-2-C70-b.	49
Figura II-11. Defectos de extrusión de las membranas cerámicas acanaladas	50

Figura II-12. Efecto de la temperatura de cocción de la capa selectiva con en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-C50-b, MCAM-C50-c, MCAM-C55-b y MCAM-C55-c.....	51
Figura II-13. Efecto de los defectos de extrusión en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C55-b vs MCAM-2-C55-b' y MCAM-2-C65-b vs MCAM-2-C65-b'	52
Figura II-14. Efecto del tiempo de inmersión de la capa selectiva en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C55-b' y MCAM-2-C55-d'.....	53
Figura II-15. Distribución de tamaño de poros para la membrana MCAM-2-Ti2-d'.....	54
Figura II-16. Distribución de tamaño de poros para la membrana MCAM-2-C55-d'	54
Figura II-17. Comparativa del material de la capa entre la MCAM-2-C55-d' con la MCAM-2-Ti2' y el efecto de la suma de las dos capas anteriores en la membrana MCAM-C55-d-Ti2.	55
Figura II-18. Comparativa entre soportes estándar y fabricados por residuos.....	56
Figura II-19. Comparativa MA3-C60-B y MCAM-1-C60-b	57
Figura III-1. Esquema de la planta experimental	63
Figura III-2. Soporte de la membrana y piezas para la extracción	65
Figura III-3. Esquema del método de diluciones seriadas.....	68
Figura III-4. Esquema de cómo se vería una placa de siembra (rosa para las coliformes, azul para la <i>E.coli</i>).....	69
Figura III-5. Dibujo esquemático del método de flujo escalón	70
Figura III-6. Esquema de la planta experimental utilizada para los ensayos de flujo crítico	70
Figura III-7. Interfaz del software diseñado para el control de la planta de MBR.....	72
Figura III-8. Variación del caudal de aire con el tiempo.....	74
Figura III-9. Esquema del tipo de enlace del APTES con las NPs Ag y la membrana	78
Figura III-10. Esquema del sistema experimental para el cálculo de la velocidad de consumo de sustrato.....	81
Figura III-11. Variación de la concentración de oxígeno en un biorreactor al suspender y restablecer la aireación. Protocolo experimental para obtener K_{La}	82
Figura IV-1. Flóculos de lodos activados MBR (aumento $\times 10$)	87
Figura IV-2. <i>Epistylis sp</i> en lodos activados en el MBR (aumento $\times 40$).....	88
Figura IV-3. Rotífero lodos activados en el MBR (aumento $\times 40$).....	88
Figura IV-4. Mallado del reactor con valores de DQO y SST. Aireación externa de 2 L/min	89
Figura IV-5. Variación de la presión transmembrana (PTM) respecto al flujo de permeado (J). a) con BSA disuelto (0,6 g/L), b) con BSA (0,6 g/L) + levadura (0,043 g/L) disueltas. c) con BSA (0,6 g/L) + levadura (0,043 g/L) + aireación (300 mL/min).	91

Figura IV-6. Variación de la presión transmembrana (PTM) respecto del tiempo para un caudal de permeado constante ($40 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) con BSA ($0,6 \text{ g/L}$) + levadura ($0,043 \text{ g/L}$) + aireación (300 mL/min).....	92
Figura IV-7. Efecto de la concentración para el flujo crítico. a) con BSA ($0,6 \text{ g/L}$) + levadura (4 g/L) +aireación (300 mL/min). b) con BSA ($0,6 \text{ g/L}$) + levadura (8 g/L) + aireación (300 mL/min).....	93
Figura IV-8. Evolución de la presión transmembrana (PTM) operando con diferentes ciclos de operación	95
Figura IV-9. Evolución temporal de la tasa de ensuciamiento para los distintos ciclos de operación.	96
Figura IV-10. Efecto del caudal de aireación sobre el ensuciamiento de la membrana. Para la membrana MA3-1-C60-a con una permeación de $15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Experimento completo (arriba) y etapas para cada caudal de aireación con sus regresiones lineales (abajo).....	97
Figura IV-11. Tasa de ensuciamiento vs caudal de aireación para varias membranas	98
Figura IV-12. Tasa de ensuciamiento vs tiempo para la membrana MA3_RR variando la separación entre las membranas	99
Figura IV-13. Efecto de la concentración de sólidos vs tasa de ensuciamiento	100
Figura IV-14. Efecto del flujo de permeado vs ensuciamiento para la membrana MCAM2-C60-b-Ti1'	101
Figura IV-15. Efecto de la ratio F/M en el ensuciamiento de la membrana MA3_RR....	102
Figura IV-16. Variación de la DQO del permeado y la temperatura con el tiempo.....	104
Figura IV-17. Microfotografía SEM de la superficie de la membrana sin limpiar y análisis EDX de la zona marcada como A.	106
Figura IV-18. Microfotografía de la zona interior de la membrana sin limpiar y análisis EDX.	106
Figura IV-19. Superficie de la membrana MCAM2-C55-b' a 400x (izquierda), a 3000x (derecha).....	107
Figura IV-20. Superficie de la membrana MCAM2-C65 sin usar (membrana limpia) (400x).	107
Figura IV-21. Imagen SEM y análisis de la superficie para la membrana MCAM2-C55-b' tras ser limpiada químicamente y calcinada	108
Figura IV-22. Efecto en la presión transmembrana de la limpieza química y la superficial. Membrana MCAM2-C60-b-Ti1'	109
Figura IV-23. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MA3 y MA3_RR	111
Figura IV-24. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MA3-1-C60-a y MCA-1-C60-a	112

Figura IV-25. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para los soportes MA3, MCAM1 y MCAM2	113
Figura IV-26. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MCAM2 con las distintas capas selectivas.....	114
Figura IV-27. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b y MCAM2-C55-c.....	115
Figura IV-28. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b y MCAM2-C55-b'	116
Figura IV-29. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b' y MCAM2-C55-d'	118
Figura IV-30. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MCAM2 con capa de óxido de titanio	119
Figura IV-31. Placas de cultivo de lodo crudo (izquierda) y permeado (derecha)	121
Figura IV-32. Placas de cultivo de lodo crudo (izquierda) y sus diluciones (L1 y L2) y a la derecha del permeado	122
Figura IV-33. Placas de cultivo de lodo crudo (superiores) y del permeado (inferiores) para la membrana MCAM2-Ti2'	122
Figura IV-34. Imagen de inmunofluorescencia de <i>Cryptosporidium</i> spp y <i>Giardia duodenalis</i>	124
Figura IV-35. Espectros FTIR para el polvo de la capa selectiva C60 con el tratamiento de NaOH.....	125
Figura IV-36. Ganancia de peso para el polvo selectivo C60, tratado con NaOH. Se indica asimismo la cota de variabilidad de la medida.....	126
Figura IV-37. Imágenes de TEM para las nanopartículas de plata	126
Figura IV-38. a) Lodo crudo (LC); b) LC y membrana sin NPs; c) LC y membrana con NPs	127
Figura IV-39. Placas de cultivo de izquierda a derecha: lodo crudo, membranas sin NPs, membranas con NPs y NPS Ag	127
Figura IV-40. a) membrana sin NPs Ag; b) membrana con NPs Ag sin agitación; c) membrana con NPs Ag sin agitación	128
Figura IV-41. Placas de cultivo para membranas con distinto porcentaje de APTES	129
Figura IV-42. ΔP vs tiempo para la MCAM2-C65-b' con y sin NPs Ag.	130
Figura IV-43. ΔP vs tiempo para la MCAM2_C55_b' con y sin NPs Ag.....	131
Figura IV-44. Representación de la cinética de consumo de sustrato y de la relación del O ₂ con la concentración de sustrato para A) Solo Glucosa B) Solo proteína C) Glucosa + proteína.	133
Figura IV-45. Método dinámico para el cálculo del <i>KLa</i> para un caudal de aireación 500 mL/min.....	135

Figura IV-46. Obtención de la velocidad de utilización de oxígeno para 500 mL/min ...	136
Figura IV-47. Obtención del $KL\alpha$ para 500 mL/min.....	137
Figura IV-48. $KL\alpha$ y VUO para diferentes caudales de aireación y concentración de SST	138
Figura IV-49. Balance de oxígeno al biorreactor según la Ec. IV-9	139

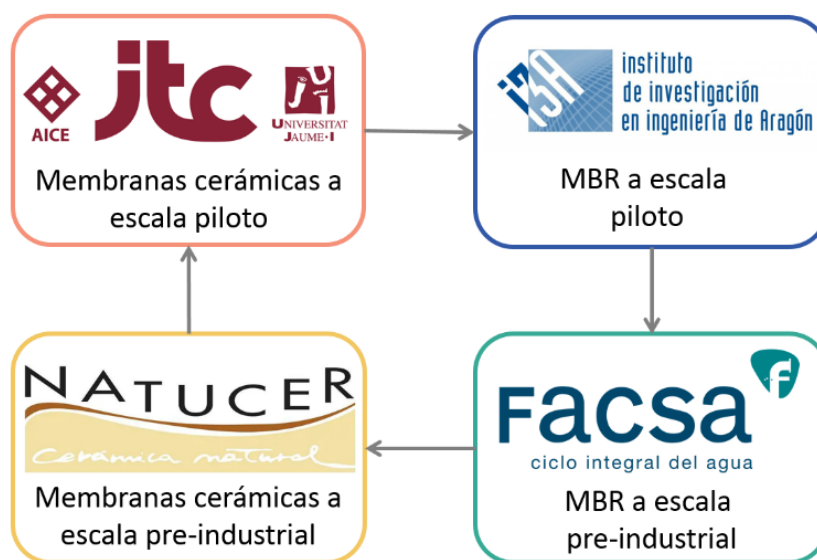
Índice de Tablas

Tabla I-1. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (R.D. 509/1996) (Ministerio de Obras Públicas, 1996)	4
Tabla I-2. Ventajas e inconvenientes entre las configuraciones de membrana interna y externa (Le-Clech et al., 2005).....	15
Tabla II-1. Membranas fabricadas a partir de materias primas. Composición y caracterización	36
Tabla II-2. Membranas fabricadas con distintas chamotas. Composición y caracterización	37
Tabla II-3. Residuos utilizados y procedencia	38
Tabla II-4. Composición y caracterización de las membranas fabricadas con residuos ...	38
Tabla II-5. Efecto del % de residuo en las membranas con cáscara de almendra y harina de chufa	39
Tabla II-6. Efecto del tiempo y temperatura de cocción para las membranas con cáscara de almendra y harina de chufa.....	40
Tabla II-7. Composición de las capas selectivas para el soporte MA3 y caracterización..	42
Tabla II-8. Ensayo de variables en la capa selectiva C60 sobre soporte MA3 y su caracterización	43
Tabla II-9. Caracterización y variación de tres soportes acanalados MA3	44
Tabla II-10. Efecto del tiempo de inmersión para membranas acanaladas MA3-1-C60 ..	45
Tabla II-11. Caracterización de los soportes acanalados fabricados con almidón y residuos de la industria cerámica	45
Tabla II-12. Composición del soporte MCA y MCAM.....	46
Tabla II-13. Composición de las distintas capas selectivas basadas en arcilla	46
Tabla II-14. Caracterización de las membranas fabricadas de soporte MCA y MCAM	47
Tabla II-15. Distribución de tamaño de partículas de la capa C55 y TiO ₂	54
Tabla III-1. Parámetros medidos en cada una de las zonas de la instalación.....	65
Tabla III-2. Composición del agua residual sintética (ARS)	71
Tabla III-3. Concentraciones de los reactivos para la limpieza química	72
Tabla III-4. Tiempos de permeado-relajación-contralavado en los distintos ciclos	73
Tabla III-5. Rango de operación en los experimentos MBR y condiciones estándar.....	73
Tabla III-6. Experimentos realizados en el tratamiento con NaOH en la membrana	78
Tabla III-7. Ensayos de modificación de membranas acanaladas con NPs de Ag.....	80
Tabla IV-1. Duración de las etapas en los ciclos de operación para la membrana MA3..	94
Tabla IV-2. Caracterización fisicoquímica en el ensayo en el MBR para la membrana ..	103
Tabla IV-3. Variación en la permeación tras su uso en el MBR y posterior limpieza química	105

Tabla IV-4. Condiciones óptimas de operación en el MBR	109
Tabla IV-5. Caracterización fisicoquímica en el ensayo en el MBR para las membranas MA3 y MA3_RR	110
Tabla IV-6. Caracterización fisicoquímica para las membranas MA3-1-C60-a y MCA-1-C60-a	112
Tabla IV-7. Caracterización fisicoquímica para las membranas MCAM2 y sus distintas capas	115
Tabla IV-8. Caracterización fisicoquímica para las membranas.....	117
Tabla IV-9. Caracterización fisicoquímica para las membranas MCAM2-C55-b' y MCAM2-C55-d'	117
Tabla IV-10. Caracterización fisicoquímica en los ensayos en el MBR para las membranas MCAM2 con capas de óxido de titanio.....	119
Tabla IV-11. Detección de <i>E.Coli</i> en los distintos ensayos en el MBR	121
Tabla IV-12. Ensayos de de ooquistes de <i>Cryptosporidium</i> y quistes de <i>Giardia</i> . Exp 1 y 2. EDAR de Épila y Exp 3 y 4. EDAR de Andorra.....	124
Tabla IV-13. Parámetros fisicoquímicos para los experimentos de la MCAM1_C65_b' con (1) y sin NPs Ag (2).	130
Tabla IV-14. Parámetros fisicoquímicos para los experimentos de la MCAM2_C55_b' con (1) y sin NPs Ag (2).	131

PREFACIO

Esta tesis doctoral se ha enmarcado dentro del proyecto REBIABLE¹, cuyo objetivo ha sido la puesta a punto, implementación y comercialización de un reactor biológico de membrana cerámico, competitivo para el tratamiento de aguas residuales urbanas, mediante la reducción de los costes iniciales asociados a las membranas. Para ello, se han empleado membranas cerámicas de bajo coste, fabricadas mayoritariamente con residuos industriales y agroindustriales, y con propiedades antiensuciamiento. Tanto la validación del funcionamiento del reactor biológico de membrana, como la fabricación de las membranas cerámicas se ha realizado a escala pre-industrial, haciéndose previamente una puesta a punto a escala piloto de ambos procesos. Forman parte de este proyecto las sociedades privadas FACSA (empresa dedicada a la gestión del ciclo integral del agua) y NATURCER (empresa dedicada a la fabricación de productos cerámicos por extrusión) y como organismos de investigación, el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universidad Jaume I de Castellón (ITC-UJI) y el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A-UNIZAR). En la siguiente imagen se muestra el reparto de tareas de cada uno de los participantes.



¹ RETOS COLABORACIÓN (MINECO, convocatoria de 2015), Ref. RTC-2015-3485-5

RESUMEN

El agua es un recurso imprescindible en nuestra vida diaria y en cada uno de los ecosistemas que forman el entorno. Por ello se debe preservar haciendo un uso sostenible y evitando su contaminación, ya que la calidad de esta también es un parámetro importante. El problema muchas veces radica en la distribución heterogénea de su población. Esto genera muchos focos de vertidos de aguas residuales urbanas y con mucha variación en el tiempo. El coste de instalación y mantenimiento de una depuradora convencional es elevado, ya que requiere de grandes unidades de proceso (decantadores y reactores).

Una de las soluciones posibles sería el uso de biorreactores de membrana (MBR) para tratamiento de aguas. Los reactores biológicos de membrana combinan el proceso biológico de fangos activos con el tratamiento por filtración, mediante membranas para separar los sólidos del fango activo del agua. El realizar la depuración y separación en la misma unidad de proceso hace que sean plantas de menor tamaño y además permite trabajar de forma flexible con diferentes volúmenes y cargas de trabajo. Sin embargo, los MBR tienen asociada una desventaja asociada al ensuciamiento de las membranas, lo cual se traduce en elevados costes de operación y mantenimiento.

Para intentar mitigar el ensuciamiento de las membranas, en esta tesis se han ensayado distintos ciclos de operación teniendo en cuenta las estrategias de limpieza física (ciclos de relajación y contralavado). También se ha estudiado el efecto de algunas variables de operación, como son el caudal de aireación, la separación de las membranas, el flujo de permeado, la carga másica y la concentración de sólidos suspendidos en el licor mezcla sobre el ensuciamiento de la membrana. Con estos primeros resultados se determinaron las condiciones óptimas de operación, que eran aquellas que mostraban un menor ensuciamiento en la membrana, permitiendo una operación más estable y durante más tiempo.

Una vez determinadas las condiciones de operación, se ensayaron distintas membranas cerámicas. Estas membranas presentan numerosas ventajas, tales como su mayor resistencia a altas temperaturas y pH extremos, son químicamente inertes y no reaccionan con la biomasa, presentan una mayor vida útil, una mayor resistencia mecánica, etc. El problema de las membranas cerámicas es su elevado coste; por ello, en este caso se han utilizado membranas cerámicas de bajo coste, utilizando residuos para su fabricación. Se han probado membranas con y sin capa selectiva, todas ellas tienen arcilla como componente mayoritario. En primer lugar, se han caracterizado todas las membranas, utilizando la técnica del *punto de burbuja* para conocer el tamaño medio de poro de estas y también se ha obtenido la permeación al agua. En función de los

resultados mostrados en dicha caracterización, las membranas, se ensayaron en el MBR. Se determinó el efecto de las distintas variables de fabricación de las membranas, sobre la permeación y el ensuciamiento de estas a la hora de operar en el MBR. Una vez se probaron todas ellas, se eligió aquella que presentaba un menor ensuciamiento y una mayor calidad del efluente.

La última estrategia empleada para disminuir el ensuciamiento ha sido mejorar las propiedades anti-ensuciamiento de las membranas cerámicas. Primero se ha realizado un tratamiento químico suave con NaOH que introduciría grupos silanol en la superficie, produciendo un incremento de la hidrofiliidad. El otro tratamiento ha consistido en depositar, en la superficie de la membrana, un agente bactericida como las nanopartículas de plata. La finalidad es evitar la formación de una película de microorganismos sobre la superficie de ésta, utilizando el efecto bactericida.

La tecnología de los MBR se considera una de las más avanzadas para el tratamiento de aguas residuales. Existen estudios recientes que demuestran la eliminación de sustancias prioritarias, contaminantes emergentes y contaminación microbiológica. En este trabajo se ha evaluado la capacidad de retención de *Escherichia coli*, ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia*. Los protozoos mencionados son los más frecuentemente implicados en la etiología de enfermedades parasitarias de transmisión hídrica en países desarrollados, y por tanto, se pueden considerar también (aparte de la *E.coli*, regulada en la legislación de reutilización de aguas) microorganismos representativos de la contaminación por parásitos en el agua, procedentes de aguas urbanas o de explotaciones ganaderas.

Se ha realizado un modelo cinético, para evaluar la velocidad de consumo de sustrato utilizando una cinética de *Monod*, y se ha calculado el coeficiente de transferencia de oxígeno en el biorreactor.

NOTACIÓN

A_m	Superficie de la membrana
ARS	Agua residual sintética
BSA	Bovine Serum Albumin
CE	Contaminantes emergentes
CMC	Carboxi metil celulosa
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
dp_{50}	Diámetro medio de poro
DQO	Demanda química de oxígeno
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDO	Enfermedades de declaración obligatoria
EPS	Sustancias poliméricas extracelulares
F/M	Carga másica
J	Flujo de permeado
K_{La}	Coeficiente de transferencia de oxígeno
MBR	Biorreactor de membrana
MF	Microfiltración
NCAs	Normas de calidad ambiental
NF	Nanofiltración
NPs	Nanopartículas
OI	Ósmosis inversa
PBS	Polibutadieno estireno
PTM	Presión transmembrana
PVA	Alcohol polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
Q_p	Caudal de permeado
SAD_m	Demanda específica de aireación en la zona de la membrana

SMP	Productos solubles microbianos
SST	Sólidos suspendidos totales en el licor mezcla
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
TRS	Tiempo de retención de los sólidos
UF	Ultrafiltración
UTN	Unidades de turbidez nefelométrica

I. Capítulo I. Introducción

Contenido del capítulo

I.1. Introducción.....	1
I.1.1. Situación actual	1
I.1.2. Legislación actual en materia de agua	3
I.1.3. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua.....	5
I.1.3.1. Proceso de fangos activos	6
I.2. Biorreactores de membrana.....	7
I.2.1. Tecnología de membrana.....	7
I.2.1.1. Fundamentos de la filtración con membranas.....	7
I.2.1.2. Tipos de membrana	9
I.2.1.3. Materiales de membrana	9
I.2.1.3.1. Membranas cerámicas de bajo coste	10
I.2.1.4. Configuración de la membrana	11
I.2.2. Parámetros del proceso MBR.....	12
I.2.3. Configuraciones de MBR	13
I.2.3.1. Biorreactores con membrana externa	13
I.2.3.2. Biorreactores con membrana integrada o sumergida	14
I.2.4. Evolución histórica de los MBR	15
I.2.5. Ventajas e inconvenientes de los MBR	16
I.2.6. Ensuciamiento y estrategias.....	18
I.2.6.1. Tipos de ensuciamiento.....	18
I.2.6.2. Mecanismo de formación del ensuciamiento a lo largo del tiempo.....	19
I.2.6.3. Causas del ensuciamiento	21
I.2.6.4. Estrategias para minimizar el ensuciamiento.....	22
I.3. Objetivos.....	26

I.1. Introducción

I.1.1. Situación actual

El agua es un recurso imprescindible en el día a día y en cada uno de los ecosistemas que forman el entorno, ya que, sin ella, la vida no sería posible. Esta se encuentra presente en el 75% de la superficie de la tierra, pero solo un 2,5% es agua potable (Rajasulochana and Preethy, 2016). Por ello se debe preservar haciendo un uso sostenible y evitando su contaminación, ya que la calidad también es un parámetro importante.

A día de hoy existe una problemática atribuida al crecimiento de la población, la industrialización, la urbanización y el cambio climático, provocando así mayor necesidad de agua en todo el mundo (Kim et al., 2009). Se prevé que en 2030 la humanidad necesitará un 40% más de agua dulce de la que la Tierra puede suministrar, superándose así los recursos hídricos disponibles (The 2030 Water Resources Group, 2014). Además, se incrementará el volumen de aguas residuales tanto domésticas como industriales, lo que implica que las actuales estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) trabajarán al límite de sus capacidades. Esto se intensifica aún más en países en vías de desarrollo, donde se trata una mínima parte del agua (Mahmudul Hasan et al., 2011).

Globalmente, el 80% de las aguas residuales se vierten al ecosistema sin haber sido tratadas o reutilizadas. Se entiende por aguas residuales urbanas, una combinación de las siguientes: efluentes domésticos que contienen aguas negras (excrementos, orinas y lodos fecales) y aguas grises (aguas de cocina y baño), agua procedente de establecimientos comerciales e instituciones (incluidos hospitales), efluentes industriales, aguas pluviales y otras escorrentías superficiales (Raschid-Sally and Jayakody, 2008). En la Figura I-1 se recoge la cantidad de agua no tratada en 2015 y el pretensión que se espera para el año 2030 es la reducción en un 50% (UNESCO, 2017).

Por lo tanto, el concepto de recuperación y reutilización de aguas residuales ha sido ampliamente reconocido como un aspecto importante para reducir la escasez de agua y mitigar los efectos negativos que estas tienen en el medio ambiente (Benvenuti et al., 2018). Tratar el agua y reutilizarla es el único método para cerrar el ciclo del agua. Las aguas residuales son una fuente potencialmente asequible y sostenible de agua, energía, nutriente, materia orgánica y otros subproductos útiles.

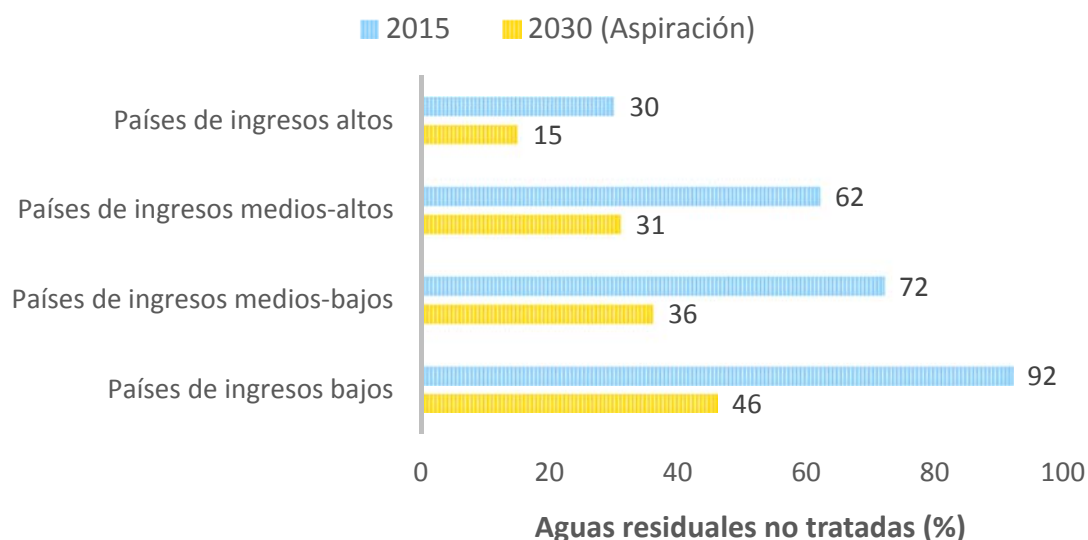


Figura I-1. Porcentaje de agua residual no tratada en función del nivel de ingreso de los países y la pretensión para el 2030.

En la Figura I-2 se puede ver el ciclo de aguas residuales y las diferentes salidas de estas, desde su vertido seguro a su reutilización. El uso más común de las aguas residuales ha sido para riego en la agricultura, pero se deben contemplar otras alternativas posibles. Por ejemplo, en la industria se podrían reutilizar grandes cantidades de agua para calefacción y refrigeración. Una opción muy limitada es emplearlas para el abastecimiento de agua potable. A día de hoy, por ejemplo en Singapur, el 30% del agua potable consumida proviene de la purificación de las aguas residuales (Lefebvre, 2018). Además de agua dulce, las aguas residuales son una potencial fuente de nutrientes; de ellas se podrían extraer fósforo y nitrógeno. Recuperar el fósforo es una idea prometedora, ya que es un recurso mineral limitado y en vías de agotamiento (Melia et al., 2017) (Schoumans et al., 2015).

Por último, los lodos residuales generados (una mezcla de sólidos con una gran cantidad de agua), suelen ser enviados a vertedero una vez tratados, o se utilizan como valorización agrícola (abono). Para intentar disminuir su volumen y como estrategia de residuo cero, actualmente se intenta aumentar su uso en biorrefinerías, para la obtención de energía o compostaje (Raheem et al., 2018).

Para el vertido seguro y la reutilización del agua hay que asegurar una cierta calidad del agua, normalmente marcada por la legislación. El problema más reciente son los llamados contaminantes emergentes (CE), compuestos químicos producto de las actividades humanas que hasta hace poco no se habían considerado como peligrosos y no están regulados (Taheran et al., 2018). Incluyen productos farmacéuticos y de cuidado personal, medios de contraste, plastificantes, aditivos alimentarios, conservantes de

maderas, detergentes, pesticidas, hormonas naturales, sintéticas y disruptores endocrinos, drogas, etc. (Sophia A. and Lima, 2018). Estos pueden causar grandes problemas en el medio ambiente, ya que no se eliminan en las EDAR (Bizarro et al., 2014; Gogoi et al., 2018). Por otro lado, una amplia gama de bacterias, virus y parásitos acaban en las aguas residuales. Los parásitos que más se transmiten por el agua son la *giardia* y el *cryptosporidium*; ambos son resistentes al cloro de los tratamientos convencionales de depuración (Smith and Grimason, 2003). Estos parásitos pueden causar graves enfermedades gastrointestinales (Ramo et al., 2017). Desde 2013, tras la aprobación de los nuevos protocolos de la *Red Nacional de Vigilancia Epidemiológica*, algunas de las comunidades autónomas comenzaron a notificar estas enfermedades como EDO (enfermedades de declaración obligatoria). En 2015 se encontraron 653 casos de *criptosporidiosis* y 466 de *giardiasis* (Centro Nacional de Epidemiología, 2015).

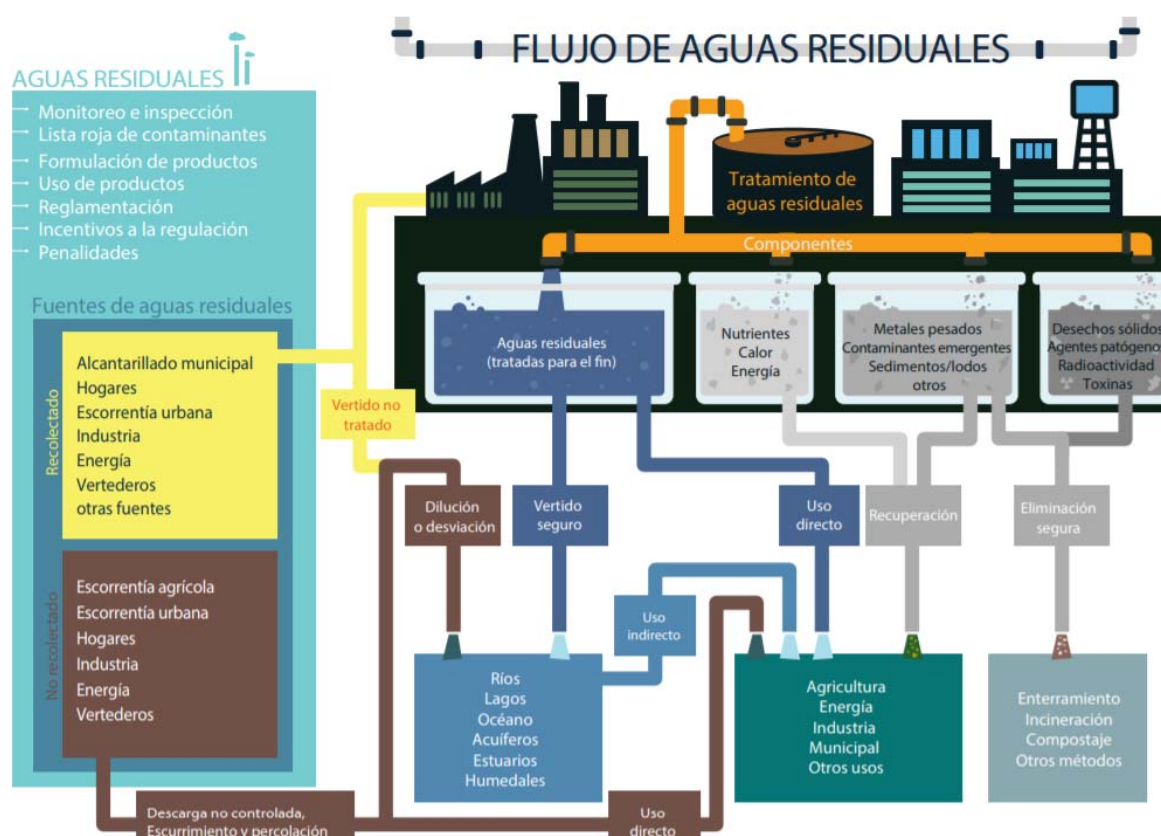


Figura I-2. Flujos de aguas residuales (Fuente: *World Water Assessment Programme*)

I.1.2. Legislación actual en materia de agua

La Directiva Marco del Agua D2000/60/CE (Parlamento y Consejo Europeo, 2000) establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Se aplica a toda Europa y apareció en el año 2000. La transposición de esta Directiva en

España se realizó mediante la Ley 62/2003 (Jefatura del Estado, 2003), en el artículo 129 como la modificación del texto refundido de la Ley de Aguas (Ministerio de Medio Ambiente, 2001). Tiene como objetivos la gestión de la calidad de las aguas y control de vertidos. El reto de esta directiva es la de garantizar la protección de las aguas y promover un uso sostenible que garantice la disponibilidad del recurso natural a largo plazo. En España se aplican la Ley de Aguas R.D. Ley 1/2001 (Ministerio de Medio Ambiente, 2001) y el Reglamento de Dominio Público Hidráulico de desarrollo de la Ley de Aguas (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986). Una ley establece las obligaciones y el reglamento especifica cómo se debe actuar. Abarcan aguas superficiales, aguas continentales y aguas subterráneas.

El tema de tratamiento de aguas residuales sigue la Directiva 91/271/CEE (Parlamento y Consejo Europeo, 1991) sobre el tratamiento de estas, que es transpuesta a la normativa española por el R.D. Ley 11/1995 (Jefatura del Estado, 1995) y el R.D. 2116/1998 (Ministerio de Medio Ambiente, 1998) que modifica el anterior. Estas normas establecen dos obligaciones: en primer lugar, las aglomeraciones urbanas deberán tener sistemas de colectores para la recogida de las aguas residuales; y en segundo lugar, se prevén distintos tratamientos a los que deberán someterse dichas aguas antes de su vertido. En la Tabla I-1 se fijan los requisitos mínimos que debe tener el efluente de una EDAR cuando se vierte a dominio público, aunque las autoridades de vertido podrán aplicar medidas más restrictivas dependiendo de la zona de vertido.

Tabla I-1. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (R.D. 509/1996) (Ministerio de Obras Públicas, 1996)

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
DBO ₅ (Demanda bioquímica de oxígeno)	25 mg/L O ₂	70 - 90
DQO (Demanda química de oxígeno)	125 mg/L O ₂	75
SST (Sólidos suspendidos totales)	35 mg/L	90

Sin embargo, si el agua depurada va a ser reutilizada, se sigue el R.D. 1620/2007 (Ministerio de la Presidencia, 2007), en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas. Este establece 5 usos del agua depurada (urbano, agrícola, industrial, recreativos y ambientales) y calidad mínima que debe de tener para dichos usos (Anexo I del R.D 1620/2007). Además, da competencias al organismo de cuenca si se quiere destinar a otro uso para exigir las condiciones pertinentes e incluso puede establecer criterios más restrictivos que los dispuestos en el Anexo I. Los parámetros de calidad son generalmente la turbidez, la presencia de la bacteria

Escherichia coli, los nematodos intestinales, los sólidos suspendidos totales y se tendrán en cuenta también las Normas de calidad ambiental (NCAs) que se establecen en el R.D 817/2015 (Ministerio de Agricultura, 2015) sobre sustancias prioritarias y preferentes.

I.1.3. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua

Actualmente, los procesos de depuración convencionales siguen las etapas que aparecen en la Figura I-3 (Tchobanoglous et al., 2003). Dependiendo de la calidad del efluente que se requiera, se elimina alguna de estas etapas.

Primero se realiza una serie de tratamientos previos o pretratamientos que tienen como objetivo la reducción de los sólidos en suspensión, mediante un sistema de rejillas de desbaste de grueso y finos, tamices y cámaras de desarenado-desengrasado. A veces también se realiza un tratamiento físico-químico de coagulación antes de pasar a la decantación primaria. En esta etapa se eliminan sólidos en suspensión, mediante sedimentación, decantación, flotación o neutralización. El agua residual con la materia orgánica pasa al tratamiento biológico secundario. Estos procesos se llevan a cabo mediante la intervención de microorganismos que actúan sobre la materia orgánica transformándola en sólidos sedimentables (nuevos microorganismos), que pueden separarse en una decantación secundaria. El proceso más común es el de fangos activos por su efectividad y su bajo coste. Por último, cuando se desea reutilizar el agua para un fin concreto, o se desea una calidad determinada, se realizan los tratamientos terciarios. Estos eliminan los restos de materia orgánica, sólidos disueltos y contaminantes. Suelen ser procesos sofisticados y caros. Las técnicas más comunes son la filtración, absorción, intercambio iónico, separación por membranas y desinfección (Tchobanoglous et al., 2003).

En el proceso de tratamiento de aguas residuales se genera un subproducto que son los fangos o lodos residuales. Estos proceden de ambas decantaciones, distinguiéndose los que vienen de la decantación primaria, que son los lodos primarios, con un contenido en materia orgánica más elevado y con mayor carga contaminante porque no han sido tratados. No obstante, estos liberan el agua fácilmente y se espesan bien. En los procedentes del segundo decantador, ya ha sido parcialmente descompuesta la materia orgánica, pero tienen mucha mayor cantidad de agua. Por ello a menudo los fangos pasan primero por un espesamiento para eliminar la mayor parte del agua. Luego se realiza una digestión (aerobia, anaerobia o compostaje) para eliminar la materia orgánica y reducir así la producción de malos olores y evitar que entren en la etapa de putrefacción. Finalmente se realiza un acondicionamiento y una deshidratación para terminar de

Introducción

eliminar la humedad del fango. En España se utilizan principalmente como abonos para el suelo agrícola (80%) y cada vez menos su destino es el vertedero (MITECO, 2019).

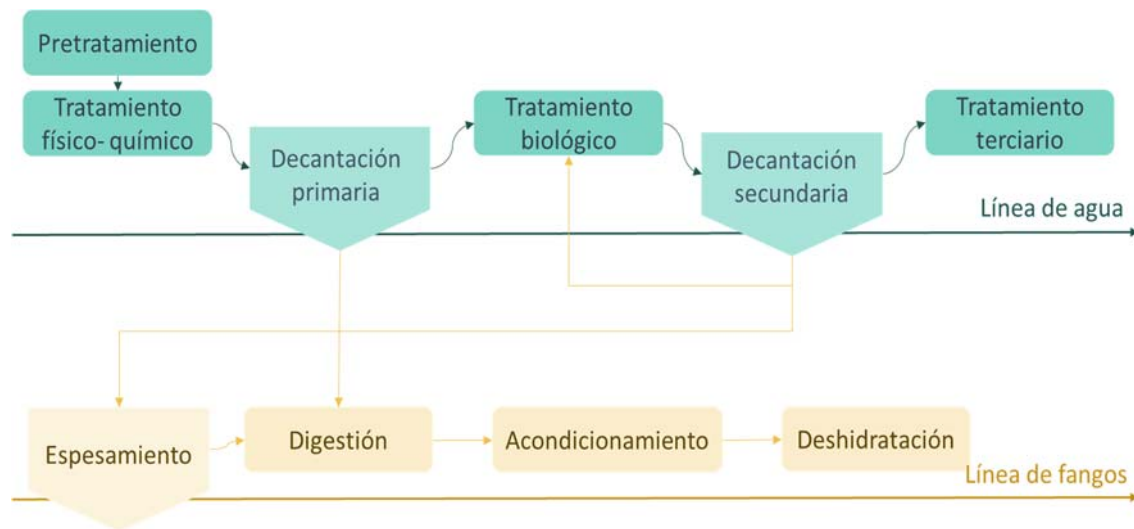


Figura I-3. Esquema del tratamiento convencional de aguas residuales.

I.1.3.1. Proceso de fangos activos

El proceso de fangos activos fue propuesto por Arden y Lockett en 1914 en Inglaterra (Jenkins and Emeritus, 2003). En este proceso pueden distinguirse en dos operaciones distintas, la oxidación biológica y la separación sólido-líquido. La primera de ellas tiene lugar en el reactor biológico, donde se mantiene el licor mezcla junto con el agua residual. El licor mezcla es un cultivo biológico que está formado por un gran conjunto de microorganismos, que se agrupan en flóculos, juntamente con la materia orgánica. Dichos microorganismos transforman la materia orgánica en nuevos microorganismos, CO_2 , H_2O y energía.

Los microorganismos en el biorreactor se deben mantener a una concentración adecuada para eliminar la materia orgánica. En la fase de eliminación de la materia orgánica se utiliza un sistema de aireación, que suministra el oxígeno necesario para el desarrollo de la actividad microbiana y para un buen mezclado, que evite la sedimentación o la aparición de zonas muertas en el biorreactor.

Una vez que la materia orgánica ha sido oxidada, lo que requiere un tiempo de retención del agua en el reactor, el licor mezcla pasa al decantador secundario, también llamado clarificador. Aquí se deja reposar el agua tratada y el fango, y por tanto los flóculos tienden a sedimentarse y separarse así del agua. Parte de esos fangos se recirculan al biorreactor para mantener una buena concentración.

I.2. Biorreactores de membrana

La tecnología de Biorreactores de Membranas (MBR, de su traducción al inglés *Membrane Biological Reactor*) para depuración de aguas residuales, consiste en tratamientos biológicos que derivan de los sistemas clásicos de lodos activados, en los que se sustituye el sistema de decantación por un sistema de filtración por membrana. De esta manera se consigue obtener una separación total de la biomasa y el agua tratada. El permeado es el agua depurada y el rechazo se queda en el biorreactor formando parte del licor mezcla de microorganismos.

Eliminar los decantadores, que son la parte más voluminosa de las EDAR, ofrece un sistema más compacto y a la vez supone un adelanto, ya que se incorporan en una sola etapa las operaciones de decantación secundaria y depuración biológica. Trabajar con una membrana física permite una mayor carga de microorganismos en el reactor. Esto proporciona unas ventajas respecto a los sistemas convencionales que se irán detallando en esta introducción, e inconvenientes como el ensuciamiento de las membranas.

Dentro de los MBR, existe un amplio campo de posibilidades, desde membranas poliméricas, cerámicas o si esta está dentro o fuera del biorreactor. En los siguientes apartados se van a detallar las distintas posibilidades y configuraciones de los MBR. Al principio, se realiza una breve revisión de la tecnología de filtración con membranas aplicada al campo de los MBR, las configuraciones de MBR, su evolución histórica, las ventajas y los inconvenientes, el ensuciamiento de los MBR y nuevas estrategias.

I.2.1. Tecnología de membrana

I.2.1.1. Fundamentos de la filtración con membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases de forma selectiva. El transporte de materia de una fase a otra se produce al aplicar una fuerza impulsora, que en los MBR es una diferencia de presión.

La filtración por membranas puede definirse como una operación de separación en la que una corriente de alimentación se divide en dos: un *permeado*, fase que es capaz de atravesar la membrana y un *retenido o concentrado*, que contiene la materia que no es capaz de pasar (ver Figura I-4).

La diferencia de presión entre la alimentación y el permeado se denomina presión transmembrana (PTM).

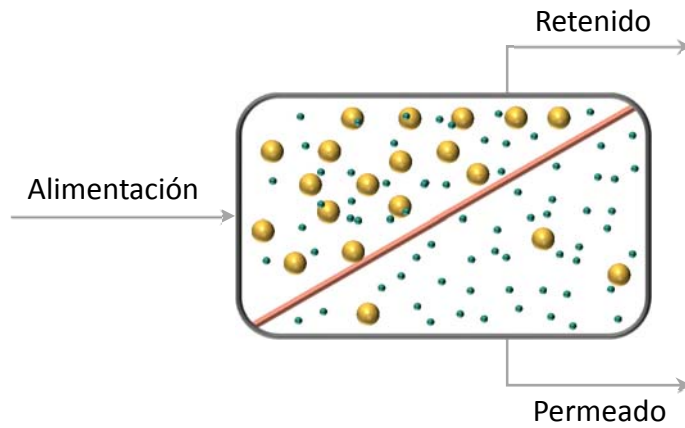


Figura I-4. Esquema de una membrana de filtración

Dependiendo de la dirección relativa del flujo de alimentación respecto a la membrana se distinguen dos formas de operar, como se puede ver en la Figura I-5.

En la *Filtración convencional*, el flujo es perpendicular a la membrana, se acumula materia en la superficie y la permeabilidad se va modificando con el tiempo. No se genera una corriente de retenido o rechazo.

En la *Filtración tangencial*, el líquido circula paralelo a la membrana, el filtrado atraviesa la misma y las partículas que quedan en la superficie son barridas por las turbulencias que genera el fluido. Esto permite una mayor velocidad de filtración y es la usada en los biorreactores de membrana.

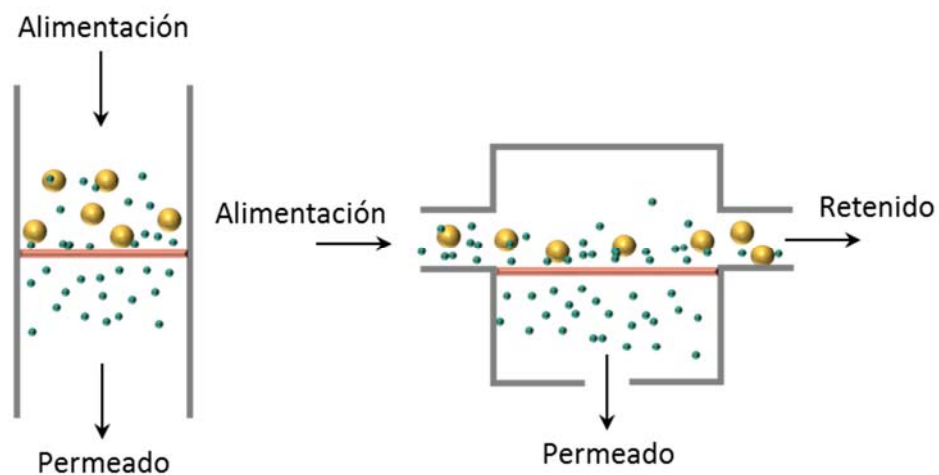


Figura I-5. Esquema de filtración con membrana convencional (izquierda) y tangencial (derecha)

I.2.1.2. Tipos de membrana

Las membranas usadas en procesos que usa la diferencia de presión como fuerza impulsora se suelen clasificar en cuatro grupos: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Esta distinción es función del tamaño de poro de las membranas, ya que es un factor muy importante para determinar qué sólidos suspendidos o disueltos y qué microorganismos pueden pasar y cuáles son retenidos (ver Figura I-6).

El principio de la microfiltración y ultrafiltración es la separación física, ambos requieren de presiones mucho más bajas y por lo tanto menor coste energético. En el caso de la microfiltración, el tamaño de poro de la membrana está en torno a $0,1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$. Separa sólidos suspendidos, bacterias y protozoos, y su presión de operación es de $0,1$ a 2 bar. La ultrafiltración ya requiere de una presión de 1 a 5 bar, el tamaño de poro es menor ($0,003\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$) y retiene virus, proteínas y coloides. Ambas membranas se utilizan en los biorreactores de membrana (Mallada and Menéndez, 2008).

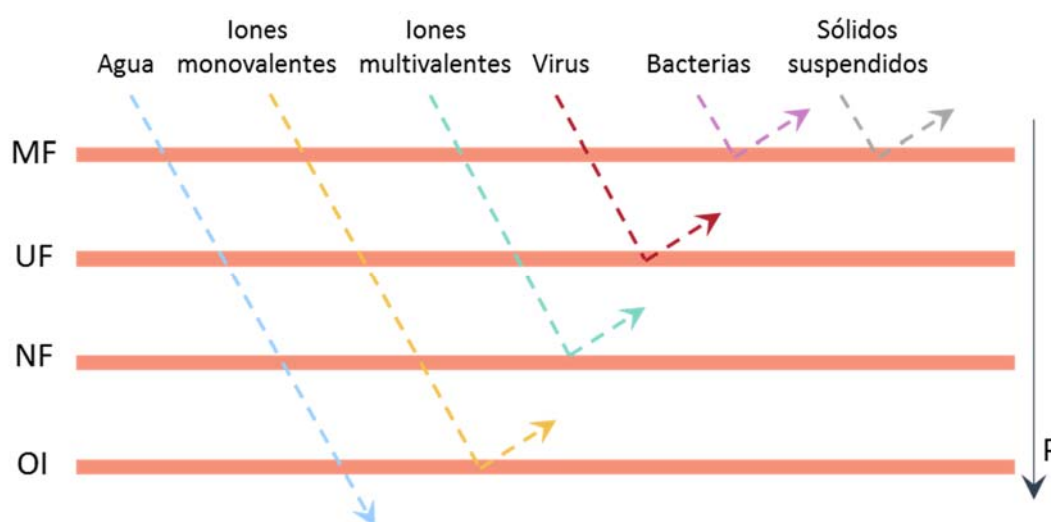


Figura I-6. Clasificación de los procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es la presión.

Para el caso de la nanofiltración y la ósmosis inversa, las presiones requeridas de trabajo son mucho mayores, pero son capaces de retener sustancias disueltas. Ambas se suelen usar para quitar contaminantes muy específicos o para la purificación de agua potable (Bruggen et al., 2003).

I.2.1.3. Materiales de membrana

Los materiales más usados para la fabricación de membranas para el proceso MBR son los polímeros y las cerámicas, dividiendo así en membranas orgánicas e inorgánicas.

Introducción

Hoy en día las membranas con un precio más competitivo y que lideran las aplicaciones industriales son las poliméricas. Los materiales más usados son polipropileno (PP), polietileno (PE), polietersulfona (PES) o polifluoruro de vinilideno (PVDF) entre otros. Dependiendo del polímero usado, las propiedades de la membrana serán distintas. Presentan una distribución de poro estrecha pero no presentan una resistencia química y mecánica muy elevada y por ello poseen una durabilidad limitada (Nasir et al., 2019) (Liao et al., 2018).

Intentando mejorar estas últimas propiedades nace la idea de la fabricación de membranas inorgánicas a partir de óxidos de titanio, circonio, silicio y aluminio. El uso de este tipo de membranas es reciente y como ventajas han destacado la larga vida útil, soportar pH extremos y una gran resistencia térmica y mecánica (altas presiones). También tienen menor tendencia al ensuciamiento, ya que los materiales cerámicos son más inertes que los poliméricos y esto hace que la tendencia de las partículas a depositarse en la superficie sea menor. La configuración de estas puede ser plana o tubular (Goh and Ismail, 2018) (Hofs et al., 2011).

Normalmente estas membranas suelen ser asimétricas (ver Figura I-7), para mantener una buena permeabilidad y selectividad. Esto quiere decir que consisten en un soporte con poros de mayor tamaño, y encima de este, una o varias capas con poros más pequeños. El soporte ofrece una menor restricción al flujo y mayor estabilidad mecánica, mientras que las capas son selectivas al paso de determinadas sustancias.

Los inconvenientes de las membranas inorgánicas son la fácil fractura y el coste elevado de producción a partir de óxidos puros.

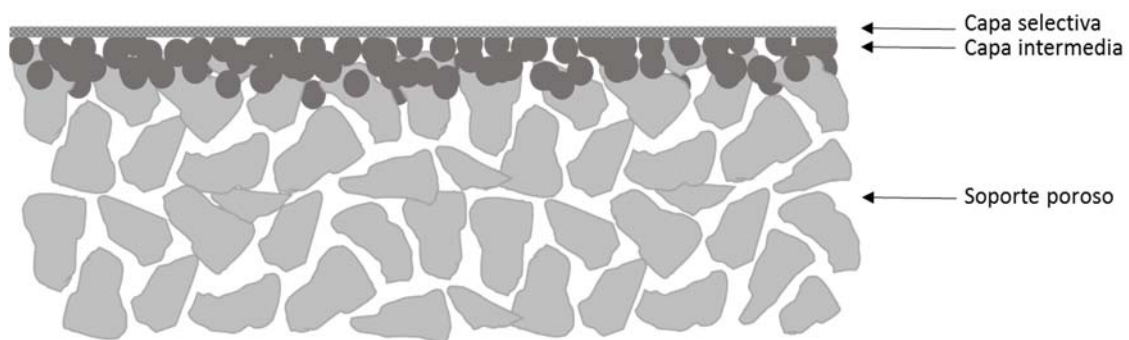


Figura I-7. Estructura de una membrana inorgánica asimétrica

I.2.1.3.1. Membranas cerámicas de bajo coste

De la idea de disminuir los costes económicos asociados a la producción de membranas cerámicas, surge la propuesta de disminuir el precio de las materias primas utilizando residuos de la industria cerámica y minerales naturales (arcillas, caolines, etc.,).

El interés en la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste se ha visto incrementado en los últimos años, ya que combinan las altas prestaciones de las membranas cerámicas con la mejor economía si se comparan con membranas de alúmina, circonia o titania (Mestre et al., 2019). Aparte de los materiales, las arcillas están disponibles en abundancia y además requieren temperaturas de sinterización inferiores a las de óxidos refractarios, disminuyendo así el coste energético (Mallada and Menéndez, 2008).

Estas membranas podrían utilizarse en muchos procesos, pero aquí se tratará de su uso para el tratamiento de aguas residuales en MBR, tratamientos terciarios, separación y purificación de agua. Además, tienen las mismas características que las obtenidas a partir de óxidos metálicos puros, disponiendo de un soporte simétrico (microfiltración), al que se le pueden depositar una o varias capas selectivas de materiales de bajo coste o de materias primas puras como la alúmina.

Para la obtención de las membranas de bajo coste se utilizan materiales generadores de poro. Normalmente se utiliza urea, almidón, harina o carbones activos, entre otros muchos (Lorente-Ayza et al., 2015) (Issaoui and Limousy, 2019). Pero ya se están usando productos naturales o residuos como son algunas semillas o el serrín (Bose and Das, 2013) (Abdullayev et al., 2019). Otra ventaja consistiría en poder fabricar membranas utilizando únicamente materiales de bajo coste y residuos, estando dentro de la estrategia de residuo cero.

I.2.1.4. Configuración de la membrana

Existen distintas geometrías de membrana, así como de configuraciones de estas. En esta memoria se van a comentar las tres más comunes que se emplean en los MBR, que son las membranas planas, las de fibra hueca y las tubulares multicanal (Judd, 2008) (Le-Clech, 2010). Estas configuraciones se pueden ver en la Figura I-8.

Las membranas planas se utilizan en MBR donde la membrana se encuentra dentro del biorreactor. Son membranas planas y generalmente rectangulares, asemejándose a una hoja de papel. El flujo se hace pasar perpendicularmente desde la parte externa y sale el permeado por la parte interna de la misma. Se utilizan tanto para aguas residuales domésticas como industriales, y se prefieren para instalaciones pequeñas y compactas por su facilidad de operación (Visvanathan et al., 2000).

Las membranas de fibra hueca disponen de una configuración en forma cilíndrica que se coloca en forma vertical con aireadores integrados en el módulo. Las fibras tienen un diámetro inferior a 0,5 μm . Las fibras usualmente tienen una cierta holgura, la cual les permite moverse lateralmente para que las burbujas de aire limpien la membrana y a su

Introducción

vez dispersen los sólidos suspendidos. El flujo en esta configuración de membrana es de afuera hacia adentro. Este tipo de membranas se utiliza casi exclusivamente en la configuración de los sistemas MBR de membrana sumergida, y es aplicable tanto para uso industrial como municipal (Mat et al., 2014) (Wan et al., 2017).

La configuración de la membrana tubular se asemeja a un intercambiador de calor de carcasa y tubos. Consiste en un módulo cilíndrico, que a su vez almacena varios tubos cilíndricos o estructuras multicanal, normalmente con canales cilíndricos. Los tubos se conectan a las carcassas finales y se instalan como haces paralelos dentro de una carcasa. Los tubos pueden tener diámetros en el rango de 10-25 mm. La dirección del flujo suele ser de dentro hacia afuera, es decir, el retenido fluye dentro de los tubos y el permeado se recoge en el lado de la carcasa. A menudo es posible invertir el flujo (de afuera hacia adentro) para limpiar y desatascar la membrana (The MBR site, 2019).

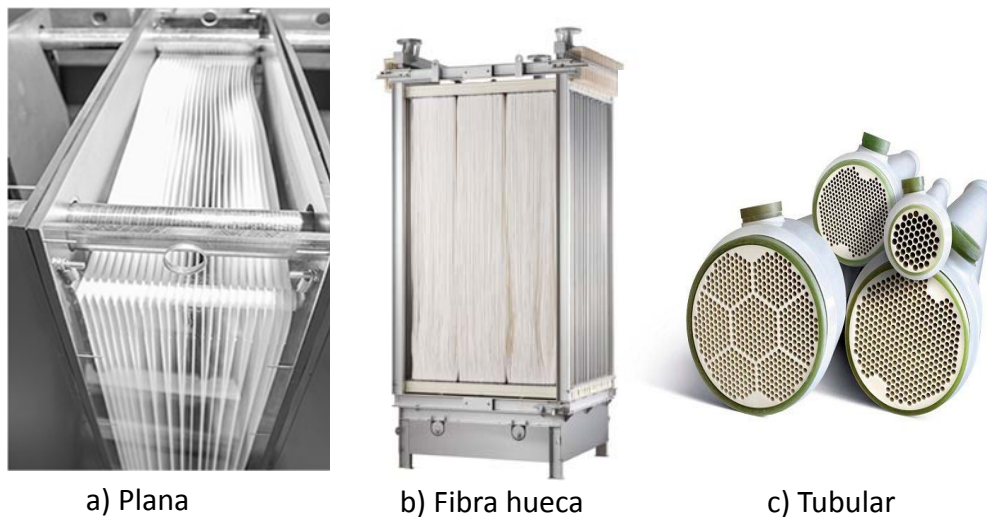


Figura I-8. Distintas configuraciones de membrana a) Plana, b) Fibra hueca y c) Tubular.

I.2.2. Parámetros del proceso MBR

Los parámetros más importantes para el diseño de un MBR son el flujo (J) y la presión transmembrana (PTM).

El flujo es el caudal que pasa a través de una unidad de área de la membrana. Es decir, el caudal de permeado (Q_p) dividido por la superficie de la membrana (A_m) con la que filtra ese volumen de líquido por unidad de tiempo (ver Ec. I-1).

$$J = \frac{Q_p}{A_m} \left(\frac{L}{m^2 \cdot h} \right) \quad \text{Ec. I-1}$$

El flujo crítico, es aquel para el que se produce un incremento de la PTM muy rápido, dejando de ser proporcional al flujo. Por lo tanto, es recomendable trabajar por debajo de este valor, que viene determinado por cada membrana y las condiciones de operación. Además, estar por debajo del flujo crítico ayuda al menor ensuciamiento de la membrana (Field et al., 1995) (Field and Pearce, 2011).

La presión transmembrana es la diferencia de presión existente entre los dos lados de la membrana, esto es, entre el permeado y la alimentación. Siendo p_a , la presión en la alimentación y p_p la presión del permeado (ver Ec. I-2).

$$PTM = \Delta P = p_a - p_p \text{ (bar)} \quad \text{Ec. I-2}$$

Los valores más comunes son un flujo de $25 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y una presión transmembrana de operación de 0,1 - 0,5 bar (Judd, 2011).

Existen otros parámetros también importantes como son la demanda específica de aireación en la zona de la membrana (SAD_m), el tiempo de residencia hidráulico (TRH), el tiempo de retención de los sólidos (TRS), los sólidos suspendidos totales en el licor de mezcla (SST) y la carga másica (F/M). Estos parámetros se detallarán en el sistema experimental (Capítulo III) con más detalle.

I.2.3. Configuraciones de MBR

En cuanto a la ubicación de la membrana, en general, se distinguen dos tipos principales de biorreactores de membrana en base a su configuración.

I.2.3.1. Biorreactores con membrana externa

En esta configuración de biorreactor, la membrana se encuentra fuera del biorreactor, el licor mezcla se recircula del biorreactor a la membrana como se puede ver en la Figura I-9. Fueron los primeros que se construyeron. Además también se utilizan grandes velocidades de filtrado tangencial para combatir el ensuciamiento de las membranas (Choi et al., 2005) (Morrow et al., 2018) y permiten alta PTM.

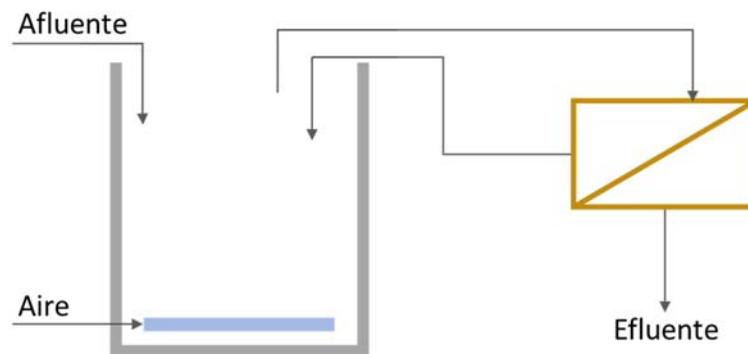


Figura I-9. Esquema de un biorreactor de membrana de configuración externa

I.2.3.2. Biorreactores con membrana integrada o sumergida

En los biorreactores con membrana integrada, esta se encuentra sumergida dentro del biorreactor con el fango activo (ver Figura I-10). La fuerza impulsora se realiza creando vacío en el lado del permeado. La limpieza de las membranas se realiza mediante periodos de relajación (interrupción de la permeación) y contralavado con agua depurada, y con periodos mucho más largos mediante limpiezas con soluciones químicas. Generalmente, en estas configuraciones se sitúa un difusor de aire en la parte inferior del biorreactor para suministrar el oxígeno necesario para la actividad biológica, para homogeneizar el tanque y para la limpieza de la propia membrana. Este tipo de biorreactores fueron un avance para crear un sistema más compacto, pero trabajan con presiones transmembrana menores y con un menor flujo de permeado (Cote and Thompson, 2000) (Artiga et al., 2005).

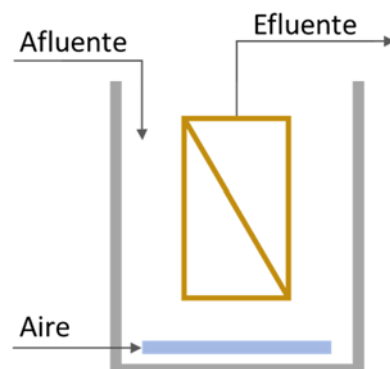


Figura I-10. Esquema de un biorreactor de membrana de configuración interna

Ambas configuraciones tienen sus ventajas e inconvenientes, como se puede ver en la Tabla I-2 (Judd, 2011).

Tabla I-2. Ventajas e inconvenientes entre las configuraciones de membrana interna y externa (Le-Clech et al., 2005)

Membrana interna	Membrana Externa
Costes de aireación altos	Costes de aireación bajos
Costes de bombeo bajos	Costes de bombeo altos
Menor frecuencia de limpieza	Mayor frecuencia limpieza de la membrana, pero más fácil realizarla
Coste de operaciones menores	Coste de operaciones elevados
Tratamientos a gran escala, aguas residuales urbanas	Tratamiento de aguas industriales

I.2.4. Evolución histórica de los MBR

Los primeros MBR comerciales, con sistemas aerobios, aparecieron en Norte América a finales de la década de los 70 del siglo pasado. En Japón y en el sur de África, los MBR aparecen en 1980 con procesos anaerobios y para tratamientos de aguas industriales. En Europa no se introdujeron los MBR hasta mediados de los 90 del siglo pasado (Stephenson et al., 2000). A continuación, se va a detallar como ha sido la evolución de los mismos.

En 1969 Smith *et al.*, sustituyeron el sedimentador secundario por un proceso de ultrafiltración dentro del proceso convencional de fangos activos (Smith et al., 1970). Un año más tarde, Hardt *et al.*, utilizaron un biorreactor aerobio de 10 litros para tratar un agua residual sintética, obteniendo eficacias de eliminación de materia orgánica del 98% (Hardt et al., 1970). En la década de los 60 del siglo XX, la compañía *Dorr-Oliver* puso en marcha lo que actualmente se conoce como un MBR de membrana externa, y lo llamó *Membrane Sewage Treatment (MST)* (Bemberis et al., 1971). Diez años más tarde, en la década de los 70, esta compañía realizó un acuerdo con *Sanki Engineering* entrando el sistema de los MBR en el mercado japonés. En esta década *Thetford Systems*, actualmente parte de *Zenon Enviroment*, lanzó un MBR con membrana externa para el tratamiento aerobio de aguas residuales, el proceso *Cycle-Let®*. En 1982 *Dorr-Oliver* puso en marcha un biorreactor anaeróbico de membrana para el tratamiento del efluente de una industria alimentaria. Al mismo tiempo, en Reino Unido desarrollaban dos sistemas MBR con microfiltración y ultrafiltración (Choate et al., 1982).

A finales de los 80, el gobierno japonés invirtió en el desarrollo de un sistema de tratamiento de aguas que fuese compacto y que generara una calidad del efluente tratado adecuado para el posterior uso del agua. Entonces, la compañía Kubota, desarrolló un

sistema de membranas planas que estaban inmersas dentro del biorreactor (Churchhouse and Wildgoose, 2000). Al final de 1996, Kubota tenía más de 60 plantas de MBR instaladas por todo Japón. La primera que Kubota instaló fuera de Japón fue a principios de los 90 y era una planta piloto en Reino Unido. Kubota es actualmente líder en el mercado de MBR en Japón.

Mientras, a principios de los 90, la compañía *Zenon* patentó *ZenoGem*® el primer biorreactor de membrana interna que se instaló por primera vez en Norte América (Tonelli and Behmann, 1996) (Tonelli and Canning, 1993). Más tarde, en 1993, implantó *ZeeWeed*®, su primer MBR de fibra hueca. A partir de aquí *Zenon* y *Kubota* comenzaron a desarrollar MBRs más eficientes, a implementar distintos ciclos de aireaciones y otros muchos desarrollos.

En España, el primer MBR se construyó en Lanzarote para reutilizar el agua depurada para riego agrícola, dados los problemas de salinidad existentes en las aguas residuales de la isla. Las dos siguientes se instalaron en La Bisbal d'Empordá (Gerona - 2003) y Riells i Viabrea (2004). Todas ellas tenían el objetivo de conseguir un efluente de alta calidad. Tras estos comienzos, en España también ha habido un incremento del número de plantas, así como de su capacidad. Se ha pasado de 13 instalaciones de menos de 5000 m³·d⁻¹ en el 2006, a más de 55 instalaciones en operación a finales del 2014, seis de ellas con capacidades superiores a 15000 m³·d⁻¹. En España, al igual que en el resto de Europa, las compañías mayoritarias son *Zenon* y *Kubota* aunque destacan también algunas como *Toray*, *Huber* y *Puron*. España es además el país donde más MBR se usan para el tratamiento de aguas residuales urbanas (Iglesias et al., 2017).

1.2.5. Ventajas e inconvenientes de los MBR

La tecnología de los biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas residuales ofrece una serie de ventajas frente al proceso convencional. Algunas de ellas se van a exponer a continuación:

- Al combinar el proceso biológico con la filtración con membranas, estos sistemas retienen de forma eficaz los sólidos suspendidos generando un efluente de mayor calidad (Xiao et al., 2019). Además, existen estudios recientes que demuestran la eliminación de sustancias prioritarias, contaminantes emergentes (etodolaco, ibuprofeno, disruptores endocrinos, etc.) (Gu et al., 2018) (WanLin et al., 2019) y contaminación microbiológica (virus y bacterias) (Cheng et al., 2018) (Gruchlik et al., 2018), por lo que es posible conseguir un agua tratada con una calidad superior a la de los procesos convencionales.

- Una gran ventaja operacional es que la tecnología MBR permite la separación completa entre el tiempo de retención hidráulico (TRH) y el tiempo de retención de

sólidos en suspensión (TRS), lo que permite un control óptimo de las reacciones biológicas y una mayor flexibilidad y fiabilidad de uso. El elemento clave de la tecnología MBR es su capacidad de absorber variaciones y fluctuaciones de la carga hidráulica y orgánica del sistema (Xu et al., 2015).

- Con la tecnología MBR se puede operar bajo unas concentraciones de SST realmente elevadas: entre 4 y 30 g SST/L (Lesjean et al., 2004). Trabajando a la máxima concentración de SST, la superficie de la planta se puede reducir en un 50% o más. Esto lleva a una reducción del espacio físico ocupado por las instalaciones al disponer de un equipo que elimina el decantador secundario y el tratamiento terciario en un mismo tanque para obtener una calidad de agua mayor (Lousada-Ferreira et al., 2010). También se ve disminuido el impacto visual con respecto a las EDAR convencionales. Además, en lugares donde la población sufre variaciones estacionales importantes (por ejemplo en poblaciones costeras durante el periodo estival), la posibilidad de incluir sistemas modulares (pequeños y compactos), que se adapten a las necesidades a lo largo del año, suponen una alterna muy interesante, ya que además son fáciles de instalar y necesitan menos espacio y menos coste (Barreto et al., 2017) (Hoinkis et al., 2012).

- La ausencia del decantador secundario que además de separar los sólidos del agua tratada, actúa como un selector natural de la población bacteriana, permite que se desarrollen bacterias de crecimiento lento como por ejemplo las bacterias nitrificantes y que persisten en el biorreactor incluso a tiempos de retención de sólidos cortos (Fan et al., 1996). Esto evita la aparición de espumas o del *bulking*, un problema de operación en las EDAR (Cicek et al., 2001).

- Al trabajar con TRS más altos, genera una menor producción de fango. Esto supone un ahorro en costes de la energía que se emplea para deshidratar los fangos producidos (Lee et al., 2003).

- Otra de las ventajas de tener altos TRS es que conlleva un mayor tiempo de residencia celular y eso hace más fácil eliminar la materia, que resulta muy difícil de eliminar en los sistemas convencionales, como es el caso del nitrógeno (Cicek, 2003) (McAdam and Judd, 2006).

Por otro lado, los MBR también muestran una serie de desventajas:

- Los costes asociados a la instalación, la sustitución de membranas y al proceso de tratamiento en sí, pueden resultar elevados. Concretamente, el bombeo a través de la membrana y la aireación, son los costes operacionales más relevantes (Fletcher et al., 2007).

- Se pueden acumular en el biorreactor compuestos inorgánicos no filtrables, como metales pesados, y a determinadas concentraciones pueden ser dañinos para la población bacteriana (Radjenović et al., 2014).

- El mayor problema de los MBR es el ensuciamiento de las membranas, que conlleva una disminución del flujo de permeado. Para solucionar esto se utilizan ciclos de limpieza que generan un aumento en los costes. Se lleva trabajando desde hace mucho tiempo en evitar el ensuciamiento, por esto, este tema se va a exponer de forma extensa y se van a destacar las nuevas estrategias para minimizarlo.

I.2.6. Ensuciamiento y estrategias

Se puede afirmar que el ensuciamiento es el principal inconveniente de la tecnología MBR, ya que cuando no está controlado, la demanda energética aumenta considerablemente. Por ello muchas de las publicaciones en los últimos años han tratado de entender cómo es la formación, cuáles son las causas y algunas posibles estrategias para mitigar este efecto.

El ensuciamiento en los sistemas MBR para tratamiento de aguas residuales hace referencia al proceso que tiene lugar durante la filtración, por el cual se retienen contaminantes que normalmente se acumulan en la superficie de la membrana, produciendo fenómenos como la disminución del caudal de permeado y el aumento de la presión transmembrana (Guo et al., 2012a).

I.2.6.1. Tipos de ensuciamiento

Se han descrito distintos modelos de ensuciamiento a lo largo del tiempo. Como se puede ver en la Figura I-11, existe en el a) un bloqueo total de los poros por alguna partícula que impide el paso del fluido. En el b) lo que se produce es un estrechamiento del poro disminuyendo el flujo de permeado por la adherencia de partículas en las paredes. Cuando el bloqueo no es total como es el caso c) se le llama bloqueo intermedio y cuando una suspensión se deposita sobre toda la superficie de la membrana, bloqueando todos los poros, produciendo la construcción de una torta de ensuciamiento (Figura I-11.d) (Shafiquzzaman et al., 2018).

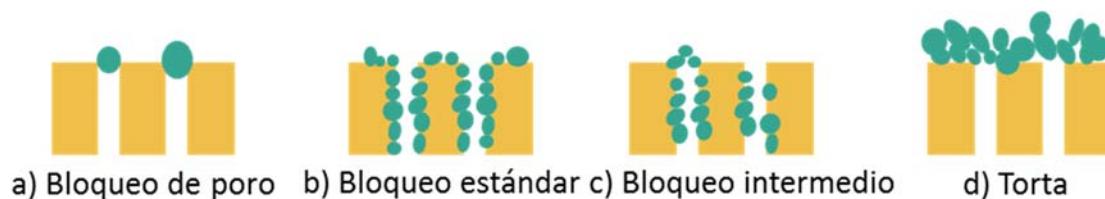


Figura I-11. Distintos modelos de ensuciamiento en membranas

El ensuciamiento tiene lugar por diferentes mecanismos fisicoquímicos o biológicos, que se relacionan entre sí, aumentando la deposición no uniforme de materiales sobre la superficie de la membrana debido a la interacción del licor mezcla con el material de fabricación. La interacción es difícil de definir, debido a que el licor mezcla es una combinación compleja y cambiante de especies orgánicas, sustrato parcialmente degradado, células y microorganismos, además de sólidos inertes y sustancias inorgánicas (Yamato et al., 2006).

La clasificación de distintos tipos de ensuciamiento se puede llevar a cabo atendiendo a la fuerza de atracción que exista entre el material y la membrana, o al método usado para recuperar la permeabilidad de esta. Atendiendo a esta clasificación se define:

Ensuciamiento reversible: atracción leve de materiales sobre la superficie de la membrana, los cuales pueden ser eliminados mediante limpiezas físicas (etapas de relajación o contralavado). En general, este ensuciamiento se produce por la construcción de una torta.

Ensuciamiento irreversible: es aquel que no puede ser eliminado de la superficie de la membrana mediante limpiezas físicas. Su formación se debe a una relación fuerte entre el ensuciamiento y la membrana, que tradicionalmente se asocia al bloqueo de poros o a la formación de una torta. Este se elimina con limpiezas químicas.

Ensuciamiento irrecuperable: resistencia que persiste en la membrana aun habiendo realizado limpiezas químicas. Por tanto, se trata de un ensuciamiento permanente de la membrana, que además determina la vida útil de la misma.

I.2.6.2. Mecanismo de formación del ensuciamiento a lo largo del tiempo

En la Figura I-12 se observa la evolución cualitativa de la PTM con el tiempo y cómo se forma la capa de ensuciamiento sobre la superficie de la membrana. Esta torta está formada por productos solubles microbianos (SMP del término en inglés *Soluble Microbial Products*), sustancias poliméricas extracelulares (EPS del término en inglés *Extracellular Polymeric Substances*), células vivas, células muertas y otras sustancias. En la primera etapa los SMP juegan un papel importante en el ensuciamiento inicial (Zhou et al., 2015). Durante la operación del MBR, la composición del licor mezcla cambia a lo largo del tiempo por la liberación de biopolímeros de las células muertas o de las células vivas. Las EPS se van depositando a lo largo del tiempo originando un aumento en la PTM y un ensuciamiento mucho mayor. Conforme se va acumulando materia en la torta, la falta de oxígeno hace que parte de las células mueran, favoreciendo la acumulación de más EPS. La ratio de células vivas/muertas disminuye con la profundidad de la torta conforme se

acerca a la superficie de la membrana (Lee et al., 2009). Dentro de las EPS y las SMP existen de dos tipos según de la fuente de la que provengan. Pueden ser carbohidratos o proteínas. Existen estudios que indican que los carbohidratos tienen tasas de biodegradación mucho más bajas que las proteínas, lo que conduce a una mayor acumulación en el MBR y en la torta (Meng et al., 2009b).

En otras palabras, el ensuciamiento de la membrana se puede definir como la deposición y acumulación indeseable de microorganismos, coloides, solutos y restos celulares dentro y sobre la superficie de la membrana. El comportamiento del ensuciamiento en los MBR es un fenómeno complicado, dada la naturaleza compleja del lodo activado. En general como se muestra en la Figura I-12, se proponen 3 etapas claramente diferenciadas (Cho and Fane, 2002) (Zhang et al., 2006):

Etapa 1: un aumento rápido inicial de PTM a corto plazo

Etapa 2: un aumento lento de PTM a largo plazo

Etapa 3: un fuerte aumento en la PTM, también conocido como salto PTM. Este salto muchos autores lo referencian a trabajar por encima del flujo crítico (Cho and Fane, 2002); otros, al cambio de la estructura de la capa de ensuciamiento debido a la alta concentración de células muertas (Zhang et al., 2006), y en otros casos a la acumulación de EPS (Hwang et al., 2008) o condiciones de operación. De las investigaciones se puede concluir que las interacciones entre el salto de la PTM y todos los parámetros de operación son muy complejas y que el salto de la PTM ocurre inevitablemente durante la operación a largo plazo de los MBR.

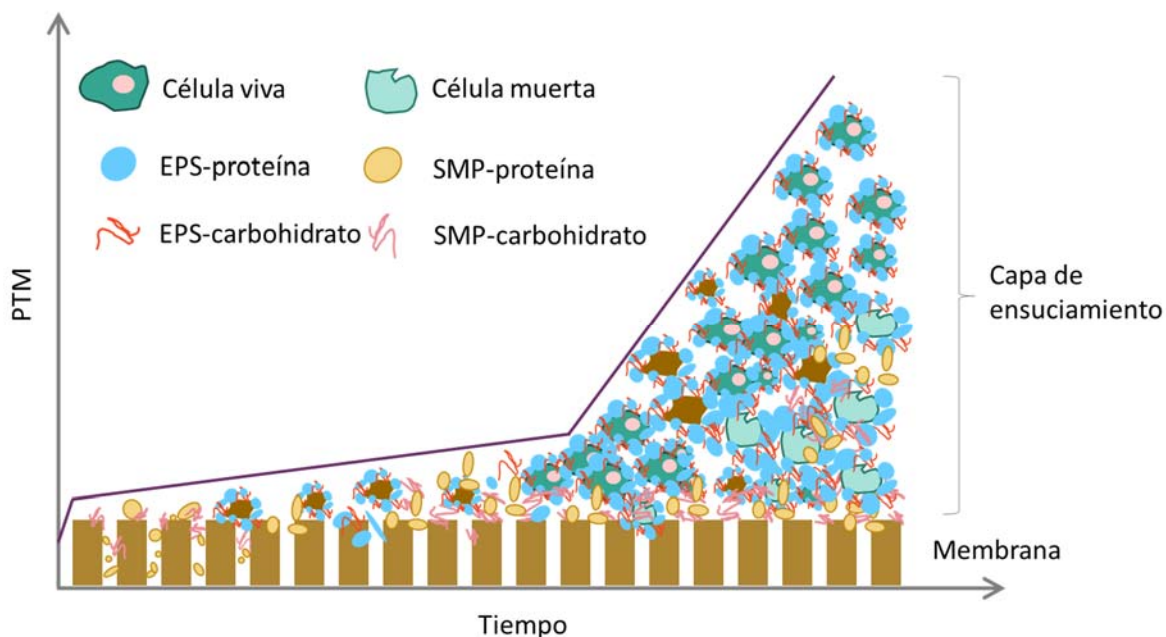


Figura I-12. Evolución de la torta de ensuciamiento con el tiempo

I.2.6.3. Causas del ensuciamiento

El ensuciamiento depende tanto de las características de la membrana, como del lodo activado y de las condiciones de operación (ver Figura I-13). Que esté relacionado con tantos parámetros es lo que hace que sea muy complicado entender y encontrar un modelo matemático que se pueda optimizar. Además, muchas veces, modificar una condición de operación conlleva un cambio en el licor mezcla.

En cuanto a las propiedades de la membrana, interesa que la superficie sea hidrofílica para que los microorganismos tengan menor adherencia a esta (In Soung Chang et al., 2001). Generalmente las membranas cerámicas son hidrofílicas y las poliméricas hidrofóbicas (Hofs et al., 2011). El ensuciamiento también se ve afectado por la rugosidad de la membrana, siendo mayor cuanto más rugosa sea la membrana (Vrijenhoek et al., 2000). De igual manera, cuanto mayor es el tamaño de poro existen más posibilidades de bloqueo de poro (Jin et al., 2010). Chang *et al* observó membranas con un tamaño de 5 μm tienen un flujo de permeado mayor que las membranas con diámetros de poro medio inferiores; pero sin embargo tiene mayor tendencia al ensuciamiento interno. También se muestra que membranas de 1,5 μm tienen más tendencia a la formación de biocapa y requieren un régimen de limpieza más severo. En este estudio se compara además con membranas de tamaño de poro inferiores a 1 μm y lo que se puede observar es que a menor tamaño de poro, la resistencia al ensuciamiento interno o bloqueo de los poros es menor, pero tienen mayor resistencia a la formación de biocapa (I.S. Chang et al., 2001).

Las características del lodo activado influyen en el ensuciamiento de la membrana, sobre todo por la formación de EPS y SMP (Wang et al., 2009). Algunos estudios encuentran un aumento del ensuciamiento cuanto mayor son los SST (Trussell et al., 2007) (Meng et al., 2009a) (Yigit et al., 2008). Sin embargo, otros estudios no encuentran una relación clara entre el ensuciamiento y la concentración de SST, pero un aumento por encima de 20 g/L genera un aumento en la viscosidad, que acelera el ensuciamiento de la membrana (Zuriaga Agusti, 2017) (Gkotsis and Zouboulis, 2019). La disminución del tamaño de flóculo y del pH resulta en una mayor tasa de ensuciamiento (Shen et al., 2015). Además, la salinidad que pueda tener el agua residual de entrada también afecta al ensuciamiento de la membrana (Alventosa-Delara et al., 2014).

En cuanto a las condiciones operacionales, el ensuciamiento disminuye si se trabaja con una filtración de flujo cruzado. También trabajar con aireaciones elevadas, disminuye el ensuciamiento por el roce de las burbujas y el movimiento del fluido (Ji and Zhou, 2006). Por otro lado, trabajar con TRS altos, reduce las EPS y el ensuciamiento de la membrana; pero si son extremadamente altos, aumenta el ensuciamiento por la acumulación de SST en el licor mezcla y el incremento de la viscosidad (Ahmed et al., 2007). La disminución

del TRH conlleva un aumento en el ensuciamiento de la membrana por lo que se prefiere trabajar a TRH altos (Yigit et al., 2008) (Guo et al., 2012b).



Figura I-13. Esquema de las distintas causas del ensuciamiento en los MBR

I.2.6.4. Estrategias para minimizar el ensuciamiento

Hasta ahora, una de las tácticas más comunes para reducir el ensuciamiento ha sido el uso de contralavado, es decir, introducir un flujo en sentido contrario al permeado. Otra opción consiste en el uso de periodos de relajación (no succión de permeado) para mitigar el ensuciamiento. Esto crea los ciclos de operación de permeación – relajación – contralavado, también llamados “de limpieza física” de la membrana. Por una parte, el contralavado aumenta los costes energéticos, y por otra, tener periodos en los que no se depura agua, es también una pérdida de productividad. Por todo ello se tiene que llegar a un compromiso entre los la duración de dichos ciclos (Ye et al., 2011) (Wu et al., 2008) (De Souza and Basu, 2013).

La aireación es otra de las estrategias que se usan para disminuir el ensuciamiento de la membrana. La principal función del aire, y más concretamente del oxígeno en cualquier proceso biológico, es la de hacer posible la actividad microbiana. En los sistemas MBR, sin embargo, tienen una importante función adicional. La existencia de vida

microbiana en el interior del reactor limita el uso de agitadores, por lo que la función de crear turbulencias para evitar el ensuciamiento recae principalmente sobre el burbujeo de aire. Se ha observado que cualquier reducción del flujo de aire conlleva un efecto negativo sobre la PTM del sistema. Este aumento de la PTM es consecuencia de un aumento en el ensuciamiento de la membrana (Braak et al., 2011). El problema es que en torno a la mitad de los costes energéticos de un MBR provienen del suministro de aire (Sun et al., 2016). Además, las membranas planas requieren de una mayor aireación que las de fibras huecas (Krzeminski et al., 2012). Por todo esto se trabaja en buscar un óptimo de aireación que permita mitigar el ensuciamiento, pero sin incrementar demasiado los costes. Las aireaciones intermitentes o cíclicas han demostrado reducir los costes energéticos y mitigar el ensuciamiento (Braak et al., 2011) (Buer and Cumin, 2010). También se ha propuesto trabajar con una aireación automatizada sobre un valor concreto de oxígeno ($1,2 - 0,8 \text{ mg O}_2/\text{L}$) mostrando reducciones del 7% en el consumo de aire (Gabarrón et al., 2015).

Otra de las soluciones frecuentemente adoptadas es la limpieza química periódica de las membranas. Se utiliza normalmente ácido cítrico, hipoclorito sódico, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico o compuestos similares (Li and Elimelech, 2004). Las limpiezas suelen ser semanales o cada dos semanas. La cantidad que se utiliza es muy baja si se realiza con la membrana dentro del tanque, para no dañar a los microorganismos. Aun así, esta limpieza aumenta los costes y reduce tiempos de operación mientras se está realizando (Wang et al., 2014). Aunque es una técnica eficaz, algunos investigadores aseguran que según qué limpieza química se realice y según el material de la membrana, esta puede ser dañada o se pueden modificar sus propiedades (Han et al., 2016).

En la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas para mitigar el ensuciamiento. La limpieza mecánica es una de ellas, utilizando soportes de biopelícula que se encarguen de retener parte del ensuciamiento (Jin et al., 2013), o mediante el uso de membranas rotatorias (Ruigómez et al., 2016). El fin de estas limpiezas es controlar el ensuciamiento de la membrana ejerciendo un esfuerzo cortante en la superficie de la misma o procurar que el ensuciamiento crezca en otras partes, lejos de la membrana (Jiang et al., 2012).

También se ha utilizado la propiedad que tienen las ondas de ultrasonidos de liberar las partículas adheridas a un sólido. Esta tecnología ha demostrado ser eficaz, pero incrementa los costes y el consumo de energía (Chen et al., 2006) (Xu et al., 2013).

La integración de procesos electroquímicos (electrocoagulación, electroforesis) con la tecnología MBR, ofrece ventajas muy prometedoras. La electrocoagulación es una tecnología que se lleva empleando desde hace muchos años en el campo del tratamiento

de aguas residuales industriales. El proceso se lleva a cabo mediante la generación *in situ* de coagulantes, al aplicar una corriente eléctrica que provoca la oxidación electrolítica de un material anódico (normalmente aluminio o hierro) (Meng et al., 2017). De esta manera se reduce la adhesión de sustancias en la superficie de la membrana y se mejora la eficiencia de eliminación de diversos contaminantes (Keerthi et al., 2013) (Liu et al., 2012). Las pilas de combustible microbianas son sistemas bioelectroquímicos capaces de digerir un amplio rango de sustancias orgánicas, incluyendo distintos tipos de aguas residuales, y generar energía eléctrica en ese proceso de digestión (Santoro et al., 2017).

Los métodos biológicos son nuevas oportunidades para mitigar el ensuciamiento. En particular el *quorum sensing* (QS) y *quorum quenching* (QQ). El QS es un mecanismo de comunicación que ciertas bacterias utilizan para medir la densidad poblacional y controlar su comportamiento en respuesta a las variaciones en el número de células y es fundamental en la formación de biopelículas. El QQ consigue la inhibición de las interacciones entre las diferentes poblaciones de la biopelícula. Es un proceso complejo porque hay que identificar los microorganismos y determinar las enzimas que inhiben el QS. Existen estudios donde ya se han encontrado determinadas enzimas que son capaces de mitigar el ensuciamiento evitando el QS (Liu et al., 2019) (Yeon et al., 2009) (Yang et al., 2005).

La superficie de las membranas juega un papel clave en el ensuciamiento; por eso muchas de las estrategias se basan en modificarla para mitigar el depósito de la biopelícula. Para ello se han utilizado nanomateriales como nanopartículas (NPs) de plata o de TiO₂ y de ZnO. También nanotubos de carbono (Yang et al., 2018), fullerenos (Chae et al., 2009) y óxidos de grafeno (Zhao et al., 2014). Como se puede ver en la Figura I-14, existen tres principales técnicas por las cuales se reduce el ensuciamiento. La función antimicrobiana consiste en emplear agentes bactericidas y depositarlos en la superficie de la membrana para evitar el desarrollo de la biopelícula. Se debe tener en cuenta que las concentraciones alcanzadas no pueden ser tóxicas porque esto produciría la muerte de los microorganismos. Se trata de alcanzar concentraciones bajas en el líquido mediante la liberación prolongada del metal por los compuestos depositados en la superficie de la membrana (Li et al., 2013) (Mauter et al., 2011). Ya se han empleado membranas con NPs de Ag y se ha demostrado una reducción del ensuciamiento: Zodrow *et al.* observaron que membranas de polisulfona con NPs de Ag inhibían la deposición de *E.coli* sobre la superficie de la membrana y la formación de la biopelícula disminuyó un 94% (Zodrow et al., 2009). El óxido de zinc (ZnO) se considera uno de los materiales semiconductores multifuncionales más importantes, especialmente para aplicaciones en fotocátalisis y capacidad antibacteriana, debido a sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas. Su principal uso en los MBR ha sido en fotocátalisis, donde se han

observado reducciones en el ensuciamiento (Lakshmi Prasanna and Vijayaraghavan, 2015). El uso de estos nanomateriales aumenta también la hidrofiliidad de la superficie de la membrana y tiene propiedades bactericidas (Balta et al., 2012) (Zhao et al., 2015). Las NPs de TiO_2 también han atraído gran atención para el tratamiento de aguas y aguas residuales debido a sus propiedades de oxidación fotocatalítica. Los radicales hidroxilos y los radicales reactivos generados por el TiO_2 bajo la luz ultravioleta pueden descomponer contaminantes orgánicos y tóxicos e inactivar microorganismos, bacterias y virus presentes en el agua (Leong et al., 2014). *Moghadam et al.* mostraron que no se requirió limpieza de la membrana con NPs de TiO_2 durante 20 días de operación, mientras que la membrana sin NPs se limpió 3 veces durante el mismo período de tiempo (Moghadam et al., 2015). Además, *Bae y Tak* también observaron las propiedades hidrofílicas que presentaban estos nanomateriales (Bae and Tak, 2005).

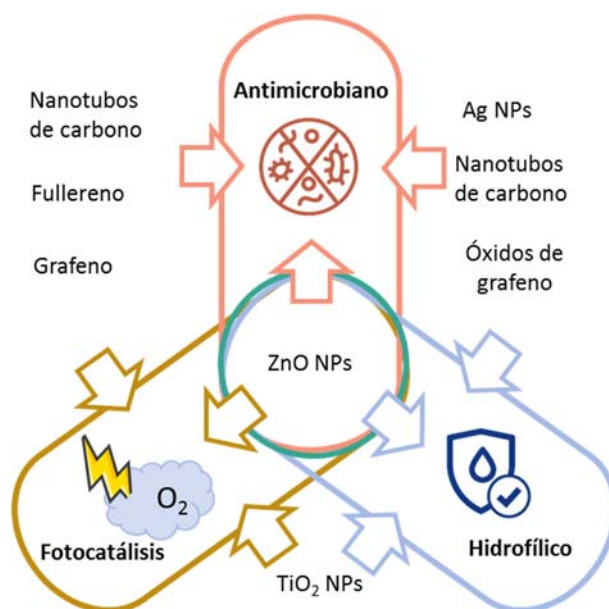


Figura I-14. Nanomateriales para mitigar el ensuciamiento en la superficie de la membrana

I.3. Objetivos

Esta tesis doctoral se ha desarrollado en el marco del proyecto REBIABLE (Biorreactores de membrana sostenibles y competitivos para tratamientos de aguas residuales), cuyo objetivo es la puesta a punto, implementación y comercialización de un reactor biológico de membranas cerámico, competitivo para el tratamiento de aguas residuales urbanas, mediante la reducción de los costes iniciales asociados a las membranas. El proyecto comenzó en noviembre de 2015 y finalizó en julio de 2019. Para ello, se emplearon membranas cerámicas de bajo coste, fabricadas mayoritariamente con residuos industriales y agroindustriales por el ITC (*Instituto de Tecnología Cerámica* - Castellón, España-).

Los objetivos de esta tesis doctoral son el montaje y puesta a punto de una planta de biorreactor de membrana para tratamientos de aguas residuales urbanas. Como paso previo, se caracterizó el tamaño de poro de las membranas y la permeación al agua mediante la técnica del punto de burbuja. A su vez, se ensayaron dichas membranas en un reactor MBR y se determinó la que mejores resultados ofrecía, así como las diferencias entre ellas. También se modificó la superficie de la membrana para conseguir que tuvieran propiedades antiensuciamiento y así reducir ese problema. En cuanto a la operación en el MBR, se determinó la influencia de los principales parámetros de operación (TRH, SST, caudal de aireación, K_La y efecto del espaciado entre las membranas por mencionar los más relevantes). El último objetivo consistió en comprobar la eficacia de retención por las membranas, de bacterias como *E.coli* y los quistes y ooquistes de algunos parásitos como la *Giardia* y el *Cryptosporidium*.

Capítulo II. Caracterización de membranas

Contenido del capítulo

II.1. Introducción.....	31
II.2. Técnicas de caracterización empleadas	33
II.2.1. Método del punto de burbuja	33
II.2.2. Permeación de agua de la membrana	35
II.3. Estudio de parámetros en membranas circulares macizas cerámicas.....	35
II.3.1. Membranas fabricadas con materias primas comerciales.....	35
II.3.2. Membranas fabricadas a partir de residuos	36
II.3.2.1. Membranas fabricadas con residuos de la industria cerámica	36
II.3.2.2. Estudio de diferentes residuos como generadores de poro	37
II.3.2.3. Influencia del contenido de residuo, tiempo y temperatura de cocción.....	39
II.3.3. Desarrollo de capas selectivas sobre membranas a partir de materias primas	41
II.3.3.1. Efecto del contenido en arcilla y la composición para las capas selectivas	41
II.3.3.2. Ensayo de variables para la capa selectiva MA3	42
II.4. Membranas acanaladas fabricadas para su uso en el MBR	44
II.4.1. Membranas acanaladas fabricados a partir de materias primas.....	44
II.4.2. Membranas acanaladas fabricadas a partir de residuos	45
II.4.2.1. Membranas fabricadas con cáscara de almendra como residuo principal	46
II.4.2.1.1. Efecto de la temperatura de sinterización del soporte	48
II.4.2.1.2. Efecto del contenido en arcilla de la capa selectiva	48
II.4.2.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación de la capa selectiva ...	50
II.4.2.1.4. Efecto de la corrección de los defectos de extrusión	51
II.4.2.1.5. Efecto del tiempo de inmersión de la capa selectiva	52
II.4.2.1.6. Capas selectivas de TiO ₂ vs capas de arcilla.....	53
II.4.3. Comparación de membranas fabricadas a partir de almidón vs cáscara de almendra.....	55

II.1. Introducción

En este capítulo se van a exponer las distintas membranas que han sido sintetizadas, así como los resultados de caracterización (permeación, diámetro medio de poro y punto de burbuja). En cuanto a la composición de estas, se ha realizado un estudio con distintas materias primas, incluyendo como tales algunos materiales que son residuos de otros procesos. También se ha llevado a cabo un estudio de variables como son el tiempo y la temperatura de cocción. Además de soportes, se sintetizaron capas selectivas. De estas también se realizaron modificaciones en composición, tiempos de inmersión, método de aplicación, aditivos, número de capas y temperatura de cocción, hasta que se consiguió obtener el soporte y la capa selectiva que ofrecía una alta permeación y una distribución de tamaño de poro suficientemente pequeña y homogénea.

Las membranas han sido suministradas por el *Instituto de Tecnología Cerámica* (ITC) de Castellón de la Plana. Son cerámicas y se han realizado siguiendo el proceso de fabricación de baldosas cerámicas por extrusión como se puede ver en la Figura II-1.

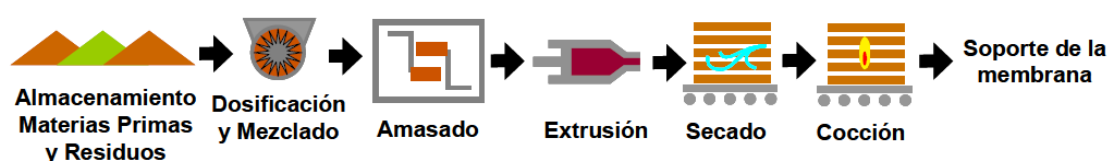


Figura II-1. Esquema del proceso de fabricación de los soportes cerámicos

Hay que diferenciar dos tipos de membrana según la estructura y forma de esta. Para el ensayo de variables se han utilizado membranas circulares macizas (5 cm de diámetro y 0,7 cm de espesor). Vistos los resultados de su caracterización, se seleccionaron aquellas que ofrecían mejores propiedades, fabricando membranas rectangulares acanaladas (20 cm x 8 cm x 0,7 cm). Estas son las que posteriormente se ensayaron en el reactor biológico de membrana (ver Figura II-2).



Figura II-2. Membranas acanaladas rectangulares y circulares macizas

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo del proyecto en que se enmarca esta tesis doctoral es la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste. Para poder tener una composición de referencia y poder comprobar si los residuos proporcionan propiedades comparables o mejores, se sintetizaron en un primer momento membranas con materias primas comerciales empleando almidón y CaCO_3 como generadores de poros. Una vez optimizado este proceso se empezaron a sustituir algunos de los materiales por residuos.

Todos los soportes, así como las capas selectivas, utilizan arcilla como componente mayoritario. La Figura II-3 muestra un esquema del ensayo de variables que se realizó en las membranas circulares, y cuáles de estas se fabricaban en formato acanalado y los parámetros que se fueron modificando hasta la obtención de una membrana adecuada para su uso en el MBR.

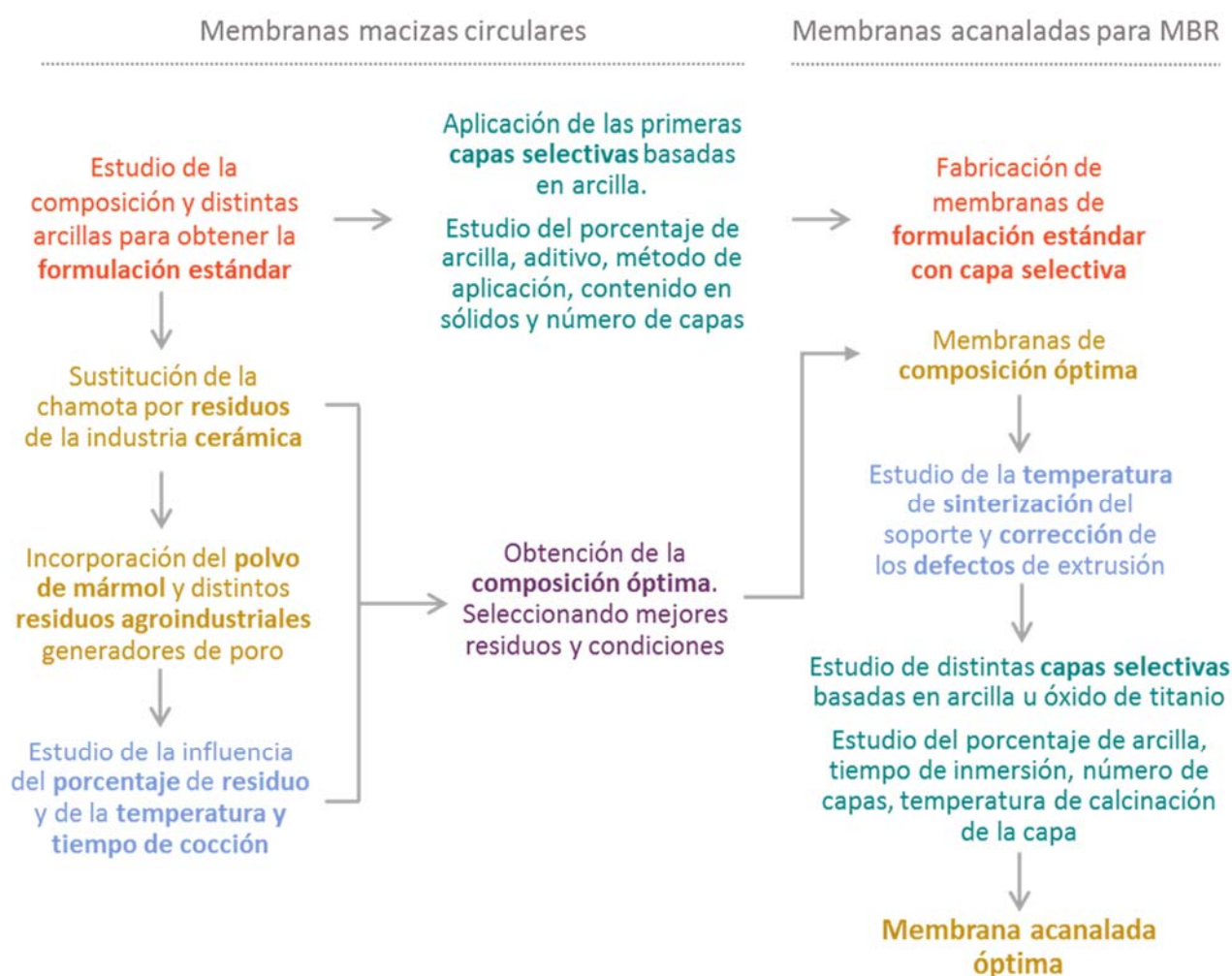


Figura II-3. Esquema de obtención de la membrana óptima para su uso en MBR

II.2. Técnicas de caracterización empleadas

II.2.1. Método del punto de burbuja

En los procesos de separación por membranas, su comportamiento está relacionado con el tamaño de los poros y su distribución. Para medir el tamaño de poro se ha utilizado el método de punto de burbuja (Shigidi, 2014). Este permite la caracterización de los poros que intervienen en la permeación y sirve para poros superiores a 50 nm. Consiste en llenarlos con un líquido que moje la membrana y medir la presión de aire necesaria para desplazar el líquido del interior de los mismos.

Experimentalmente se ha utilizado la instalación que se describe esquemáticamente en la Figura II-4 que consiste en un medidor-controlador de flujo (FC) (*Alicat Scientific*, 0 – 20 L/min)² y un manómetro (PI) (*Nuova Fima*).

Para medir la permeación en seco, es decir, la permeación de aire, se introducen distintos caudales y para cada uno de estos se obtiene el valor de la diferencia de presión. Al representar dichos valores se obtiene la permeación, es decir, el flujo por unidad de diferencia de presión, como la pendiente de la recta. Después se repite este mismo proceso, pero con los poros de la membrana llenos de un líquido. En el caso de las membranas circulares, el líquido se coloca sobre la membrana y el flujo de aire se introduce en sentido ascendente. En el caso de las membranas acanaladas, se sumerge la membrana en el líquido y el aire se introduce por los canales de la misma, permeando hacia el exterior por las dos caras.

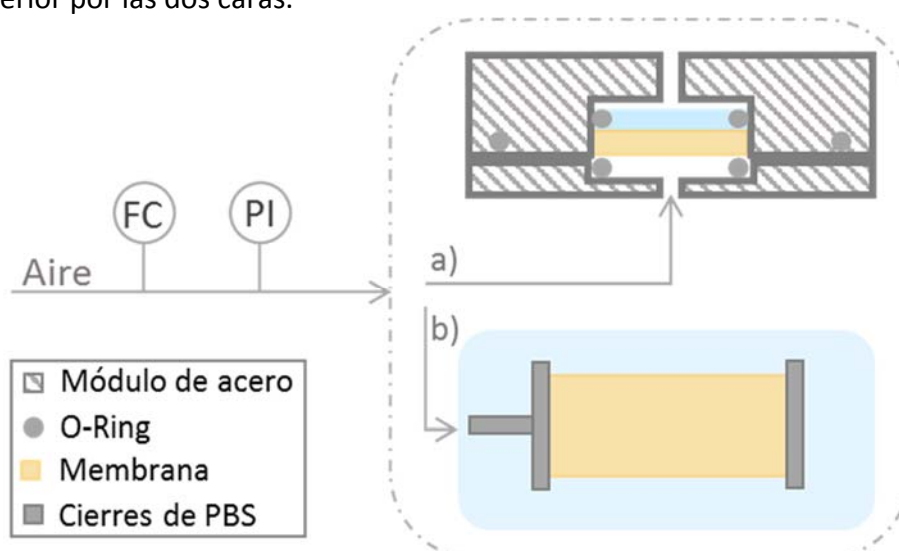


Figura II-4. Esquema de la planta experimental de caracterización de membranas

² En toda la memoria los caudales de gas están expresados en condiciones STP (0°C y 1 atm).

Como se puede observar, las membranas circulares macizas van alojadas en un módulo de acero que se sella con juntas tóricas de Viton®. El flujo pasa transversalmente a la membrana, atravesándolo de abajo a arriba. En el caso de las membranas acanaladas, estas están cerradas en los extremos con unas tapas de polibutadieno estireno (PBS) y selladas con junta de silicona.

El diámetro medio de poro es el que se calcula determinando el punto medio de corte de la representación de la línea del 50% de flujo de aire que pasa por la membrana seca con la curva de la membrana húmeda (Figura II-5). Se han utilizado dos líquidos distintos: agua e isopropanol. Este último se ha utilizado para membranas de tamaño de poro más pequeño, ya que su tensión superficial es 3 veces menor que la del agua y para un mismo flujo se obtiene una presión menor. A su vez, con los datos de presión y caudal de aire se obtiene la permeación al aire de la membrana.

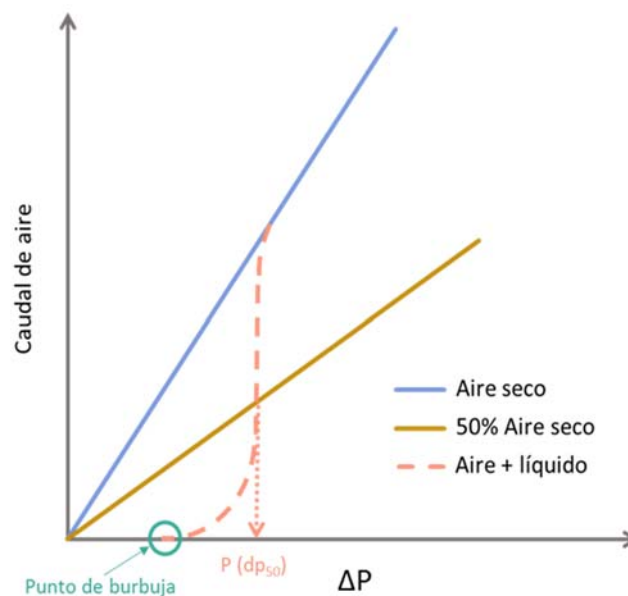


Figura II-5. Representación caudal de aire vs presión (punto de burbuja)

La mínima presión a la que se observa paso de aire a través de la membrana corresponde al poro de mayor tamaño, también conocido como el punto de burbuja. La relación matemática entre la presión y el tamaño de poro viene determinada por la ecuación de Washburn (ver Ec. II-1) (Washburn, 1921):

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos \varphi}{d_p} \quad \text{Ec. II-1}$$

Donde ΔP es la presión aplicada (Pa), d_p el diámetro de poro (m), φ el ángulo de contacto entre el fluido y las paredes del poro (se suponen poros cilíndricos y ángulo de contacto 0°) y γ la tensión superficial del líquido (N/m).

II.2.2. Permeación de agua de la membrana

Para medir la permeación al agua de la membrana se ha utilizado una instalación con una bomba peristáltica (*DINKO Instruments D-25VT*) y un manómetro digital (*SMC ISE80-F02-N* 0,1-1,0 MPa) (ver Figura II-6). El procedimiento se basa en aumentar progresivamente la succión de la bomba, obteniéndose así distintas presiones y distintos flujos. De la pendiente de la representación del flujo frente a la presión se obtiene permeación de la membrana. Hay que tener en cuenta que los valores de permeación obtenidos para membranas circulares y acanaladas no son comparables, ya que, en estas últimas, el fluido permea desde los canales internos hacia los dos laterales de la membrana, mientras que en las otras atraviesa todo el espesor de la membrana perpendicularmente.



Figura II-6. Instalación para medir la permeación al agua de las membranas

II.3. Estudio de parámetros en membranas circulares macizas cerámicas

II.3.1. Membranas fabricadas con materias primas comerciales

En primer lugar, se fabricaron membranas cerámicas a partir de las materias primas habitualmente utilizadas por la empresa NATUCER, hasta obtener un soporte filtrante conformado por extrusión sin defectos, y con las propiedades funcionales adecuadas para su uso como membrana en un reactor MBR.

Para las dos primeras composiciones MA1 y MA2, se utilizó una arcilla más plástica como es la AR-40 (Ver Tabla II-1). El resultado son permeaciones altas pero con diámetros de punto de burbuja elevados. Si se comparan entre ambas, aumentar el porcentaje de almidón, disminuyendo así el contenido de carbonato cálcico, incrementa el tamaño de los poros y por ende la permeación. Es decir, el almidón de patata tiene un poder mayor como generador de poros que el carbonato cálcico. No obstante, más adelante se verá cuál es la composición idónea, puesto que interesa una permeación adecuada pero no a costa de tamaños de poros muy grandes. Además estas dos composiciones (MA1 y MA2) presentaban defectos superficiales en forma de grietas.

Caracterización de membranas

Para evitar estas formaciones, se cambió a la arcilla UA50/2, creando la composición MA3. Para ver el efecto de las arcillas, se pueden comparar la MA2 y MA3. La membrana fabricada con arcilla AR-40 presenta valores de permeación más elevados, pero la MA3 tiene menor diámetro de poro y menor tamaño de punto de burbuja, además se obtuvo una mejora del comportamiento de extrusión y desaparecieron los defectos.

Tabla II-1. Membranas fabricadas a partir de materias primas. Composición y caracterización

	Membrana*	MA1	MA2	MA3
Composición (%)	Arcilla AR-40	40	40	-
	Arcilla UA50/2 (200 μm)	-	-	40
	Chamota comercial	20	20	20
	CaCO_3	20	15	15
	Almidón de patata	20	25	25
Caracterización	Permeación ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	1730	3472	1723
	dp_{50} (μm)	3,1	4,2	3,1
	$\text{d}_{\text{burbuja}}$ (μm)	12,3	24,4	9,2

*Estas membranas han sido cocidas durante 6 min y a 1100°C

II.3.2. Membranas fabricadas a partir de residuos

II.3.2.1. Membranas fabricadas con residuos de la industria cerámica

Una vez obtenida la formulación estándar, se empezó sustituyendo las chamotas comerciales utilizadas habitualmente en el sector cerámico. Para ello, se desarrollaron composiciones en las que se sustituyó esta por cada uno de los residuos propuestos como alternativas a la misma: tiestos cocidos molturados, residuo de gres porcelánico y recuperados de refractarios.

Si se toma como referencia la MA3, que usa la chamota comercial, se observa (ver Tabla 1) que tiene un diámetro medio de poro de 3,1 μm y una permeación aceptable para trabajar en un MBR.

Como se puede ver en la Tabla II-2, al sustituir esta chamota por residuos de refractario (MA_RR), se obtienen valores altos de permeación a costa de un tamaño medio de poro elevado, así como un tamaño de punto de burbuja de casi 30 μm , que indica defectos en la membrana. Algo similar ocurre con la MA_RGP con gres porcelánico, que presenta un tamaño de poro desde 14,6 a 3,2 μm . Esto puede deberse a la forma que tengan las partículas, que generen defectos y una distribución de poros poco homogénea.

Sin embargo, el tiesto cocido molturado (MA_TCM) y el tiesto del ITC (MA_TM), dan una permeación un poco más baja que la chamota comercial, pero dentro de lo aceptable y un tamaño de poro adecuado. Por ello, para las futuras membranas se utilizaron ambos tiestos, en función de su disponibilidad.

Tabla II-2. Membranas fabricadas con distintas chamotas. Composición y caracterización

	Membrana*	MA3	MA_RR	MA_RGP	MA_TCM	MA_TM
Composición (%)	Arcilla UA50/2 (200 μm)	40	40	40	40	45
	Chamota comercial	20	-	-	-	-
	Recuperados de refractario (RR)	-	20	-	-	-
	Residuo gres porcelánico (RGP)	-	-	20	-	-
	Tiesto cocido molturado (<0,5mm) (TCM)	-	-	-	20	-
	Tiesto cocido ITC (TM)					20
	CaCO ₃	15	15	15	15	15
Caracterización	Almidón de patata	20	25	25	25	25
	Permeación (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1723	1894	1243	1314	1369
	dp ₅₀ (μm)	3,1	7,5	3,2	3,0	3,1
	dburbuja (μm)	9,2	29,8	14,6	8,2	7,3

*Estas membranas han sido cocidas durante 6 min y a 1100°C

II.3.2.2. Estudio de diferentes residuos como generadores de poro

Desde el ITC se realizó un estudio sobre los residuos se podían introducir en las membranas para sustituir el CaCO₃ y el almidón. Se formularon composiciones sustituyendo el carbonato cálcico por polvo de mármol, la chamota por tiesto molturado y el almidón por cada uno de los residuos agroindustriales. La Tabla II-3, muestra qué residuos se han utilizado para sustituir cada una de las materias primas, así como la procedencia de los mismos.

Tabla II-3. Residuos utilizados y procedencia

Materia prima	RESIDUO	Procedencia
CaCO ₃	Polvo de mármol	Residuo del corte y mecanizado del mármol
	Cáscara de almendra (CA)	Residuo obtenido en la separación del fruto y la cáscara
Almidón	Estopa de chufa (EC)	Residuo de la elaboración de la horchata de chufa
	Harina de chufa (HC)	Molienda de la estopa de chufa (residuo anterior)
	Paja de arroz (PA)	Residuo de la cosecha del grano de arroz

Este primer estudio se realizó en membranas macizas circulares. Se ha mantenido en todas ellas el mismo porcentaje de arcilla, polvo de mármol, chamota y residuo. En la Tabla II-4 se muestra la composición de cada una de ellas y su caracterización. En vista de los resultados, los soportes fabricados a partir de cáscara de almendra y harina de chufa muestran una permeación alta con un diámetro medio de poro de en torno a 1 μm . Sin embargo, las de estopa de chufa presentaban muchos defectos y eso se observa en el elevado tamaño de poro obtenido. Finalmente, aquellas que contenían paja de arroz no se pudieron medir, ya que se desmoronaban al mojarlas. Con estos resultados se descartó el uso de paja de arroz y estopa de chufa.

Tabla II-4. Composición y caracterización de las membranas fabricadas con residuos

	Membrana*	MCA	MEC	MHC	MPA
Composición (%)	Arcilla UA50/2 (200 μm)	40	40	40	40
	Tiesto cocido ITC (TM)	20	20	20	20
	Polvo de mármol	20	20	20	20
	Cáscara de almendra	20	-	-	-
	Estopa de chufa	-	20	-	-
	Harina de chufa	-	-	20	-
	Paja de arroz	-	-	-	20
Caracterización	Permeación ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	1513	2039	1518	-
	dp_{50} (μm)	1,7	72	1,3	-
	$\text{d}_{\text{burbuja}}$ (μm)	8,3	100	7,1	-

*Estas membranas han sido cocidas durante 6 min y a 1100°C

II.3.2.3. Influencia del contenido de residuo, tiempo y temperatura de cocción

Con la finalidad de mejorar el soporte final, se realizaron modificaciones en la composición, el tiempo de cocción de las membranas (6 y 60 min) y la temperatura (1100 y 1140 °C). Este estudio se realizó solo para las membranas con cáscara de almendra (MCA) y de harina de chufa (MHC).

En cuanto a la variación en su composición, se probó a aumentar la cantidad de residuo del 20 al 25%. En la Tabla II-5 se puede ver cómo las membranas MCA_25 y MHC_25 muestran una permeación inferior con respecto a las anteriores (MCA y MHC). El aumentar la cantidad de residuo, es decir, incrementar la porosidad y subir el porcentaje de arcilla del 40 al 45%, no proporciona buenos resultados. Esto se debe a la facilidad que tiene la arcilla para densificarse y por tanto disminuir la porosidad. Esto se puede ver comparando los soportes MCA y MCA_30, ya que en ambos se mantiene la cantidad de arcilla en un 40% y el porcentaje de residuo aumenta, aumentando así su permeación. Este incremento se debe en parte al mayor diámetro de poro medio que sube de 1,7 a 2,7 μm .

La permeación de las membranas de cáscara de almendra y de harina de chufa es muy similar, pero el tamaño de poro es inferior para estas últimas.

Tabla II-5. Efecto del % de residuo en las membranas con cáscara de almendra y harina de chufa

	Membrana*	MCA	MCA_25	MCA_30	MHC	MHC_25
Composición (%)	Arcilla UA50/2 (200 μm)	40	45	40	40	45
	Tiesto cocido ITC (TM)	20	17	17	20	17
	Polvo de mármol	20	13	13	20	13
	Cáscara de almendra	20	25	30	-	-
	Harina de chufa	-	-	-	20	25
Caracterización	Permeación ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	1513	488	2412	1518	617
	dp_{50} (μm)	1,7	2,7	2,7	1,3	1,0
	$\text{d}_{\text{burbuja}}$ (μm)	8,3	14,3	14,3	7,1	2,1

*Estas membranas han sido cocidas durante 6 min y a 1100°C

Como composición final se eligió la que tiene un 20% de residuo y un 40% de arcilla, ya que proporciona una permeación adecuada y el menor tamaño de poro (MCA y MHC). De estas dos composiciones se realizó un estudio posterior del tiempo de cocción y de la temperatura (ver Tabla II-6).

En cuanto al tiempo de cocción, aumentar este en ambos casos, ha dado valores más altos de permeación manteniendo un tamaño de poro similar. Esto podría deberse a que aún quedaba porosidad que formarse y que 6 minutos a 1100 °C no eran un tiempo suficiente. Por ello se decidió aumentar la temperatura a 1140 °C y mantener el tiempo de 6 minutos. Al aumentar la temperatura era de esperar la aparición de mayores tamaños de poro y por ende mayores valores de permeación. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura de sinterización, se produce un incremento en el tamaño de las partículas, lo que favorece que los huecos entre estas sean mayores, aumentando así el diámetro de los poros.

Tabla II-6. Efecto del tiempo y temperatura de cocción para las membranas con cáscara de almendra y harina de chufa

Membrana*		MCA	MCA_60/1100	MCA_6/1140	MHC	MHC_60/1100	MHC_6/1140
Cocción	Tiempo	6	60	6	6	60	6
	T (°C)	1100	1100	1140	1100	1100	1140
Caracterización	Permeación (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1513	2613	3044	1518	2122	3365
	dp ₅₀ (μm)	1,7	1,7	2,2	1,3	1,4	1,7
	d _{burbuja} (μm)	8,3	9,1	6,6	7,1	7,8	7,1

*Estas membranas mantienen la composición (40 Arcilla – 20 Tiesto molido – 20 Polvo de mármol – 20 Residuo, ver Tabla II-4)

La caracterización realizada manifestó que la composición MCA era la que mejor prestaciones proporcionaba, puesto que permite obtener piezas sin defectos con un tamaño de poro y permeación al agua próximos al rango de utilización en un MBR. Las membranas MHC ofrecen dichos valores pero, como se puede ver en la Figura II-7, aparecieron grietas (derecha), por lo que esta composición fue descartada.



Figura II-7. Presencia de defectos en la composición MHC (derecha) frente a la membrana MCA (izquierda) que presenta una superficie lisa y sin grietas.

II.3.3. Desarrollo de capas selectivas sobre membranas a partir de materias primas

Al observar los resultados de la caracterización de los soportes cerámicos, se vio la necesidad de aplicar una capa selectiva que redujera el tamaño de poro y no afectara a la permeación de la membrana. En un primer momento se realizó un estudio de las siguientes variables: contenido en arcilla de la capa, aditivo, método de aplicación, contenido en sólidos de la suspensión y número de capas. Para la deposición de la capa por inmersión (*dip-coating*), esta se sumerge en la suspensión precursora, retirándolos tras un tiempo de contacto (ver Figura II-8).

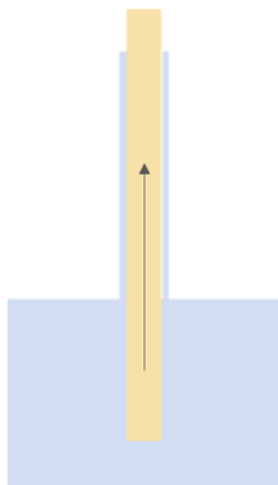


Figura II-8. Proceso de inmersión de la capa selectiva en soportes planos

II.3.3.1. Efecto del contenido en arcilla y la composición para las capas selectivas

Se fabricaron cinco membranas con el soporte MA3 (no contiene ningún residuo), con cada una de las capas que se mencionan en la Tabla II-7. Por un lado, se puede ver como la capa con mayor contenido en arcilla (MA3_C80), no se pudo medir porque no era nada permeable, y por tanto se descartó el uso de la misma. Si se comparan los valores de la C70 y la C60 son bastante similares, pero el tamaño de poro es un poco inferior para la C60. En el otro extremo, usando un 30% de arcilla, la permeación obtenida es muy similar a la del soporte, así como el diámetro de poro. Es decir, la capa selectiva no tiene ningún efecto si el contenido en arcilla es demasiado bajo. Por lo tanto, se pensó en el uso de feldespato sódico en vez de chamota, ya que este se utiliza en la industria cerámica para aumentar la fundencia de la composición. Esta modificación disminuyó el tamaño de poro de la membrana con respecto a la C30, pero no llegó a los valores menores a una micra que se obtenían en las capas C60. Como consecuencia, las capas con bajo contenido en arcilla se descartaron también, y se escogió el porcentaje del 60% como el óptimo.

Tabla II-7. Composición de las capas selectivas para el soporte MA3 y caracterización

	Composición	MA3_C80	MA3_C70	MA3_C60	MA3_C30	MA3_C30FS
Composición	Arcilla UA50/2	80	70	60	30	30
	Tiesto cocido ITC (TM)	20	25	35	65	-
	Feldespato sódico	-	-	-	-	65
	Polvo de mármol	-	5	5	5	5
Caracterización	Permeación ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	-	455	410	1875	1643
	dp_{50} (μm)	-	0,72	0,43	3,0	2,0
	$d_{burbuja}$ (μm)	-	3,88	4,9	10,85	7,23

**Todas las capas se han obtenido con un tiempo de inmersión de 10 segundos y una cocción a 1000°C. Todas las membranas han sido cocidas 30 min a 1000°C. Las capas se obtienen con una suspensión con un contenido en sólidos del 20%, PVA (alcohol polivinílico) como aditivo y se aplicaban por el método de inmersión.

II.3.3.2. Ensayo de variables para la capa selectiva MA3

Con el soporte MA3 (permeación 1723 ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) y un dp_{50} de 3,1 μm) y la capa selectiva C60, se estudiaron variables como el método de aplicación de la capa, el contenido en sólidos de la suspensión, dos aditivos y el número de capas aplicadas.

En cuando al método de aplicación, se realizó una por inmersión (MA3_C60_1) y otra por pulverización (MA3_C60_5) (Tabla II-8). El método de pulverización no es efectivo, dando valores de tamaño de poro similares a los del soporte, mientras que por inmersión se reduce el tamaño de poro un 86%. Con estos resultados se eligió el método de inmersión como el más adecuado para la deposición de capas selectivas sobre el soporte. Aun así, con este método se obtiene un valor de permeación muy bajo, 410 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ frente a los 1731 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ que tenía el soporte. Por esta razón se trabajó en perfeccionar la capa selectiva.

Una de las mejoras consistió en sustituir el PVA (alcohol polivinílico), usado como aditivo, por CMC (carboxi metil celulosa) para intentar disminuir el tamaño de los poros más grandes. Si se comparan la MA3_C60_1 y MA3_C60_2 se puede observar cómo al usar CMC el diámetro de poro correspondiente al punto de burbuja es de 1,3 μm frente a 4,9 μm que tenía la de PVA. Esta disminución también lleva consigo una pérdida de permeación, pero aun así es preferible una distribución más estrecha de tamaño de poro

y no tener valores cercanos a las 5 μm , sino próximos a 1 μm o inferiores. Por lo tanto, se seleccionó el CMC como el aditivo a emplear en dichas capas.

Los siguientes parámetros están relacionados y son el contenido en sólidos de la suspensión y el tiempo de contacto. En este caso el último ha sido fijado en 10 segundos, y se ha variado el contenido de sólidos de un 20% (MA3_C60_2) a un 15% (MA3_C60_3). Al disminuir la cantidad de sólidos se ha conseguido aumentar la permeación, ya que se tapan menos poros al depositar la capa selectiva. Esto conlleva un aumento en el tamaño de punto de burbuja. Buscando un compromiso entre tamaño de poro y permeación, se eligió un contenido en sólidos del 15%, ya que disminuye mucho el tamaño de poro frente al soporte, y es el que mayor permeación tiene.

Por último, con el propósito de disminuir el tamaño de poro se depositaron dos capas selectivas (MA3_C60_4). Se disminuyó el contenido en sólidos de la suspensión a un 10% ya que se iba a formar una capa doble. Como se puede ver, el tamaño de poro disminuyó y también lo hizo el punto de burbuja, que se quedó en 0,48 μm , pero la permeación bajó a valores que impiden su uso en un MBR. Por ello se descartó el uso de la doble capa selectiva en los soportes acanalados. Como resumen del estudio preliminar de las capas selectivas, se eligió una capa con un contenido en arcilla del 60%, CMC como aditivo, el método de inmersión para depositarlas, un contenido en sólidos de la suspensión del 15% y una única capa.

Tabla II-8. Ensayo de variables en la capa selectiva C60 sobre soporte MA3 y su caracterización

	Membrana*	MA3_C60_1	MA3_C60_2	MA3_C60_3	MA3_C60_4	MA3_C60_5
Aplicación	Aditivo	PVA	CMC	CMC	CMC	PVA
	CS (%)	20	20	15	10	10
	Método	Inmersión			Pulverización	
	Nº capas	1	1	1	2	1
Caracterización	Permeación ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	410	326	443	99	1571
	dp50 (μm)	0,43	0,32	0,35	0,20	3,0
	d _{burbuja} (μm)	4,9	1,3	2,3	0,48	8,7

*Todas las capas se han obtenido con un tiempo de inmersión de 10 segundos y una cocción a 1000°C. Todas las membranas han sido cocidas 30 min a 1000°C.

II.4. Membranas acanaladas fabricadas para su uso en el MBR

En este apartado se van a exponer las membranas acanaladas que fueron fabricadas para su uso en el MBR. Se sintetizaron membranas fabricadas a partir de materias primas en el inicio del proyecto, y a medida que avanzaba la incorporación de residuos y se obtenían los resultados mostrados en el apartado anterior, se iban fabricando soportes.

II.4.1. Membranas acanaladas fabricados a partir de materias primas

En un principio, con la misma idea de tener una composición estándar, se trabajó con membranas acanaladas de composición MA3. Su caracterización se puede ver en la Tabla II-9. Los resultados muestran que el diámetro medio de poro ha aumentado en el formato acanalado frente al macizo, y por lo tanto aumenta la permeación. El valor del diámetro de poro es mucho más elevado de lo esperado para su uso en el MBR. También se puede comprobar al tener tres membranas iguales la reproducibilidad y la variación de las mismas. En el caso de la permeación, la variabilidad que se tiene es de un 2,4% entre distintas extrusiones. El tamaño de poro varía en un 5,8 en el caso de $d_{burbuja}$ y en un 6,7 % en el caso de dp_{50} .

Tabla II-9. Caracterización y variación de tres soportes acanalados MA3

	Membrana*	MA3_m1	MA3_m2	MA3_m3	Media	CV (%) **
Caracterización	Permeación ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	4529	4321	4425	4425	2,4
	dp_{50} (μm)	8,8	7,7	8,4	8,3	6,7
	$d_{burbuja}$ (μm)	14,5	13,3	14,9	14,2	5,8

*Todas estas membranas han sido cocidas durante 10 min y a 1100°C. Composición MA3: 40% Arcilla/20% Chamota/15% $CaCO_3$ /25% Almidón. ** CV = covarianza

A estos soportes se les aplicó la capa C60, seleccionada en el apartado 3.3.1 como óptima y se estudió el tiempo de inmersión de la misma (ver Tabla II-10). De aquí en adelante, la nomenclatura que siguen es (XXX-X-XXX-X), donde el primer grupo corresponde al soporte, el segundo el tipo de cocción -temperatura y tiempo-, el tercero la capa y el cuarto el método de aplicación de la capa -tiempo de inmersión-; por ejemplo (MCAM-1-C60-a) es un soporte de composición MCAM cocido a 1140 °C, depositada una capa selectiva C60 con un tiempo de inmersión de 15 segundos y a 1100 °C.

Se puede comprobar que al depositar la capa solo 10 segundos, el poro más grande es de 43,4 μm . Esto implica gran cantidad de defectos en el soporte y que la capa no ha cubierto el mismo. Por lo tanto, se decidió aumentar el tiempo de inmersión a 15

segundos. El tamaño medio de poro disminuyó en un 50% y el punto de burbuja paso de 43,3 a 10,8 μm , lo que demuestra un mayor recubrimiento del soporte. El problema de aumentar el tiempo de inmersión es que puede tener como consecuencia una disminución de la permeación, porque se cubran en exceso los poros del soporte, o porque se cree una capa de mayor espesor. En este caso la membrana MA3-1-C60-a tiene una permeación inferior a la MA3-1-C60-b. Por lo tanto, para las membranas acanaladas se decidió que el tiempo de inmersión de la capa fuera de 15 segundos.

Tabla II-10. Efecto del tiempo de inmersión para membranas acanaladas MA3-1-C60

Membrana	Permeación agua ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	d_{burbuja} (μm)	d_{50} (μm)
MA3-1-C60-a	326	43,4	2,4
MA3-1-C60-b	480	10,8	1,0

1. Cocido en ITC a 1140 °C durante 10 min.

a. Aplicada por inmersión durante 10 s y cocida a 1100°C durante 10 min.

b. Aplicada por inmersión durante 15 s y cocida a 1100°C durante 10 min.

II.4.2. Membranas acanaladas fabricadas a partir de residuos

Aunque la composición óptima es aquella que sustituyó todas las materias primas por residuos excepto la arcilla, se fabricaron algunos soportes acanalados con almidón pero con residuos de la industria cerámica en sustitución de la chamota. En concreto se extruyeron dos soportes de composiciones MA3_RR y MA3_TM. En la Tabla II-11 se muestran los resultados de la caracterización de estas membranas y de la MA3 para compararlos. Se aprecia el mismo comportamiento que en las membranas circulares (apartado III.3.2.1). El uso de recuperados de refractarios da valores de tamaño de poro y permeación elevados, que para el uso en MBR supone un tamaño indeseado. Sin embargo, introducir tiesto molturado en vez de chamota (MA3_TM) da valores de permeación similares a la MA3, pero disminuye el tamaño de poro de 8,3 a 5,9 μm .

Tabla II-11. Caracterización de los soportes acanalados fabricados con almidón y residuos de la industria cerámica

	Membrana*	MA3	MA3_RR	MA3_TM
Caracterización	Permeación ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	4425	5678	4258
	dp_{50} (μm)	8,3	12,1	5,9
	d_{burbuja} (μm)	14,2	35,2	12,3

*Estas membranas han sido cocidas durante 10 min y a 1100°C.

II.4.2.1. Membranas fabricadas con cáscara de almendra como residuo principal

Tomando como punto de partida los resultados de las membranas circulares macizas (apartado 3.2.3), en la que se seleccionó la composición MCA de cáscara de almendra como óptima, se comenzaron a extruir soportes de dicha composición. Con motivo de la aparición de defectos y problemas de extrusión a la hora de llevarlo a cabo sobre el soporte acanalado, se decidió realizar una optimización de la composición MCA, sustituyendo un 5% de la arcilla por otra de mayor plasticidad, e introduciendo un aditivo de base celulósica para mejorar el comportamiento de la masa en la extrusión y aumentar la permeación de la membrana. La nueva composición MCAM se extruyó en soportes acanalados y se probaron distintas capas selectivas sobre las membranas de cáscara de almendra mejoradas (MCAM). En la Tabla II-12 se muestran las composiciones MCA y MCAM.

Tabla II-12. Composición del soporte MCA y MCAM

Composición (%)	Membrana*	MCA	MCAM
	Arcilla UA50/2 (200 μ m)	40	35
	Arcilla AR-40	-	5
	Tiesto cocido ITC (TM)	20	-
	Tiesto cocido molturado (<0,5mm) (TCM)	-	20
	Polvo de mármol	20	20
	Cáscara de almendra	20	20
	Aditivo que mejora extrusión	-	0,2

En cuanto a las capas selectivas, de los resultados en membranas circulares se eligió la C60 como aquella que ofrecía menor tamaño de poro y una permeación adecuada. Sin embargo, a la hora de depositar sobre soportes acanalados, se decidió probar otras composiciones de capas para mejorar, cuya composición se muestra en la Tabla II-13.

Tabla II-13. Composición de las distintas capas selectivas basadas en arcilla

Capa selectiva	C50	C55	C60	C65	C70
Arcilla ucraniana	50	55	60	65	70
Chamota tiesto ITC	45	40	35	30,6	26,3
Polvo de mármol	5	5	5	4,4	3,8

En la Tabla II-14 se muestran las membranas de las composiciones MCA y MCAM para su uso en el MBR. Solo hay una membrana de composición MCA con capa selectiva C60. Esta se realizó en las primeras pruebas antes de mejorar su composición. Presentaba tamaño de poro elevado para tener capa selectiva, lo que indicaba, muy probablemente, defectos en el soporte. El resto de las membranas acanaladas se van a explicar de forma detallada comparando cada una de las variables estudiadas.

Tabla II-14. Caracterización de las membranas fabricadas de soporte MCA y MCAM

Membrana	Permeación agua ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	d_{burbuja} (μm)	d_{50} (μm)
MCA-1-C60-a	714	29,1	3,6
MCAM-1	1544	22,4	2,2
MCAM-2	2372	22,0	4,4
MCAM-2-C50-b	1572	12,4	2,4
MCAM-2-C50-c	1331	11,3	3,6
MCAM-2 -C55-b	1321	13,9	3,0
MCAM-2 -C55-c	1169	14,8	2,2
MCAM-2-C55-b'	911	10,9	1,9
MCAM-2-C55-d'	878	6,2	2,7
MCAM-1 -C60-b	600	16,2	2,4
MCAM-2-C60-b	1122	14,6	2,5
MCAM-2-C65-b	1598	22,4	3,0
MCAM-2-C65-b'	532	8,7	2,0
MCAM-1-C70-b	773	14,6	2,6
MCAM-2-C70-b	977	14,9	3,0
MCAM-2-C60-b-Ti1'	486	1,7	< 0,7
MCAM-2-C55-d- Ti2'	683	0,96	< 0,5
MCAM-2-Ti2'	731	2,89	1,4

1. Cocido en ITC a 1140 °C durante 10 min.

2. Cocido en ITC a 1150 °C durante 10 min.

a. Aplicada por inmersión durante 10 s y cocida a 1100 °C durante 10 min.

b. Aplicada por inmersión durante 15 s y cocida a 1100 °C durante 10 min.

c. Aplicada por inmersión durante 15 s y cocida a 1120 °C durante 10 min.

d. Aplicada por inmersión durante 7 s y cocida a 1100 °C durante 10 min.

'. Se corrigieron los defectos de extrusión que presentaban las anteriores

Ti1. Suspensión de TiO_2 de tamaño de partícula $dp_{50}=0,41 \mu\text{m}$, con un contenido en sólidos del 20%. Aplicada por inmersión durante 15 s y cocida a 900 °C durante 2 horas.

Ti2. Suspensión de TiO_2 de tamaño de partícula $dp_{50}=0,41 \mu\text{m}$, con un contenido en sólidos del 20%. Aplicada por inmersión durante 7 s y cocida a 870 °C durante 2 horas.

II.4.2.1.1. Efecto de la temperatura de sinterización del soporte

Al aumentar la temperatura de cocción de los soportes de 1140 a 1150 °C, se observa un aumento del tamaño medio de poro, y por ende de la permeación de la membrana (Figura II-9).

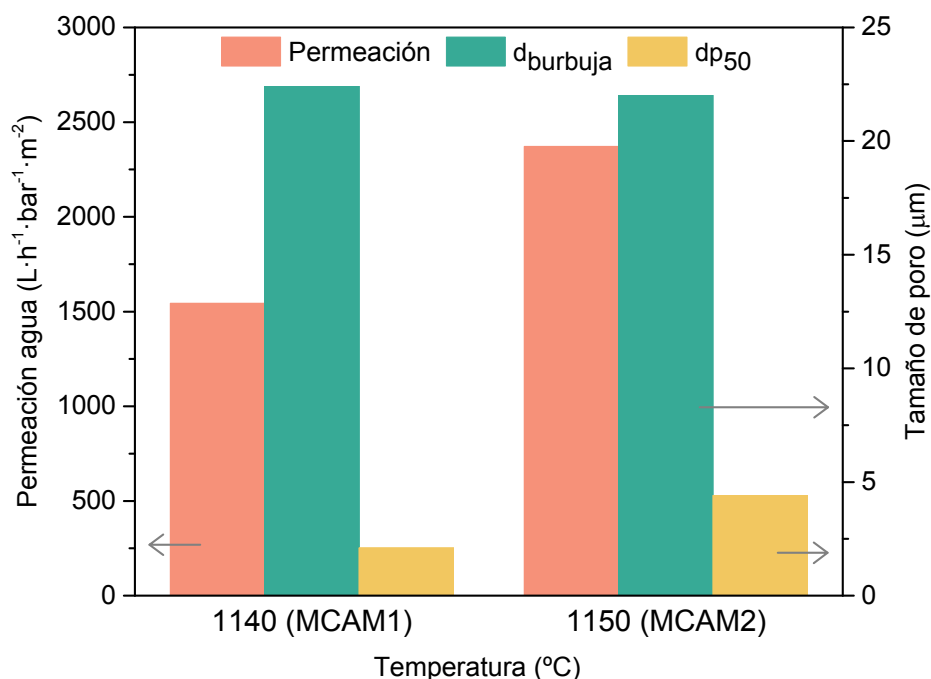


Figura II-9. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-1 y MCAM-2

Se probó a aplicar distintas capas (C60 y C70) sobre estos soportes y se observó el mismo comportamiento (ver Tabla II-14). La permeación era inferior en el caso de los soportes cocidos a 1400 °C, como se puede ver en la Tabla II-14 (membranas MCAM-1-C60-b y MCAM-2-C60-b; MCAM-1-C70-b y MCAM-2-C70-b). Dado que en estos casos el diámetro de poro era muy similar, ya que es la capa la que lo fija, se decidió trabajar con los soportes cocidos a 1500 °C (MCAM-2). Estos tienen una permeación mucho mayor y puesto que al añadir una capa selectiva esta disminuye, conviene un valor alto de la misma en el soporte de partida.

II.4.2.1.2. Efecto del contenido en arcilla de la capa selectiva

Con el objetivo de reducir el tamaño de poro, se aplicaron 5 capas selectivas mediante inmersión durante 15 s y cocidas a 1100 °C durante 10 min de diferentes

composiciones (Tabla II-13). Todas ellas sobre el soporte MCAM-2, es decir, cocido a 1150 °C durante 10 min.

En vista de los resultados de caracterización (Figura II-10), se aprecia una tendencia de disminución de la permeación al aumentar el contenido en arcilla (exceptuando la membrana MCAM-2-C65-b). Esto se debe a que la arcilla tiene tendencia a la densificación y, por lo tanto, disminuye la permeación conforme más contenido de arcilla hay. En cuanto a la membrana MCAM-2-C65-b, da un valor de permeación superior a lo esperado, pero arroja un valor de diámetro de burbuja superior al resto de las membranas, y muy parecido al de los soportes que se encuentra en torno a 22 μm . Por lo tanto, se podría decir que son estos poros de mayor tamaño los que contribuyen en mayor medida a ese valor tan alto de permeación. Además, estas membranas presentaban ciertos defectos de extrusión, que generaban dos canales preferenciales de paso de flujo (ver Figura II-11), obteniéndose así valores más altos de permeación y pudiendo en algún caso dar valores superiores, como es el caso de la MCAM-2-C65-b.

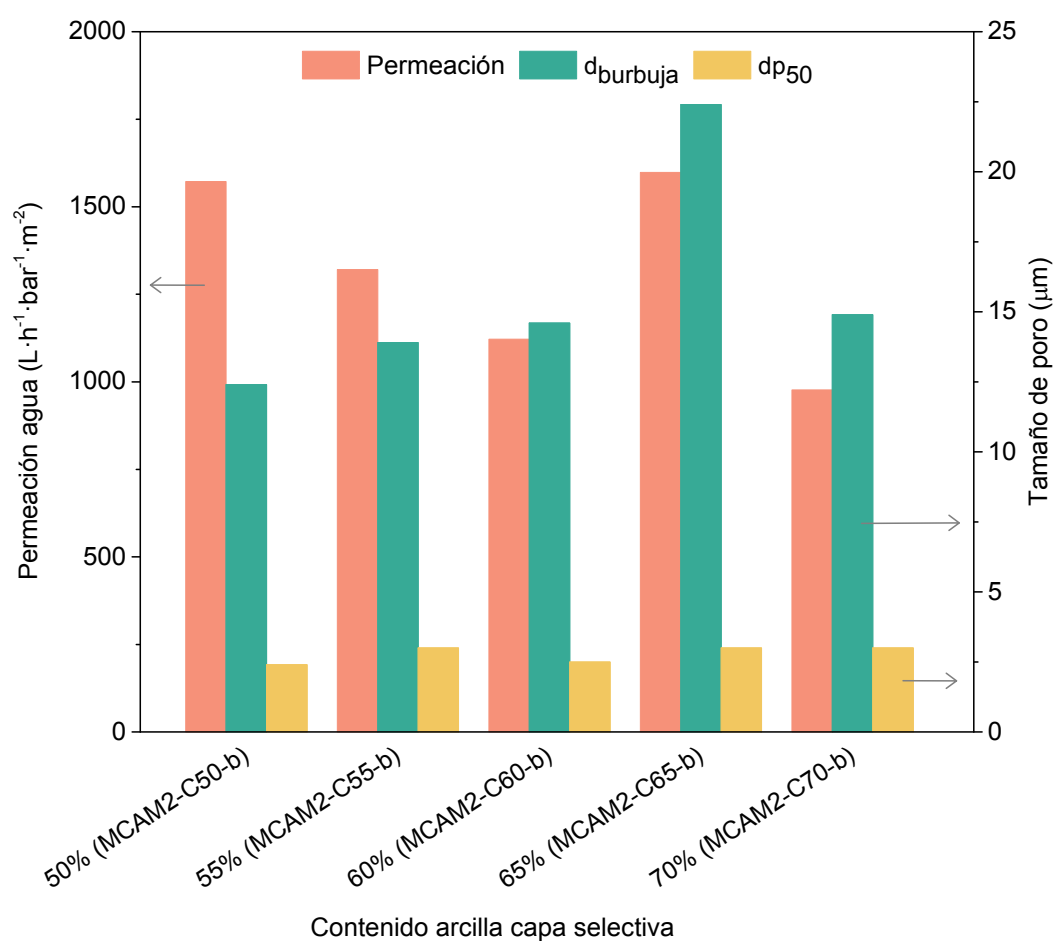


Figura II-10. Efecto del contenido de arcilla de la capa selectiva sobre en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C50-b, MCAM-2-C55-b, MCAM-2-C60-b, MCAM-2-C65-b y MCAM-2-C70-b.



Figura II-11. Defectos de extrusión de las membranas cerámicas acanaladas

II.4.2.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación de la capa selectiva

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación de la capa selectiva para dos membranas con el mismo soporte y distintas capas selectivas (C50 y C55). Las temperaturas ensayadas han sido 1100 y 1200 °C. En ambas se aprecia una disminución de la permeación cuando se aumenta la temperatura (ver Figura II-12).

Las capas selectivas, al estar hechas de partículas más pequeñas, puede densificar al aumentar la temperatura, disminuyendo así su permeación. En cuanto al tamaño medio de poro y el diámetro de burbuja, no se encuentra ninguna tendencia ya que, para la capa de menor contenido en arcilla, una menor temperatura implica un menor diámetro de burbuja, en el caso de la otra capa, es mayor. No obstante, los valores que se obtienen teniendo en cuenta el error en la medida, se podrían considerar muy similares.

Por lo tanto, se ha considerado como óptima la temperatura de 1100 °C para la calcinación de la capa selectiva. A su vez se sigue manteniendo que la capa con menor contenido en arcilla sigue teniendo una permeación superior.

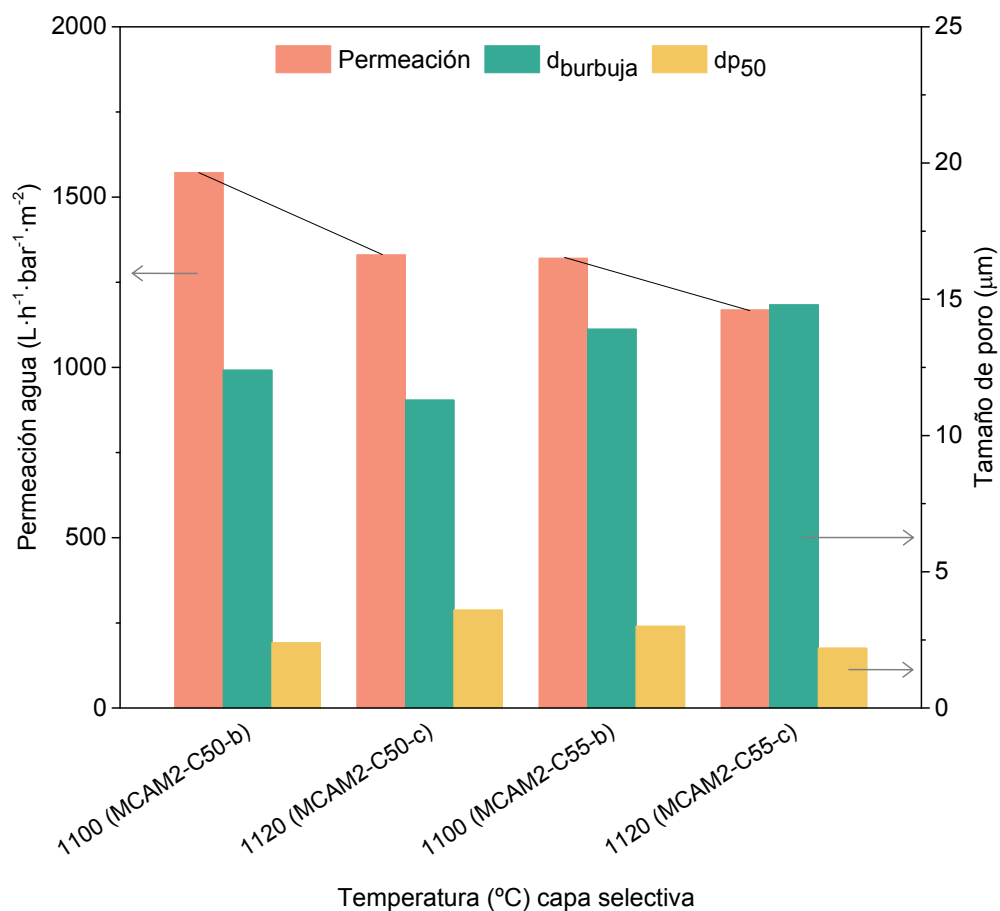


Figura II-12. Efecto de la temperatura de cocción de la capa selectiva con en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-C50-b, MCAM-C50-c, MCAM-C55-b y MCAM-C55-c.

II.4.2.1.4. Efecto de la corrección de los defectos de extrusión

Una vez mejorado el proceso de fabricación, se volvieron a extruir membranas con el soporte MCAM-2 y las capas selectivas C65 y C55, que eran las que mejores resultados mostraban en el MBR, como se podrá ver más adelante.

En la Figura II-13 se han comparado las permeaciones y el tamaño de los poros de las membranas con y sin defectos. Como era de esperar, la permeación y el diámetro de burbuja de la membrana disminuyen. En el caso de las membranas MCAM-2-C65-b se comprobó cómo el valor obtenido anteriormente estaba falseado por los defectos de la membrana, siguiendo ahora la tendencia a menor contenido en arcilla mayor permeación (ver Figura II-10).

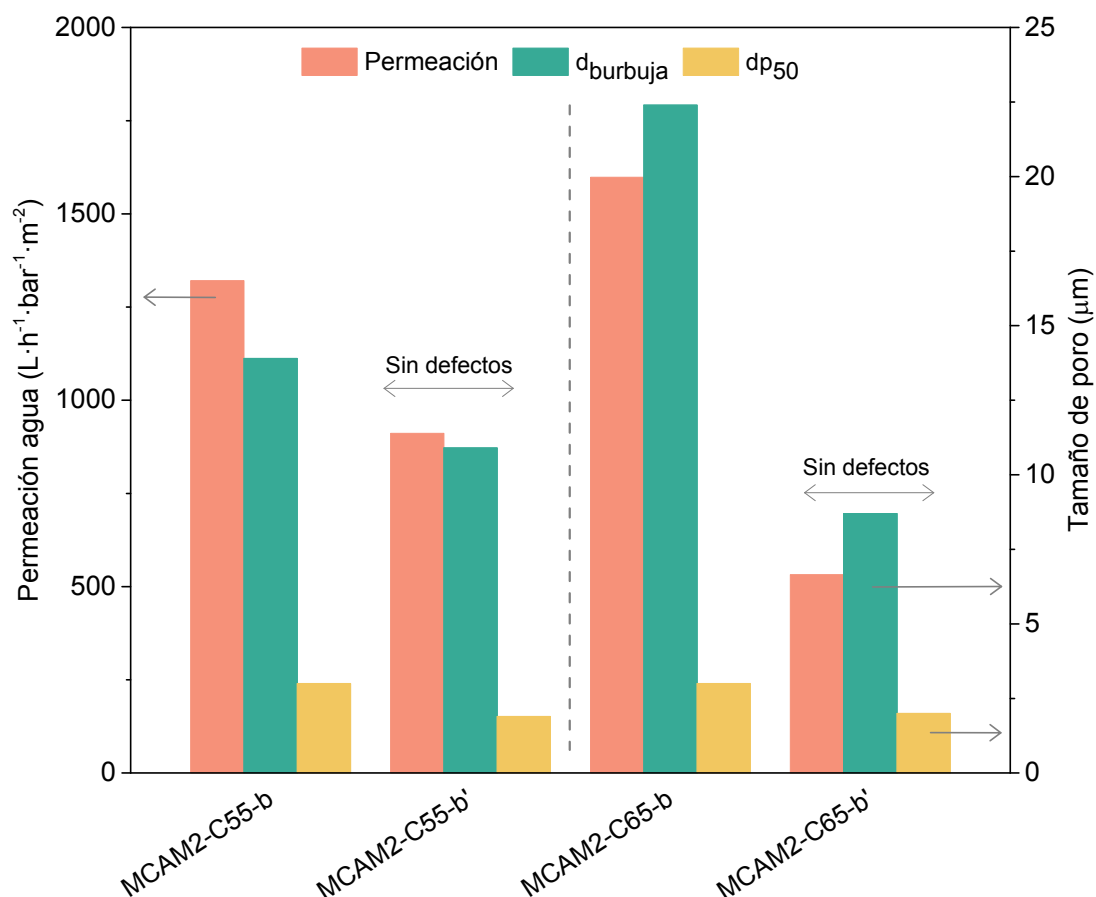


Figura II-13. Efecto de los defectos de extrusión en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C55-b vs MCAM-2-C55-b' y MCAM-2-C65-b vs MCAM-2-C65-b'

II.4.2.1.5. Efecto del tiempo de inmersión de la capa selectiva

Con idea de aumentar la permeación, se probó a disminuir el tiempo de inmersión del soporte en la suspensión de la capa selectiva de 15 a 7 segundos. En la Figura II-14 se puede ver cómo la permeación y el diámetro medio de poro es muy similar para ambas membranas. Se observa una diferencia en el diámetro de burbuja, siendo este menor para el tiempo de inmersión de 7 s. A priori, puesto que esta tendencia es opuesta al efecto esperado, podría deberse a diferencias en el soporte de partida, no teniendo nada que ver el tiempo de inmersión de la capa. Por lo tanto, se puede concluir que no se ha visto ningún efecto en cuanto al tiempo de inmersión de las capas selectivas en la membrana.

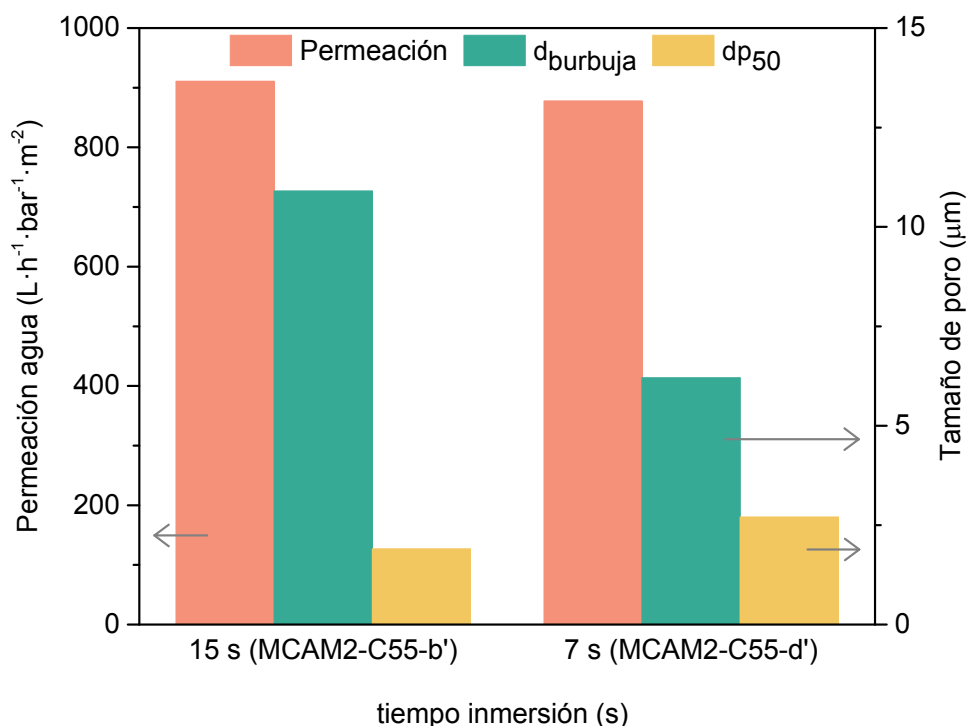


Figura II-14. Efecto del tiempo de inmersión de la capa selectiva en el tamaño de poro y la permeación al agua para las membranas MCAM-2-C55-b' y MCAM-2-C55-d'.

II.4.2.1.6. Capas selectivas de TiO_2 vs capas de arcilla

Observando de forma global todos los resultados, se concluyó que las suspensiones de arcilla con las que se desarrollaba la capa fina no ofrecían valores por debajo de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro de poro; por ello se probó a usar una suspensión de óxido de titanio comercial.

El uso de arcilla como material principal de la capa selectiva (C55), proporciona membranas con un diámetro de poro mayor y con una distribución de tamaños mucho más amplia, como se ve en la Figura II-15 y la Figura II-16. Sustituir la capa de arcilla por una de TiO_2 genera tamaños de poro medio y de burbuja más pequeños. Se puede observar que con la capa de titania, la distribución de tamaño de poros es más estrecha, la diferencia entre dp_{75} y dp_{50} es solo de $0,1\ \mu\text{m}$, mientras que para la capa de arcilla es de $2,8\ \mu\text{m}$. Esto se debe al uso de una suspensión de TiO_2 de tamaño de partícula $d_{50} = 0,41$ micras, mucho más pequeño que la C55 ($d_{50} = 2,23\ \mu\text{m}$) y con una distribución más estrecha (ver Tabla II-15).

Tabla II-15. Distribución de tamaño de partículas de la capa C55 y TiO_2

CAPA	d_{90} (μm)	d_{50} (μm)	d_{10} (μm)
C55	5,27	2,23	0,49
TiO_2	0,62	0,41	0,27

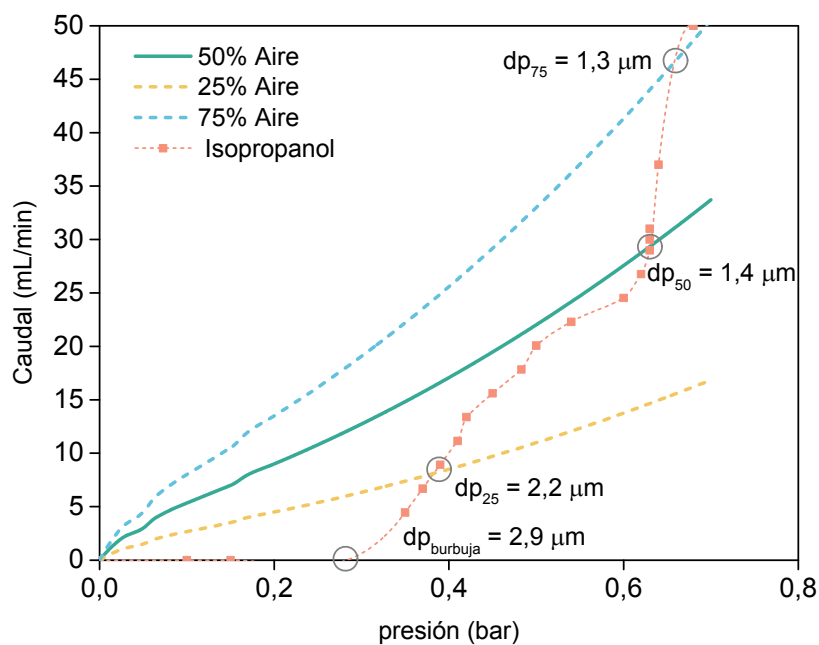


Figura II-15. Distribución de tamaño de poros para la membrana MCAM-2-Ti2-d'

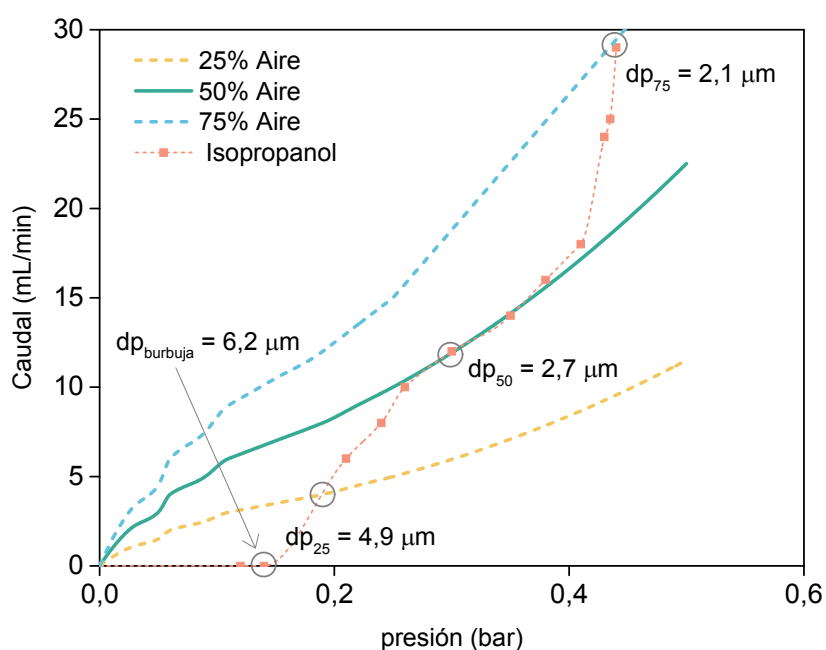


Figura II-16. Distribución de tamaño de poros para la membrana MCAM-2-C55-d'

En cuanto a los valores de permeaciones de estas membranas, se puede ver en la Figura II-17, como la MCAM-2_C55_d' muestra más permeación que la MCAM-2-Ti2', lo que era de esperar por la diferencia vista en el tamaño de poro. Si se utiliza la combinación de ambas capas se obtiene la membrana MCAM-C55'-Ti-03, con un tamaño de poro inferior a los 500 nm, un tamaño de punto de burbuja inferior al tamaño de poro medio de las membranas anteriores, y con una permeación muy similar a la membrana con la capa de TiO₂. Por lo tanto, la doble capa muestra una distribución de tamaño de poro mucho más estrecha sin disminuir en gran medida el valor de permeación.

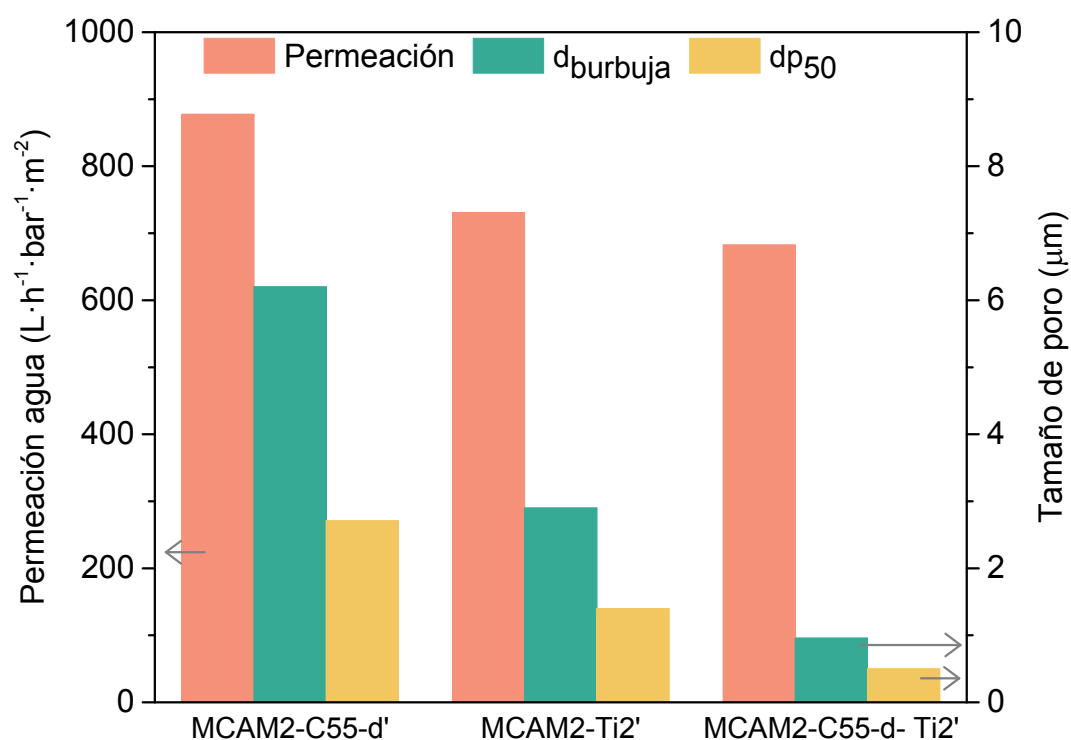


Figura II-17. Comparativa del material de la capa entre la MCAM-2-C55-d' con la MCAM-2-Ti2' y el efecto de la suma de las dos capas anteriores en la membrana MCAM-C55-d-Ti2.

II.4.3. Comparación de membranas fabricadas a partir de almidón vs cáscara de almendra

En este último apartado se van a comparar los resultados de caracterización para las membranas fabricadas a partir de materias primas comerciales con las de residuos.

En la Figura II-18 se comparan los soportes MA3, MA3_TM y los dos con la composición MCAM. Los dos primeros están cocidos a 1100 °C, mientras que los MCAM se realizaron a 1400°C. Aun así, fijándose en la MA3, es la que presenta una permeación

más alta, pero con un diámetro medio de poro de 8,3 μm . Al sustituir la chamota por tiesto molturado se mantiene esa permeación, pero disminuye el tamaño de poro. Sin embargo, cuando las membranas están fabricadas con un 60 % de residuos, aun con más temperatura de cocción, se obtienen permeaciones muy inferiores, ya que el diámetro medio de poro baja de 8,3 a 2,2 o 4,4 μm .

Cabe destacar que el tamaño de burbuja es muy superior para las membranas fabricadas con residuos, es decir, presentan más defectos. No obstante, sus valores de permeación y tamaño de poro son adecuados para trabajar en un MBR.

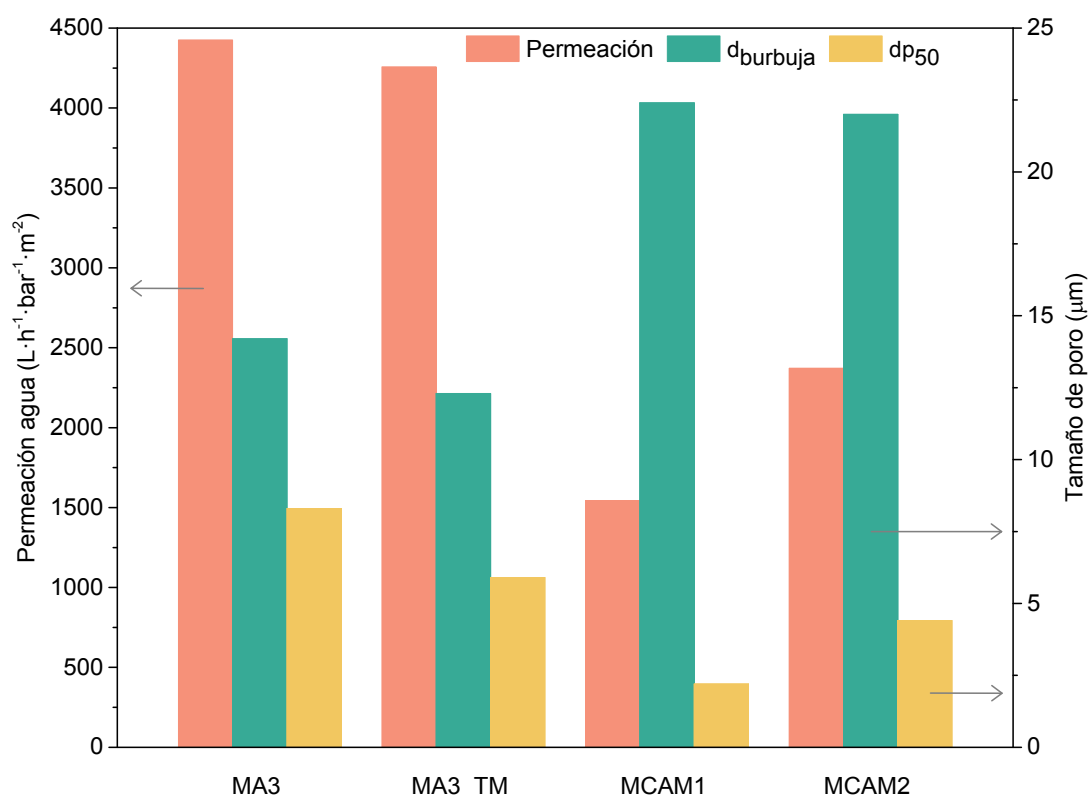


Figura II-18. Comparativa entre soportes estándar y fabricados por residuos.

En cuanto a la comparativa entre las membranas con capa selectiva, se pueden comparar dos de ellas en las que el soporte ha sido cocido a 1140 °C y la capa selectiva se ha realizado mediante inmersión durante 15 segundos y a 1100 °C en ambos casos. Estas membranas son la MA3-C60-b y MCAM-C60-b.

Se observa en la Figura II-19, que para las membranas de materias primas comerciales la permeación es menor, pero el diámetro de poro del punto de burbuja también lo es. Esto vuelve a confirmar que los residuos hacen poros de mayor tamaño y más defectos, como era de esperar al tratarse de un material más heterogéneo. No

obstante, en el Capítulo IV se probarán en el MBR todos estos soportes y su comportamiento determinará cual es el que presenta la composición óptima.

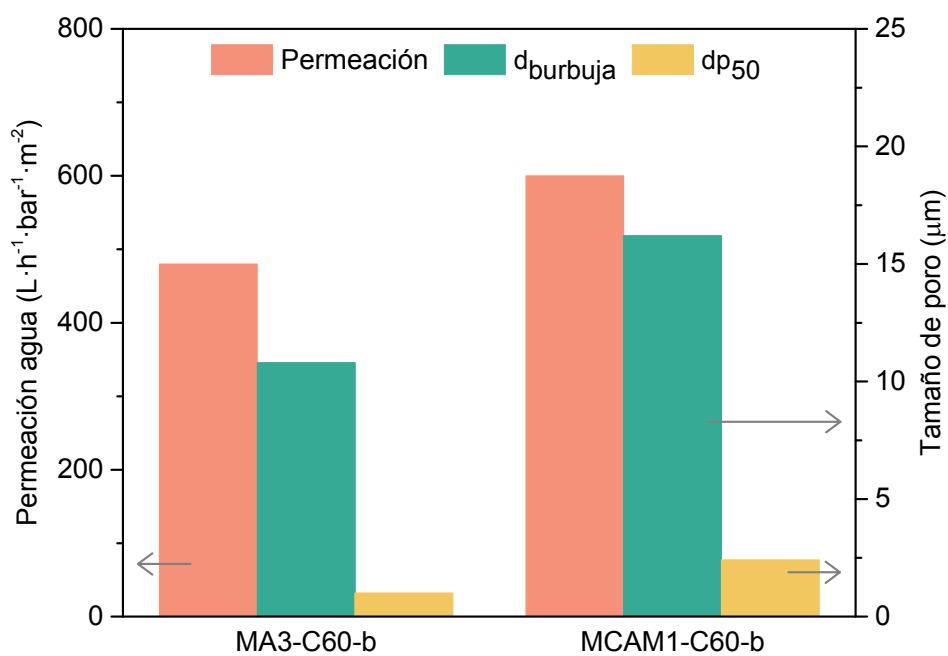


Figura II-19. Comparativa MA3-C60-B y MCAM-1-C60-b

III. Capítulo III. Sistema experimental

Contenido del capítulo

III.1. Diseño de la planta experimental.....	63
III.2. Parámetros y métodos analíticos	65
III.2.1. Caracterización fisicoquímica	65
III.2.2. Caracterización microbiológica	67
III.3. Experimentos en el reactor biológico de membrana	69
III.3.1. Ensayos de flujo crítico.....	70
III.3.2. Procedimiento de operación en la instalación MBR	71
III.3.3. Condiciones óptimas de operación - limpieza física	73
III.3.4. Estudio fluidodinámico y de ensuciamiento	73
III.3.4.1. Caudal de aireación variable en la zona de la membrana.....	74
III.3.4.2. Separación de las membranas.....	74
III.3.4.3. Concentración de sólidos en el reactor	74
III.3.4.4. Flujo de permeado (Tiempo de residencia hidráulico – TRH)	75
III.3.4.5. Carga másica (F/M).....	75
III.3.5. Ensayos microbiológicos	76
III.3.5.1. Evaluación de la presencia Escherichia coli en el permeado	76
III.3.5.2. Evaluación de la presencia de ooquiste/quistes de Cryptosporidium y Giardia.....	76
III.4. Tratamientos superficiales de la membrana	77
III.4.1. Tratamiento con NaOH	77
III.4.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata	78
III.4.2.1. Ensayos microbiológicos para ver la actividad antibacteriana de la membrana	79
III.5. Ensayos en MBR utilizando membranas con nanopartículas de plata	79
III.6. Cálculo de la velocidad de consumo de sustrato	80
III.7. Determinación experimental del coeficiente de transferencia	81

En este capítulo se va a describir el sistema experimental asociado al reactor biológico de membrana, incluyendo la instalación experimental del biorreactor de membrana (MBR) y la caracterización fisicoquímica y microbiológica de los efluentes. Por otro lado, se expone de forma genérica el protocolo de operación de la instalación, las condiciones óptimas de operación, un estudio de variables en el MBR y los ensayos microbiológicos que se han realizado con ooquistes/quistes de protozoos. Además, se muestran los tratamientos superficiales realizados sobre las membranas cerámicas con el fin de reducir su ensuciamiento. Por último, se ha realizado una serie de experimentos para la obtención de la cinética de consumo de sustrato y el coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{La}).

III.1. Diseño de la planta experimental

La instalación (Figura III-1), consta de un tanque de alimentación (A) con un volumen de 60 litros, donde se aloja el agua residual sintética (ARS), un reactor aireado de fango activado (B) de 25 litros y un depósito de permeado (C) de 60 litros. Tiene tres bombas peristálticas de caudal variable (Bomba peristáltica *DINKO Instruments D-25VT* – cabezal 50-3r con tubería de TYGON® de 3,2 mm), un transmisor de presión (*WIKA modelo A-10* de 0 – 1,6 bar absoluto), un medidor-controlador de flujo másico (*Alicat Scientific*), un rotámetro, un sensor de nivel por ultrasonidos, un interruptor de flotador y una caja de control. Todos los elementos de control fueron integrados por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI - instrumentación electrónica-) de la Universidad Zaragoza.

En el esquema de la Figura III-1 se distinguen varios circuitos: alimentación (línea naranja), permeado (línea verde), contralavado (línea azul). Se complementa con el sistema de aireación que aporta aire para la respiración de los microorganismos (línea negra). El último elemento lo constituye el biorreactor de membrana.

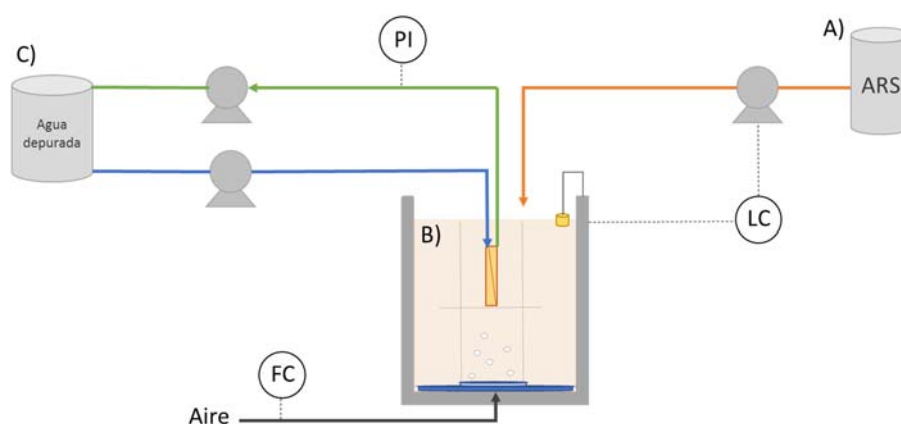


Figura III-1. Esquema de la planta experimental

Línea de alimentación (naranja): una de las bombas peristálticas es encargada de dosificar el agua residual sintética (ARS) al reactor biológico. Para mantener un volumen constante en el reactor (caudal de alimentación \approx caudal de permeado), se adiciona líquido hasta una determinada altura, controlada por el sensor de nivel de ultrasonidos (LC).

Línea de permeado: opera con dos bombas en circuito cerrado, permitiendo la extracción de agua depurada en continuo ("*permeado*", circuito verde) y el lavado externo de la membrana o "*backwash*" (circuito azul) de forma periódica y eventual. Ambas están conectadas a un depósito al que vierten o del que toman el agua necesaria para su función. En esta línea se encuentra el transmisor de presión (PI), indicador del ensuciamiento de la membrana.

Ambas líneas se controlan mediante un programa diseñado *ad-hoc* en LabView para esta instalación, que permite fijar la altura de líquido, el tiempo en funcionamiento de las bombas y los caudales de estas. Además, almacena los valores de presión transmembrana cada 15 segundos.

El Reactor consiste en un cilindro de policloruro de vinilo (PVC) plástico de 34 cm de diámetro, 38 cm de altura y una capacidad de 30 litros. Actúa como un reactor agitado mediante dos líneas de aireación. La primera es circular y sirve para la agitación general del lodo activado, para la cual se mide el caudal de aire con un rotámetro. Está colocada en el fondo del tanque. La segunda línea cuenta con un difusor que va situado justo debajo del módulo de membrana; está formado por dos tubos de silicona perforada puestos en paralelo y sin separación entre ellos, con la finalidad de que las burbujas de aire asciendan y tengan contacto directo con la membrana.

En el reactor contiene además el módulo de membrana. Este está soportado por dos planchas de metacrilato (35×8×28 cm), unidas mediante unos tornillos de acero sobre los que se apoya la membrana (Figura III-2), de tal manera que permiten fijar la membrana a la estructura mediante tuercas. Además, estos llevan acoplados otras dos placas de metacrilato que pretenden simular la presencia de membranas contiguas, y por tanto el efecto que estas puedan ejercer sobre el flujo de agua y aire y en definitiva el esfuerzo rasante de ambos fluidos sobre la eventual película de microorganismos.

Para la extracción de agua filtrada se han diseñado unas piezas mediante impresión 3D (*AITIP- Centro tecnológico, Zaragoza*) fabricadas en PBS (polibutadieno-estireno). El sellado entre las membranas y dichas piezas se ha realizado con silicona, y los bordes de la membrana han sido esmaltados previamente para eliminar las rugosidades de la misma y producir un sellado más homogéneo. En la Figura III-2 se puede observar el soporte de la membrana y las dos piezas de cierre en los extremos (color negro), y como una de ellas

cuenta con un canal cilíndrico (Figura III-2 derecha -en color blanco-), que permite la salida del agua filtrada a través de la membrana.

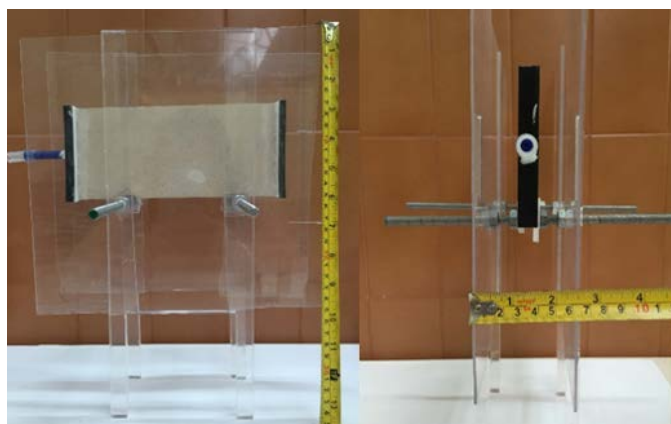


Figura III-2. Soporte de la membrana y piezas para la extracción

III.2. Parámetros y métodos analíticos

A continuación, se indican los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos que se han medido en la instalación de MBR.

III.2.1. Caracterización fisicoquímica

En todos los ensayos realizados se ha analizado una serie de parámetros para caracterizar el lodo activado, la concentración de materia orgánica del agua residual sintética y la calidad del agua tratada. En la Tabla III-1 se muestran los parámetros que se han medido en cada zona de la instalación y posteriormente se detallan cada una de las técnicas empleadas para ello.

Tabla III-1. Parámetros medidos en cada una de las zonas de la instalación

	Medidas
Reactor	SST (sólidos suspendidos totales), pH, T, O ₂ , microscopía
Agua residual sintética (ARS)	DQO (demanda química de oxígeno)
Agua depurada	DQO, SST, turbidez

- Microscopía

Para evaluar periódicamente el tipo de microorganismos presentes, se ha utilizado un microscopio óptico (OXIONOX.3047). Acoplado una cámara se han fotografiado algunos de ellos.

El procedimiento consiste en homogeneizar una alícuota de aproximadamente 50 μL , depositarla sobre un portaobjetos y colocar un cubre sobre la misma. Esta se sitúa en el microscopio y se ajustan los objetivos hasta focalizar la muestra.

-Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno por litro ($\text{mg } (\text{O}_2)/\text{L}$). La metodología sigue el estándar descrito por la norma UNE 77004:2002 (AENOR, 2002).

Para medirla se ha utilizado un fotómetro (*Aqualityc AL140*) que permite determinar el contenido de oxígeno en el ensayo de DQO por el método del dicromato de potasio. Las sustancias orgánicas o inorgánicas oxidables se oxidan mediante reflujo cerrado en una solución fuertemente ácida (H_2SO_4) y con un exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en presencia de Ag_2SO_4 , que actúa como catalizador, y de HgSO_4 que elimina la posible interferencia con los cloruros. Para ello se han utilizado unos test en cubetas (*Lovibond® Vario COD-LR*, 0-150 mg/L y *Vario COD-MR*, 0-1500 mg/L) ya preparados con los reactivos. Para realizar la medición se añaden 2 mL de muestra a la cubeta y 2 mL de agua destilada a otra para tener un blanco. Se introducen en un termorreactor durante 2 horas a 150 °C, se dejan enfriar hasta 60 °C y se introducen en el fotómetro. Este emplea una relación lineal entre la absorbancia y la concentración.

- Oxígeno disuelto

El nivel de oxígeno disuelto en un tanque de aeración es un parámetro importante por su dependencia en el crecimiento de los microorganismos presentes en él. Si la concentración es baja ($< 1 \text{ mg/L}$) se inhibe la actividad microbiana, lo que conlleva una peor eliminación de la materia orgánica. Cuando el valor es superior a 2 mg/L se habla de un exceso de energía debido a una sobredosificación, lodos viejos o baja actividad metabólica (Balmer and Wilen, 1982) (Wilén et al., 2008). Se ha medido diariamente *in situ* utilizando un oxímetro (*Thermo Scientific Orion Star A113*).

-Temperatura

La temperatura de los lodos activados se ha medido con un termopar *tipo K*, ya que su valor afecta al proceso biológico de depuración. El rango de temperatura óptima está entre 25 y 35 °C. Es en este rango donde se fomenta el crecimiento de bacterias mesófilas, que son las que mayoritariamente están presentes en lodos activados, y por tanto las encargadas de descomponer la materia orgánica (Metcalf and Eddy, 2003).

-pH

El pH debe de estar comprendido entre 6,5 y 8,5 para que los microorganismos se puedan desarrollar y el proceso funcione correctamente (Painter and Loveless, 1983). En caso de salirse de rango se debe neutralizar el pH. Para determinarlo se ha usado un pH-metro (*Mettler Toledo, FEP20*). La medición se ha realizado en el propio reactor.

- Sólidos suspendidos totales (SST)

Para determinar los sólidos totales en suspensión se ha utilizado un método gravimétrico. Consiste en tomar un volumen de fango con una probeta de volumen (V). Esta alícuota se filtra a vacío usando un embudo Büchner, un Kitasato y un filtro de celulosa (retención de 12-15 µm) que se pesa antes (B) y después del filtrado (A). Este se seca en una estufa a 103-105 °C durante una hora y antes de pesarlo se deja enfriar en un desecador y se pesa el filtro. Los SST se calculan la según Ec. III-1:

$$SST = \frac{A - B}{V} \left(\frac{mg}{L} \right) \quad \text{Ec. III-1}$$

Además, periódicamente se ha realizado un mallado del reactor para comprobar que la mezcla de sólidos fuera homogénea en el tanque. Para ello se divide el reactor en 8 secciones imaginarias y se miden los SST en todas ellas. Se ha comprobado así, que la concentración en todos los puntos es similar y no existen zonas muertas o de mala mezcla donde estuviesen decantando parte de los microorganismos.

- Turbidez

La turbidez es una medida del grado de transparencia del agua que tiene que ver con la presencia de partículas en suspensión. Se mide en unidades de turbidez nefelométrica (UTN). Para medirla se ha utilizado un turbidímetro (*HANNA Instruments LP 2000*, rango 0-1000 UTN). Este cuantifica la intensidad de luz dispersada cuando pasa a través de la muestra de agua que se coloca en una cubeta.

III.2.2. Caracterización microbiológica

-*Escherichia Coli*

Los indicadores bacterianos de contaminación fecal que han sido objeto de estudio han sido bacterias coliformes y *Escherichia coli* (*E.Coli*). Se pretende determinar la ausencia o presencia de estas en el agua filtrada por la membrana. Para el cultivo de estas se ha seguido la Norma Española UNE-EN ISO 9308-1:2014 “*Detección y recuento de Escherichia coli y de bacterias coliformes*” (AENOR, 2014). Se ha utilizado *Colinstant Agar Cromogénico Microinstant®*, como medio de cultivo sólido, selectivo y diferencial para la detección de coliformes totales y *E.coli* en muestras de aguas y alimentos.

Sistema experimental

En primer lugar, se disuelve el Agar en agua y se lleva a ebullición, cuando este baja su temperatura a 60 °C, se vierte sobre las placas Petri (90 mm \varnothing) y se dejan a temperatura ambiente hasta que se solidifica el Agar. Todo este proceso, así como los siguientes, se realizan en atmósfera estéril, proporcionada por un mechero Bunsen.

Una vez obtenidas las placas se realiza la siembra de los microorganismos. Para ello se pipetea 100 μ L de muestra en el centro de la placa. Con ayuda de una espátula estéril se extiende la muestra de forma homogénea por la superficie del agar, a la vez que se va rotando la placa, hasta que se absorba completamente en el medio. Ante el desconocimiento de la concentración exacta de bacterias en la muestra, se siembran placas con diferentes volúmenes y diluciones con el fin de asegurar un crecimiento adecuado en la placa. Para ello se ha seguido el método de diluciones seriadas. A partir de la muestra a analizar (dilución 0), se toma 1 mL y se transfiere a un tubo con 9 mL de PBS (tampón fosfato salino) estéril. A continuación, se homogeniza en un agitador tipo vórtex, obteniéndose así una dilución 1:10 (o dilución -1). Para realizar las siguientes diluciones se toma un 1 mL de la precedente y se diluye en otro tubo de 9 mL y así sucesivamente. La Figura III-3 muestra de forma gráfica este procedimiento.

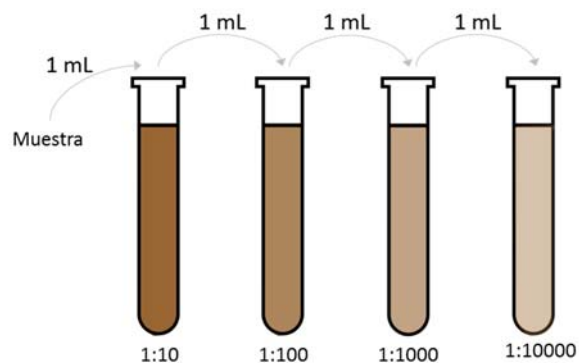


Figura III-3. Esquema del método de diluciones seriadas

Tras realizar la siembra, las placas se invierten y se introducen en una estufa incubadora a 42 ° C durante 21 ± 3 horas. Tras finalizar la incubación se identifican las colonias que presenten la coloración indicada por el medio de cultivo. En este caso color azul oscuro para la *E. coli* y rosa para las coliformes (ver Figura III-4).

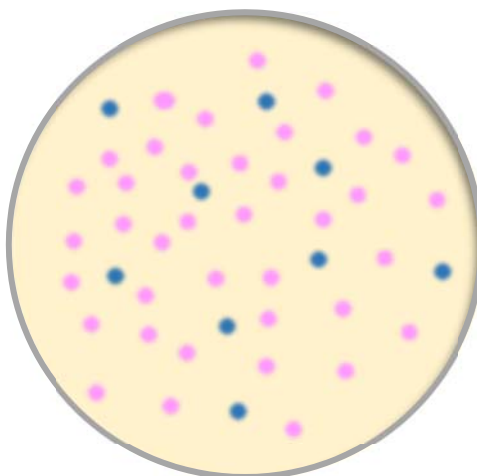


Figura III-4. Esquema de cómo se vería una placa de siembra (rosa para las coliformes, azul para la *E.coli*)

- Ooquistes/quistes de *Cryptosporidium* y *Giardia*

Esta parte de la investigación se ha llevado a cabo con la colaboración del *Departamento de Patología Animal de la Universidad de Zaragoza*. Se ha analizado la eficacia de las membranas para retener dos tipos de ooquistes/quistes de protozoos (*Cryptosporidium* y *Giardia*).

El procesamiento de las muestras se ha llevado a cabo según el método 1623 de la Agencia de Protección Medioambiental de los EEUU (U.S EPA, 2005), que permite determinar la presencia y concentración de ooquistes/quistes de ambos protozoos. Inicialmente se realiza una filtración con el sistema *Filta-Max (IDEXX Laboratories)* de 10-50 L de aguas residuales. Este sistema está constituido por filtros comprimidos de goma-espuma capaces de retener partículas del tamaño de las formas infectantes de estos parásitos. Los ooquistes/quistes retenidos en los filtros serán posteriormente recuperados mediante separación inmunomagnética (IMS) (*Dynabeads GC Combo*, Invitrogen Dynal). Su identificación y recuento se llevará a cabo con una técnica de inmunofluorescencia con anticuerpos monoclonales anti-*Cryptosporidium* y anti-*Giardia* (Crypto/Giardia Cel, Cellabs Pty Ltd).

III.3. Experimentos en el reactor biológico de membrana

En este apartado se va a detallar la metodología experimental utilizada en el reactor biológico de membrana (MBR). Primero se muestran los ensayos realizados para obtener el flujo crítico de las membranas con un fluido modelo.

Para los siguientes ensayos se han utilizado lodos de depuradora (EDAR de Épila y EDAR de Andorra-Sierra de Arcos) como siembra de los microorganismos. Se expone

primero cómo se realiza un experimento genérico en la planta MBR. A partir de este, se presentan las estrategias de limpieza física que determinarán las condiciones óptimas de operación, las variables del proceso estudiadas, ensayos microbiológicos y los tratamientos superficiales que se han realizado en las membranas. Además, se exponen una serie de experimentos para el cálculo de la velocidad de consumo de sustrato y el coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{ia}).

III.3.1. Ensayos de flujo crítico

El flujo crítico se ha determinado mediante el método de “*flujo en escalón*”. Este experimento consiste en aumentar gradualmente el flujo de permeado (eje de ordenadas) y regresar al inicial pasado un tiempo (eje de abscisas). Esto permite identificar si se ha producido ensuciamiento en la membrana o no. En este caso, los escalones fueron de 10 minutos de duración, con un minuto de reposo entre ellos. El rango de caudales varió desde 8 hasta 74 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. En la Figura III-5 se puede ver un esquema del método flujo escalón.

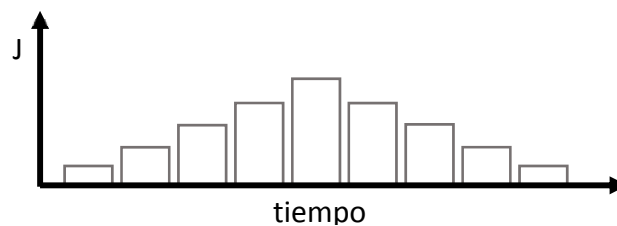


Figura III-5. Dibujo esquemático del método de flujo escalón

Para realizar estos experimentos se ha utilizado la instalación que se muestra en la Figura III-6. Es muy similar a la descrita en la Figura III-1, pero solo con la línea de permeado y recirculación del agua filtrada.

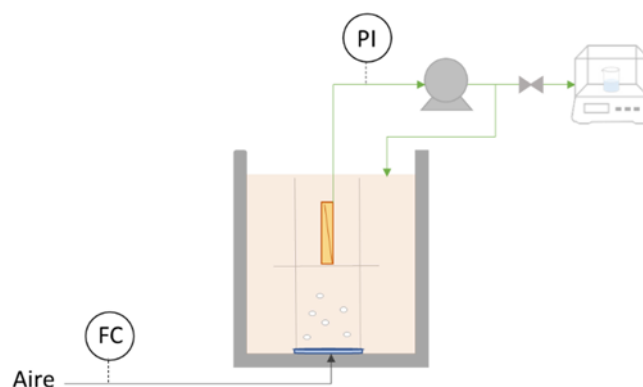


Figura III-6. Esquema de la planta experimental utilizada para los ensayos de flujo crítico

La simulación de agua residual se ha realizado según lo descrito en bibliografía (Chilukuri, 1998), a partir de BSA (*Bovine Serum Albumin Fraction V, Apollo Scientific Limited*) y/o BSA combinado con levadura (*Saccharomyces cerevisiae*). Para la determinación del flujo crítico, la concentración de BSA ha sido de 0,6 g/L y la de levadura de 0,043 g/L. Se han realizado también ensayos con y sin caudal de aire en la parte inferior de la membrana. Para simular una concentración de SST en el reactor más cercana a la realidad, se utilizaron concentraciones más altas de levadura (4 g/L y 8 g/L).

III.3.2. Procedimiento de operación en la instalación MBR

Los experimentos se han llevado a cabo en varias etapas. Primero se preparaban 50 L de agua residual sintética (ARS) siguiendo la norma alemana DIN 38412-L26 (DIN, 1994) (ver Tabla III-2). Como la mayoría de los experimentos son de larga duración, cada dos o tres días se preparaba más solución de ARS.

Tabla III-2. Composición del agua residual sintética (ARS)

Glucosa (Glucosa anhidra, Pharmed®[®], Scharlau)	250 mg/L
Peptona de carne (Microbiología, Medio de cultivo, Scharlau)	200 mg/L
Extracto de carne (Microbiología, Medio de cultivo, Scharlau)	160 mg/L
Urea, CO(NH₂)₂ (Calidad biología molecular, Scharlau)	40 mg/L
KH₂PO₄ (Calidad biología molecular, Scharlau)	46 mg/L
MgSO₄·7H₂O (Calidad biología molecular, Scharlau)	2 mg/L
NaCl	7 mg/L

El siguiente paso consistía en situar la membrana en el módulo y sumergirla en el reactor de lodos activados, asegurándose que está justo encima del difusor de aireación. Seguidamente se introducían los caudales de aireación correspondientes. Cabe destacar que la aireación externa estaba siempre en funcionamiento ya que, aunque no estuviera funcionando la instalación, los lodos activados tenían que mantenerse aireados. El caudal de aire alimentado en la zona exterior era de 2 L/min y el del difusor de la membrana variaba según el experimento. Finalmente se fijaban los datos de altura de líquido, caudales de las bombas y tiempo de operación en programa de control. Estos datos dependen del ensayo a realizar, como se verá más adelante.

En la Figura III-7 se puede ver la interfaz del programa de control *ad-hoc* desarrollado en *Lab-View* y los parámetros que permite modificar, siendo la bomba 1 la de alimentación, 2 la de permeado y 3 la de contralavado. Además, el software permite visualizar la presión transmembrana a tiempo real, permitiendo finalizar el experimento

si la diferencia de presión transmembrana se aproxima a un valor prefijado, habitualmente 1 bar. También se monitoriza la altura de líquido en el reactor para controlar posibles desviaciones respecto a una operación normal.



Figura III-7. Interfaz del software diseñado para el control de la planta de MBR

La caracterización fisicoquímica se realizaba diariamente y la microbiológica periódicamente en función de los experimentos. Una vez finalizado el experimento se limpiaban las membranas, primero con agua a presión y un cepillo para quitar la capa exterior de ensuciamiento y después químicamente.

A nivel industrial la limpieza se realiza *in situ* en el reactor. En este caso, como la posibilidad de sacar la membrana del reactor es una operación sencilla y además se trata de una única membrana, se ha realizado fuera del mismo. Para ello se han empleado lejía doméstica (4-6 % en peso de cloro activo), ácido cítrico y NaOH. Las concentraciones utilizadas (Tabla III-3) son muy bajas, ya que cuando se realiza dentro del reactor, la cantidad usada no debe ser tóxica para los microorganismos.

Tabla III-3. Concentraciones de los reactivos para la limpieza química

Reactivo de limpieza	Concentración (ppm)	pH
Ácido cítrico	2100	3-4
Lejía doméstica	1000	9-10
NaOH	2500	12-14

Al finalizar la limpieza química, se medía la permeabilidad de la membrana para comprobar si se había eliminado todo el ensuciamiento o no.

III.3.3. Condiciones óptimas de operación - limpieza física

Se ha llevado a cabo una serie de experimentos en los que se ha variado el tiempo de permeado, relajación y contralavado para determinar las condiciones de operación óptimas del proceso; es decir, cuáles proporcionan un menor ensuciamiento (menor PTM). En la Tabla III-4 se pueden ver los 6 ciclos de operación probados.

Tabla III-4. Tiempos de permeado-relajación-contralavado en los distintos ciclos

Ciclos operación	PERMEADO	RELAJACIÓN	CONTRALAVADO
C1	9'	30''	1'
C2	9'30''	15''	15''
C3	4'30''	0'	1'
C4	9'	0'	1'
C5	9'	1'	1'/30'
C6	9'	30''	30''

Todos los ensayos se realizaron con la misma membrana. Entre cada uno de ellos se realizó una limpieza química y se volvió a medir la permeabilidad de la membrana para comprobar que en todos los experimentos se partía de la misma situación. Además, el caudal de permeado puntual y la concentración de sólidos ha sido la misma.

III.3.4. Estudio fluidodinámico y de ensuciamiento

Se ha realizado un barrido de los parámetros más relevantes a optimizar en los reactores biológicos de membrana. Estos ensayos han sido realizados con las diferentes membranas que se han ido fabricando a lo largo de este proyecto. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla III-5. El valor estándar son las condiciones a las que trabaja si no se especifica lo contrario; el rango de operación es el intervalo en el que se han ensayado las distintas variables.

Tabla III-5. Rango de operación en los experimentos MBR y condiciones estándar

Parámetro	Valor estándar	Rango de operación
Volumen reactor (L)	30	28 – 30
Q _{ext} aireación (L/min)	2	2
Q difusor de la membrana (L/min)	0,7	0,5 – 0,7 – 0,9
Separación membranas (cm)	1	1 – 2
SST (mg /L)	6000 ± 1000	4000 - 10000
J·L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹	15 ± 2	7 – 25
DQO entrada (mg O ₂ /L)	500 ± 50	500 – 1000

III.3.4.1. Caudal de aireación variable en la zona de la membrana

Estos experimentos se han realizado para membranas distintas. La finalidad era observar el efecto que tiene el caudal de aire en la zona de la membrana con el ensuciamiento de esta. Para ello, como se puede ver en la Figura III-8, se va incrementando manualmente el caudal de aireación en periodos iguales de tiempo. Con este procedimiento se puede obtener la tasa de ensuciamiento (mbar/día) para cada uno de los distintos caudales.

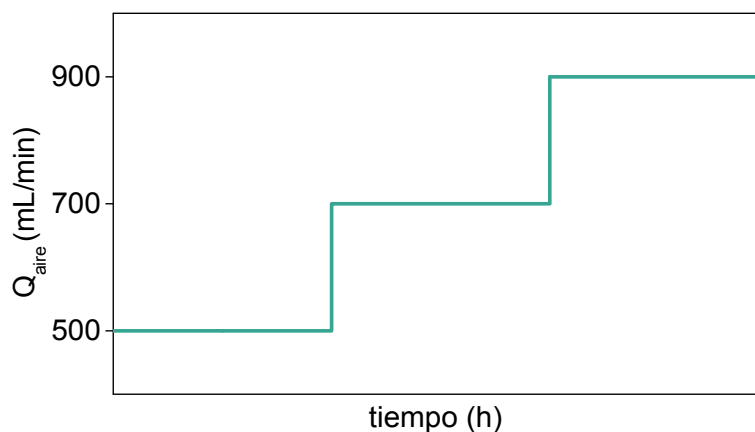


Figura III-8. Variación del caudal de aire con el tiempo

III.3.4.2. Separación de las membranas

Como se ha comentado en la sección III.1 se diseñaron unas placas de metacrilato de metilo para simular las membranas contiguas que existirían en un módulo de varias membranas. Se pretendía así conocer cuál es el efecto que tiene la distancia de separación entre las membranas.

Para ello se realizaron dos experimentos con la misma membrana. En el primero de ellos se mantuvo la separación de 1 cm entre la membrana y las placas de metacrilato. Se mantuvo hasta que se alcanzó una presión elevada. Después, se lavó la membrana químicamente y se puso en marcha otra vez en el reactor con una separación de 2 cm.

III.3.4.3. Concentración de sólidos en el reactor

La concentración de sólidos suspendidos en el reactor es una variable difícil de controlar. Para este proyecto se ha querido trabajar en un intervalo de 4000 a 8000 mg/L. Normalmente en las EDAR tenían una concentración inferior a la deseada, por lo que se traía un mayor volumen de lodo activo y se concentraba por decantación. Por ello, en las diferentes etapas de esta investigación se ha trabajado con distintas concentraciones en

el reactor biológico, pero para poder ver este efecto para una misma membrana, se realizaron dos ensayos. Para el primero se trabajó con una concentración de 4000 mg/L. Al finalizar el experimento se limpió la membrana químicamente y además se alimentó ARS concentrada al reactor hasta que se consiguió aumentar la concentración a 6000 mg/L y se realizó el segundo ensayo.

III.3.4.4. Flujo de permeado (Tiempo de residencia hidráulico – TRH)

Una de las variables que más afecta al ensuciamiento es el flujo de permeado. Para comprobar dicho efecto en el sistema, se han realizado experimentos divididos en etapas. En cada una de estas se ha ido variando el caudal de permeado, modificando la apertura de las bombas peristálticas.

Se empezaba con flujos bajos y se iban aumentando hasta que se alcanzaban valores altos de PTM. En otros experimentos, se volvía al flujo de origen después de aumentar el flujo, para poder comprobar si así se volvía a restablecer la presión.

En este caso, variar el flujo de permeado es análogo a modificar el tiempo de retención hidráulico (TRH), que se define como el volumen del reactor dividido por el caudal de entrada (Ec. III-2). Como ya se ha mencionado, el caudal de entrada es igual al caudal de salida, ya que el volumen de líquido en el reactor se mantiene constante. De esta manera se obtiene un parámetro que se corresponde con el tiempo medio que está el agua residual en el interior del biorreactor.

$$TRH = \frac{V \text{ (volumen reactor)}}{Q \text{ (caudal de operación)}} \quad (\text{Ec. III-2})$$

III.3.4.5. Carga másica (F/M)

La carga másica es la relación entre la carga orgánica diaria (F) y la biomasa presente en el reactor (M) (Ec. III-3):

$$F/M = \frac{DQO_e \cdot Q}{X \cdot V} \quad (\text{Ec. III-3})$$

siendo:

DQO_e (mg O_2 /L): concentración de materia orgánica del ARS de entrada.

Q (mL/min): caudal de alimentación de ARS.

X (mg/L): concentración de microorganismos en el reactor (SST).

V (L): volumen del reactor.

Sistema experimental

Los experimentos se han llevado a cabo variando la carga orgánica diaria alimentada a los microorganismos (DQOe). Esta se ha variado de 500 a 1000 mg O₂/L, mientras que el resto de los parámetros se han mantenido constantes.

III.3.5. Ensayos microbiológicos

Se han realizado una serie de ensayos microbiológicos en el biorreactor, para conocer si el sistema MBR además de eliminar la materia orgánica de las aguas residuales es capaz, gracias a la filtración por membranas, de eliminar otra serie de contaminantes microbiológicos. En esta investigación se ha controlado la *Escherichia coli* y ooquistes/quistes de *Cryptosporidium* y *Giardia*.

III.3.5.1. Evaluación de la presencia *Escherichia coli* en el permeado

Estos experimentos se han hecho con lodo recién traído de la depuradora (*Depuradora Andorra Sierra de Arcos, Teruel*), ya que en el sistema de laboratorio al no tener aporte de *E.Coli* (por alimentar agua residual sintética), esta bacteria desaparece al cabo de tiempo.

Para ello, se realizaban distintos cultivos del lodo crudo directamente del biorreactor, y a su vez se realizaban cultivos del permeado (agua filtrada) durante varios días para ver la presencia o ausencia de dicha bacteria. Estos cultivos se han realizado según el protocolo que se muestra en el apartado III.2.2. Además, también se evaluaba la presencia de bacterias coliformes.

Por último, estos ensayos se han realizado para distintas membranas, con y sin capa selectiva para evaluar el efecto de la misma.

III.3.5.2. Evaluación de la presencia de ooquiste/quistes de *Cryptosporidium* y *Giardia*

La primera etapa consistía en la extracción mediante una bomba con el filtro de gomaespuma de los lodos de la depuradora para analizar la cantidad de protozoos en los mismos. Esta etapa se realizaba en la propia EDAR para tener suficiente cantidad de muestra para poder filtrar (50 L).

Posteriormente se inoculaba en el biorreactor una cantidad de parásitos suficiente como para poder detectarlos en el permeado. El límite de detección es de 1 ooquiste/quiste por litro. Por ello, si se espera que la retención, en el mejor de los casos, sea del 99,9%, según la (Ec. III-4), la cantidad mínima debería ser mayor a 30000 parásitos.

$$\frac{\text{Cantidad de inóculo de ooquistes/quistes}}{\text{Volumen reactor}} \cdot 0,001 \geq 1 \quad (\text{Ec. III-4})$$

En los experimentos se han inoculado 100000 ooquistes de *Cryptosporidium* y 100000 quistes de *Giardia*. De esta manera, con la retención del 99,9 %, se aseguraba poder medir 3 ooquistes/quistes por litro.

Una vez finalizado dicho proceso, se filtraba el agua depurada como ya se ha mencionado en el apartado III.2.2, y se analizaba la presencia de estos protozoos. Puesto que la cantidad de agua depurada que se necesitaba era de 50 L, se recogía toda el agua depurada de la instalación y se realizaba el filtrado cada 2-3 días cuando se tenía un volumen suficiente.

Estos experimentos se llevaron a cabo tanto para soportes como para soportes con capa fina, a fin de evaluar el efecto de retención de las distintas membranas.

III.4. Tratamientos superficiales de la membrana

Además de estudiar el comportamiento de un MBR y comparar distintas membranas, también se trabajó en modificar la superficie de las membranas para intentar reducir el ensuciamiento. En este bloque del sistema experimental, se van a detallar las dos modificaciones superficiales que se les realizaron a las membranas. Ambos tratamientos tenían como objetivo la disminución del ensuciamiento de la membrana. El primero de ellos creando un incremento de la hidrofiliidad; el segundo con propiedades bactericidas.

III.4.1. Tratamiento con NaOH

Mediante el tratamiento con hidróxido de sodio se pretendía aumentar la hidrofiliidad de la membrana. Este consiste en poner en contacto una disolución básica ($\text{pH} \geq 12$), con distintas concentraciones de NaOH en trozos de membrana de 2x2 cm o en polvo de la capa selectiva.

El proceso constaba de 3 etapas. En la primera se realizaba el tratamiento de la membrana o polvo con la disolución de NaOH (Pellets, PA-ACS, Panreac). Posteriormente, si la muestra era polvo, se realizaba un filtrado para recuperar el polvo de la disolución. Finalmente se lavaban las muestras con agua destilada hasta obtener un pH neutro para asegurar el final de la reacción. Se han probado distintas concentraciones de NaOH, distintas temperaturas de tratamiento y de tiempo de contacto de la muestra con la base. Los experimentos realizados se muestran en la Tabla III-6.

Para poder comprobar la presencia de grupos $-\text{OH}$, se han ensayado por FTIR (Bruker-Alpha Platinum-ATR), pero se ha comprobado que es una técnica poco sensible

para este caso; por eso se han llevado a cabo ensayos para medir el cambio de peso al someter a este polvo tratado a atmósferas secas (en presencia de H_2SO_4) y húmedas (con H_2O a temperatura ambiente).

Tabla III-6. Experimentos realizados en el tratamiento con NaOH en la membrana

Exp	Tipo de muestra	C_{NaOH} (M)	t (min)	Método caracterización
1	Membrana/Polvo	0,01	10	FTIR
2	Membrana/Polvo	0,01	30	FTIR
3	Membrana/Polvo	0,1	10	FTIR/Atm seca vs húmeda
4	Membrana/Polvo	0,1	30	FTIR/Atm seca vs húmeda
5	Polvo	0,5	10	Atm seca vs húmeda
6	Polvo	0,5	30	Atm seca vs húmeda

III.4.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata

Con objeto de disminuir el ensuciamiento en la membrana, se ha llevado a cabo una modificación superficial con nanopartículas (NPs) de Ag siguiendo el protocolo descrito en bibliografía (Lv et al., 2009).

En primer lugar, se trataba la membrana con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES, 98% *Alfa Aesar*). Este aminosilano sirve para fijar las NPs a la superficie de la misma. Este se une por un lado a la membrana con un enlace Si-O-Si y por el otro extremo a las NPs de plata con un enlace N-Ag como se puede ver en la Figura III-9.

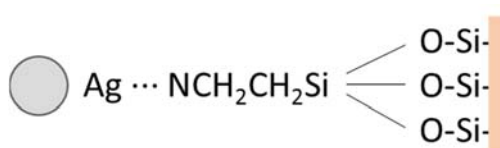


Figura III-9. Esquema del tipo de enlace del APTES con las NPs Ag y la membrana

Se han preparado disoluciones del 1, 5, 10 %wt de APTES en etanol para observar el nivel de fijación. Se han cortado membranas en trozos de 1 cm x 1 cm x 0,8 cm y se han sumergido durante 30 min a temperatura ambiente en la disolución de APTES. Finalmente se secaron en estufa durante 12 h a 120 °C.

Las NPs de Ag han sido sintetizadas mediante el *Proceso Poliol* (Fievet et al., 1989), que se basa en la disolución de un compuesto metálico inorgánico o una sal en un líquido (poliol). La suspensión se agitaba a una temperatura dada hasta la completa reducción del

compuesto de Ag^+ a Ag^0 . Además, se usaban estabilizadores para prevenir la aglomeración de las NPs. En este trabajo se ha reducido el nitrato de plata en etilenglicol usando polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. Este proceso no usa ningún producto tóxico que pueda afectar a la calidad del agua. Para su caracterización, se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se ha utilizado nitrato de plata (Puro, *PanReac*), etilenglicol (99% PS, *PanReac*) y PVP (polivinilpirrolidona) (K30, $\text{Mr} = 44000\text{-}54000 \text{ g/mol}$, *PanReac*). En una síntesis se preparaban 20 mL de una disolución de PVP de 2200 ppm y se añadía gota a gota 20 mL de disolución de nitrato de plata de 1700 ppm. La solución resultante se mantenía en agitación durante 4 horas.

Para finalizar, se sumergía la membrana en la disolución con nanopartículas durante 24 horas con agitación, para conseguir una distribución homogénea de las nanopartículas en la membrana.

III.4.2.1. Ensayos microbiológicos para ver la actividad antibacteriana de la membrana

La actividad antibacteriana de la membrana se comprobó en placas de cultivo. En primer lugar, se sembraba lodo crudo del reactor y se colocaba el trozo de membrana en el centro. Se esperaba poder apreciar una zona de inhibición cercana a la membrana, donde no crecieran ni bacterias coliformes ni *E.Coli*.

Para hacer un control (blanco), en una de las placas no se colocaba nada, en otra placa se colocaba membrana sin NPs de plata y en las otras se ponían membranas con nanopartículas. Al día siguiente se miraban las placas para ver si en la zona cercana a las membranas tratadas habían crecido bacterias o no. Además, para comprobar el efecto de las nanopartículas, en una placa se dispusieron estas sobre el lodo crudo.

III.5. Ensayos en MBR utilizando membranas con nanopartículas de plata

Además de probarlos en placas de cultivos, se hicieron modificaciones en membranas acanaladas y se ensayaron en el MBR, siguiendo la metodología descrita en el apartado III.3.2 de esta memoria. En el apartado III.4.2.1 se explica cómo realizar el tratamiento para una membrana de 2 cm^2 , mientras que las acanaladas tienen 400 cm^2 . Por esto se realizó un escalado de la síntesis de nanopartículas y del tratamiento de la misma. La membrana pequeña, de 2 cm^2 , llevaba 1079 ppm de plata, que es lo que se obtiene de una síntesis de las nanopartículas. En la Tabla III-7, se pueden ver los distintos

escalados que se realizaron, tanto en la cantidad de Ag en la membrana, como en la síntesis de las nanopartículas. Los ensayos 1, 2 y 3 se realizaron en la planta MBR.

Tabla III-7. Ensayos de modificación de membranas acanaladas con NPs de Ag

Ensayo	Área membrana (cm ²)	ppm Ag	Nº Síntesis NPs	Concentración Ag en la síntesis (ppm)
Base	2	1079	1	1079
Teórico	400	215800	-	-
1	400	107900	5	21580
2	400	10790	2	5395
3	400	2158	2	1079

III.6. Cálculo de la velocidad de consumo de sustrato

Para calcular la velocidad de consumo de sustrato de los microorganismos, se han realizado una serie de experimentos que se dividen en varias etapas. En primer lugar, se añadía al biorreactor una cantidad de ARS con una DQO conocida, siendo esta de aproximadamente 250 mg (O₂)/L. En ese momento (t=0 min), y periódicamente (5, 10 o 30 minutos), se tomaba con una pipeta Pasteur una muestra de lodo activado. Con la ayuda de un filtro poroso de vidrio (40-90 µm), se separaban los microorganismos y flóculos del agua filtrada. Posteriormente se analizaba la DQO de todos los líquidos filtrados. A su vez, durante todo el experimento, se medía el oxígeno disuelto con el tiempo (ver Figura III-10).

De esta manera se obtiene la variación de la concentración y del oxígeno disuelto con el tiempo. Para ajustarlo se ha utilizado una cinética de tipo Monod (Ec. III-5).

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{k \cdot C_A \cdot C_C}{k_M + C_A} \quad (\text{Ec. III-5})$$

siendo:

k = constante cinética

C_A = concentración de sustrato en el medio (DQO)

C_C = concentración de microorganismos en el licor mezcla (SST). Para estos experimentos esta es constante.

k_M = la constante de Monod, que equivale a la concentración de A cuando las células se reproducen a la mitad de su velocidad máxima.

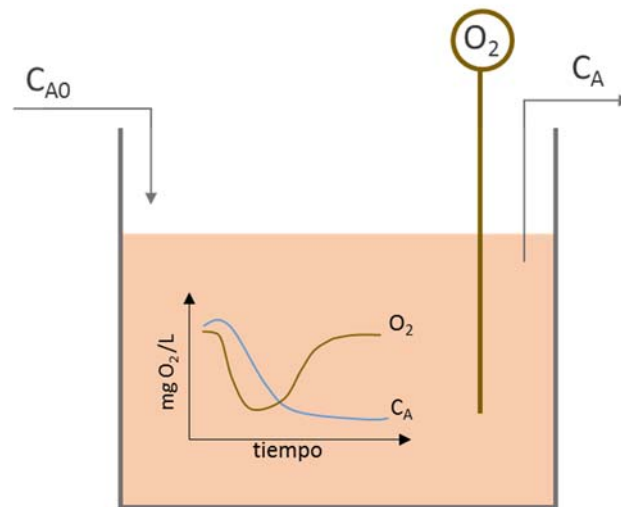


Figura III-10. Esquema del sistema experimental para el cálculo de la velocidad de consumo de sustrato.

Estos experimentos se han realizado con tres aguas residuales sintéticas distintas. Todas ellas siguen como base la composición de la Tabla III-2, pero tienen modificaciones. La primera agua sintética es la que se muestra en dicha tabla, la segunda no incluye proteínas (peptona y extracto de carne) y la tercera no incluye glucosa. Se pretende determinar si hay diferencias en la cinética con la composición del ARS.

III.7. Determinación experimental del coeficiente de transferencia

Para la obtención del coeficiente de transferencia de oxígeno se ha utilizado un método dinámico (Bandyopadhyay et al., 1967). Esta técnica mide la actividad respiratoria de los microorganismos. El método se basa en la medición de la concentración de oxígeno disuelto, tras parar la aireación durante un tiempo y volver a airear después.

En la primera etapa (Etapa I, Figura III-11) se suspendía la aireación y se medía en continuo la evolución del oxígeno disuelto durante este periodo de tiempo. La concentración de oxígeno disminuye, en ese periodo, a una tasa equivalente al consumo de oxígeno producido por la respiración de los microorganismos (Ec. III-6):

$$\frac{dC_{O_2}^I}{dt} = -Q_{O_2} \cdot X \quad (\text{Ec. III-6})$$

Donde $C_{O_2}^I$ es la concentración de oxígeno disuelto, Q_{O_2} la velocidad específica de consumo de oxígeno ($\text{mg}(\text{O}_2)/\text{mg}(\text{células})\cdot\text{min}$) y X la concentración de células ($\text{mg}(\text{células})/\text{L}$). El producto de Q_{O_2} y X es la velocidad de utilización de oxígeno por los

microorganismos (VUO), y se obtiene de la pendiente de la recta de concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo (ver Figura III-11).

Sin llegar a niveles muy bajos de oxígeno se volvía a restablecer la aireación en el biorreactor en la segunda etapa (Etapa II). Aquí la concentración de oxígeno ($C_{O_2}^{II}$), aumentaba hasta que se alcanzaba la concentración en el estado estacionario. La Ec. III-7 permite calcular el coeficiente de transferencia de oxígeno ($K_L a$) en esta etapa. La aplicación de estas ecuaciones y la linealización realizada se mostrará en el Capítulo IV (Resultados).

$$\frac{dC_{O_2}^{II}}{dt} = (K_L a) \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}^{II}) - Q_{O_2} \cdot X \quad (\text{Ec. III-7})$$

Donde $C_{O_2}^*$ es la concentración de oxígeno disuelto correspondiente al equilibrio con el aire.

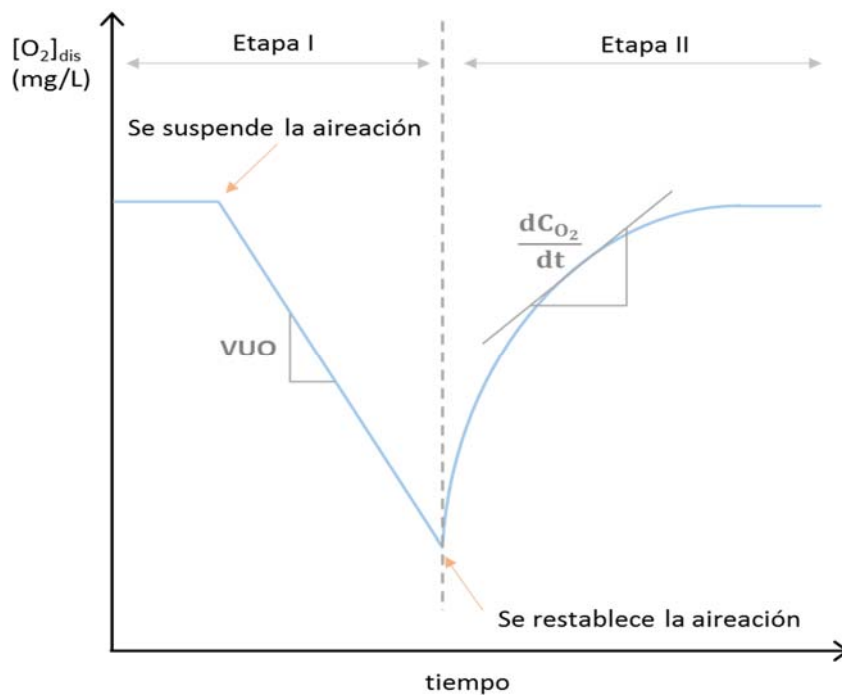


Figura III-11. Variación de la concentración de oxígeno en un biorreactor al suspender y restablecer la aireación. Protocolo experimental para obtener $K_L a$

IV. Capítulo IV. Resultados

Contenido del capítulo

IV.1. Sistema de lodos activados en el biorreactor de membrana	87
IV.1.1. Microbiología de lodos activados	87
IV.1.2. Mallado del reactor	89
IV.2. Parámetros del biorreactor de membrana	89
IV.2.1. Flujo crítico	90
IV.2.2. Condiciones óptimas de operación	93
IV.2.3. Efecto del caudal de aireación	96
IV.2.4. Separación entre las membranas	98
IV.2.5. Efecto de la concentración de sólidos en el reactor (SST)	99
IV.2.6. Efecto del flujo de permeado	100
IV.2.7. Efecto de la carga másica sustrato a microorganismo (F/M)	102
IV.2.8. Efecto de la temperatura en la eliminación de materia orgánica	103
IV.2.9. Efecto de la limpieza química	104
IV.3. Comparación entre las distintas membranas en el MBR	110
IV.3.1. Comparativa entre los soportes MA3 y MA3_RR	110
IV.3.2. Influencia del soporte en dos membranas con capa selectiva	111
IV.3.3. Ensayo de los soportes MCAM1 y MCAM2	113
IV.3.4. Efecto del contenido de arcilla en la capa selectiva para las membranas MCAM2	113
IV.3.5. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto de temperatura de cocción de la capa	115
IV.3.6. Ensayo de las membranas MCAM-C55-b con y sin defectos de extrusión	116
IV.3.7. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto del tiempo de deposición de la capa	117
IV.3.8. Ensayo de las membranas con capa de óxido de titanio	118
IV.4. Ensayos microbiológicos	120
IV.4.1. Evaluación de la presencia Echerichia coli en el permeado	120
IV.4.2. Evaluación de la presencia de ooquiste/quistes de Cryptosporidium y Giardia	123

IV.5. Tratamientos superficiales de la membrana.....	124
IV.5.1. Tratamiento con NaOH	124
IV.5.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata.....	126
IV.5.2.1. Ensayos sobre trozos de membrana en placas de cultivo	127
IV.5.2.2. Ensayos en el MBR con membranas acanaladas con NPs de Ag ..	129
IV.6. Velocidad de consumo de sustrato	132
IV.7. Coeficiente de transferencia de oxígeno	134

IV.1 Sistema de lodos activados en el biorreactor de membrana

En este apartado se va a mostrar, por un lado, la caracterización microbiológica que se ha realizado del lodo activado, y por otro, el mallado del biorreactor para comprobar su homogeneización.

IV.1.1. Microbiología de lodos activados

Los microorganismos que forman los lodos activados son hongos, protozoos, organismos filamentosos y bacterias. Muchos de estos tienen la capacidad de agregarse formando un flóculo biológico que permite una alta eficiencia de decantación secundaria, lo que redundaría en una mayor calidad del efluente tratado. En el reactor MBR esta característica no es relevante, puesto que no existe decantación sino filtración. Algunos de los flóculos se pueden ver en la Figura IV-1.

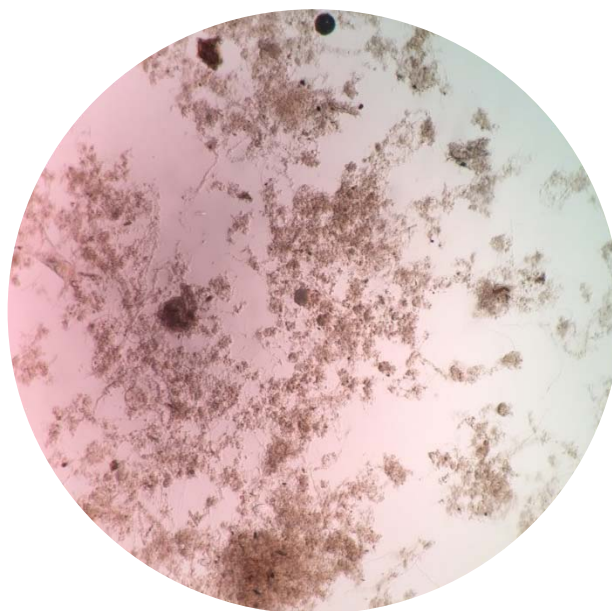


Figura IV-1. Flóculos de lodos activados MBR (aumento $\times 10$)

Los protozoos son organismos microscópicos, unicelulares y en su mayoría heterótrofos y aerobios. Actúan como bioindicadores de las plantas de tratamiento, ya que son sensibles a los compuestos tóxicos y a la ausencia de oxígeno. Después de las bacterias, son los segundos degradadores de materia orgánica y se alimentan de bacterias libres. En la Figura IV-2, se puede ver un conjunto de protozoos ciliados (*Epistylis sp.*).

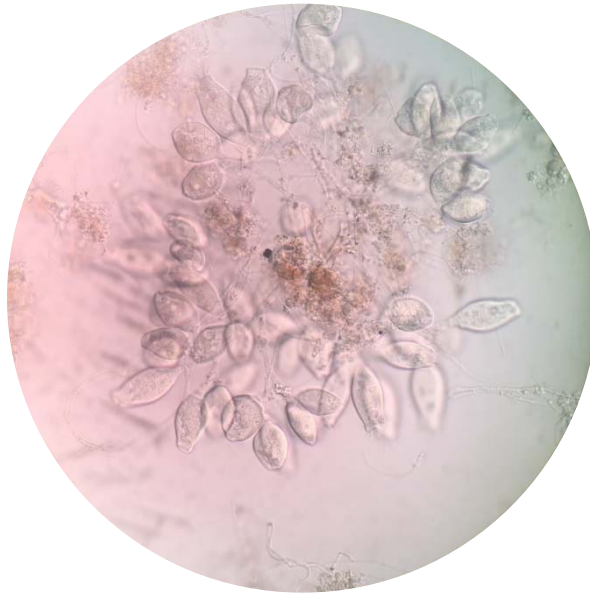


Figura IV-2. *Epistylis sp* en lodos activados en el MBR (aumento $\times 40$)

También se han observado rotíferos, que son organismos pluricelulares. Tienen distintas formas y tamaños (50-500 μm) y tienen una estructura más compleja que los protozoos. La mayoría son móviles. Se encuentran en sistemas con una estabilización buena y con oxígeno disuelto sobrante. Metabolizan partículas sólidas y se alimentan de protozoos y bacterias. Contribuyen a la clarificación del efluente. Indican tiempos de retención medio altos. Se alimentan de protozoos y bacterias. Su presencia indica una elevada edad de lodos y una buena calidad del efluente (Slàdeček, 1983). En la Figura IV-3 se puede ver un rotífero presente en los lodos activados.



Figura IV-3. Rotífero lodos activados en el MBR (aumento $\times 40$)

IV.1.2. Mallado del reactor

La homogeneización en la concentración del biorreactor es un parámetro muy importante, ya que permite comprobar que la aireación es efectiva y no existen zonas muertas o zonas con déficit de oxígeno. Para ello, se ha dividido el biorreactor en 8 secciones, tal como se indica en la Figura IV-4. En cada una de ellas se han analizado la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración de sólidos (SST). Como se observa en la Figura IV-4, los valores de DQO y de SST son muy similares para las 8 zonas en las que se ha dividido el reactor, por lo tanto, la aireación establecida, sobre la que se hablará en un apartado posterior, es suficiente para mantener la homogeneidad del biorreactor de lodos activados.

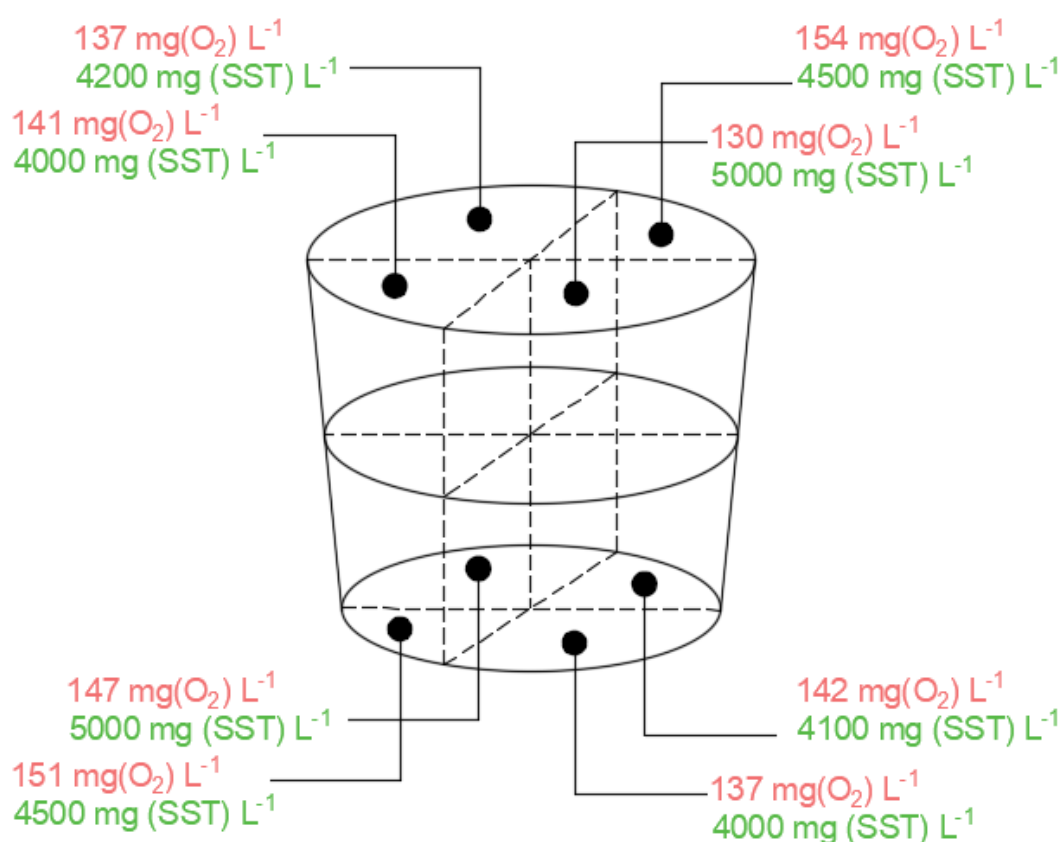


Figura IV-4. Mallado del reactor con valores de DQO y SST. Aireación externa de 2 L/min

IV.2. Parámetros del biorreactor de membrana

Se ha estudiado cómo afectan algunas de las siguientes variables al ensuciamiento de los biorreactores de membrana. Para ello se va a determinar el flujo crítico en el MBR y las condiciones óptimas de operación. También se va a analizar el efecto sobre el ensuciamiento del caudal de aireación, la separación entre las membranas, la

Resultados

concentración de sólidos en el biorreactor, el flujo de permeado y relación carga másica (F/M). También se ha analizado el efecto producido por la temperatura en la eliminación de la materia orgánica. Al igual que se habla de la limpieza física (condiciones óptimas de operación), se van a detallar los resultados obtenidos al realizar la limpieza química en varias membranas.

En este apartado no se muestra la caracterización fisicoquímica del agua, ya que esta se detallará en el siguiente apartado IV.3, donde se comparan las diferentes membranas probadas. En este, únicamente se explica cómo afecta cada variable al ensuciamiento o a la eficacia de eliminación de materia orgánica.

Las condiciones de operación son las estándar que se muestran en la Tabla III-5, (sección III.3.4). En el caso de la variable ensayada se detallará su valor en cada uno de los apartados.

IV.2.1. Flujo crítico

Estos experimentos se han llevado a cabo con la membrana MA3. En una primera serie de ensayos se utilizó agua con proteína animal (BSA) y con BSA + levadura, como aproximación al licor mezcla. En la Figura IV-5.a) se puede ver como usando solo proteína (BSA) no se aprecia ensuciamiento en la membrana, ya que la presión transmembrana se mantiene constante; tampoco se aprecia un ciclo de histéresis. Para determinar el flujo crítico en condiciones más cercanas a las de operación real se añadió levadura, lo que provoca un ensuciamiento más severo en la membrana (Figura IV-5.b)). A diferencia de la situación anterior, en este caso sí existe una histéresis importante; es decir, una diferencia significativa entre los valores de subida y bajada del ciclo de permeación. En la gráfica se puede determinar el flujo crítico (círculo amarillo), como aquel en el que la tendencia de los valores de la presión transmembrana (PTM) vs. Flujo (J) deja de ser lineal. Es decir, a partir de $51 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, la membrana experimenta un ensuciamiento irreversible. De hecho, la histéresis tan elevada puede deberse a que el flujo crítico se ha superado ampliamente durante el experimento. Realizando el mismo experimento, pero con aireación, se puede ver en la Figura IV-5.c), cómo no se produce ensuciamiento, ni existe flujo crítico en ese intervalo de valores de flujo. Por lo tanto, en estas condiciones experimentales la aireación disminuye el ensuciamiento de esta membrana.

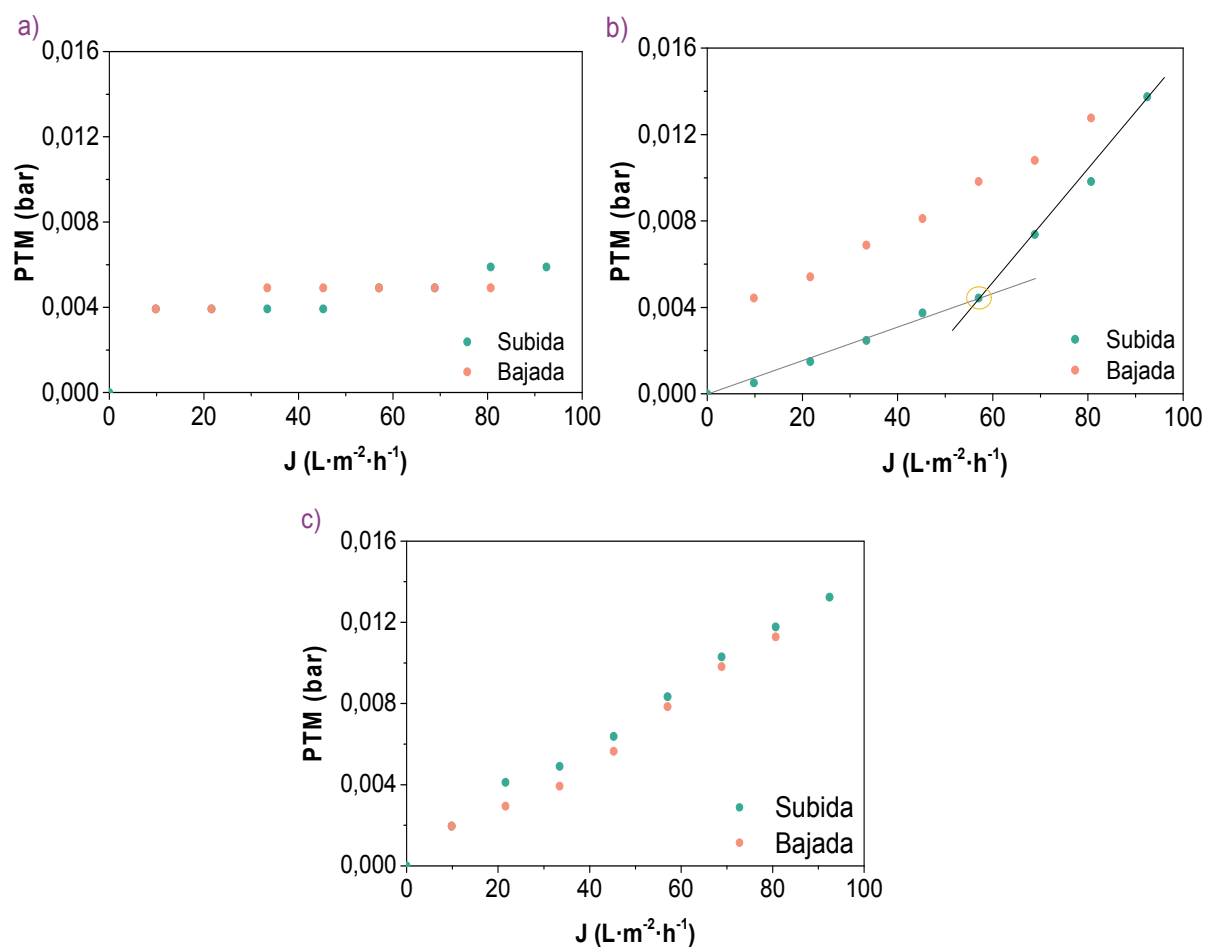


Figura IV-5. Variación de la presión transmembrana (PTM) respecto al flujo de permeado (J). a) con BSA disuelto (0,6 g/L), b) con BSA (0,6 g/L) + levadura (0,043 g/L) disueltas. c) con BSA (0,6 g/L) + levadura (0,043 g/L) + aireación (300 mL/min).

Para comprobar el funcionamiento de las membranas a lo largo del tiempo, se realizó un experimento trabajando a flujo de permeado constante de 40 L·m⁻²·h⁻¹. En la Figura IV-6 se muestra cómo la presión transmembrana permanece constante a lo largo del tiempo. Por lo tanto, se puede decir que, con estas membranas, y con lodo simulado con estas bajas concentraciones de levadura, se puede trabajar a valores altos de flujo de permeado si se trabaja con aireación.

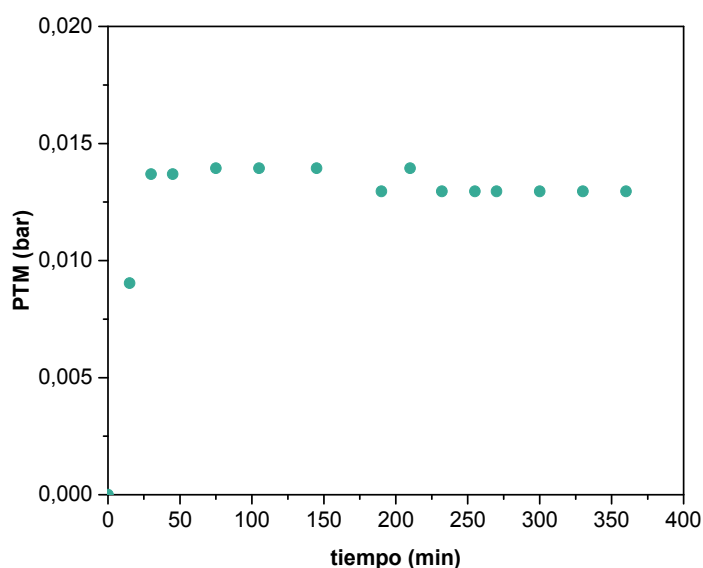


Figura IV-6. Variación de la presión transmembrana (PTM) respecto del tiempo para un caudal de permeado constante ($40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) con BSA ($0,6 \text{ g/L}$) + levadura ($0,043 \text{ g/L}$) + aireación (300 mL/min).

Al aumentar la concentración de levadura a 4 y 8 g/L para conseguir una mejor simulación de la cantidad de SST, habitual en un MBR de lodos activados, se ha observado que existe un flujo crítico en ambos casos (Figura IV-7). Para el caso de 4 g/L se observa un flujo crítico de $125 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Aumentando al doble la concentración de levadura, este disminuye a $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Así como en la Figura IV-5.c), la presencia de aireación era suficiente para no obtener un flujo crítico; para concentraciones más altas se alcanza este flujo crítico dentro del intervalo de condiciones estudiado. Además, la presión transmembrana para un mismo flujo, es mayor conforme mayor es la concentración de sólidos en suspensión. Estos efectos concuerdan con lo descrito en bibliografía (Navaratna and Jegatheesan, 2011).

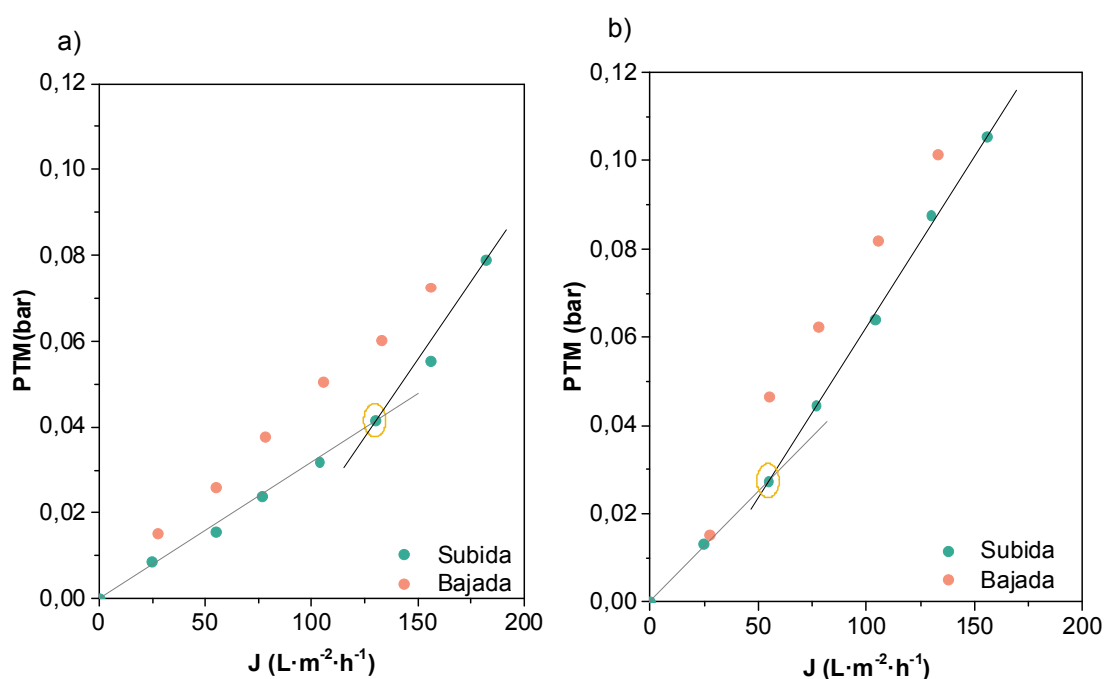


Figura IV-7. Efecto de la concentración para el flujo crítico. a) con BSA (0,6 g/L) + levadura (4 g/L) +aireación (300 mL/min). b) con BSA (0,6 g/L) + levadura (8 g/L) + aireación (300 mL/min).

IV.2.2. Condiciones óptimas de operación

Se realizaron ensayos preliminares para seleccionar las mejores condiciones de funcionamiento de la instalación, utilizando una alimentación de agua residual sintética y con lodos obtenidos a partir de depuradora. Los periodos de relajación y el contralavado ayudan de manera física a la eliminación del ensuciamiento de la membrana. En la fase de relajación se deja de succionar agua a través de la membrana y en la fase de contralavado, se impulsa agua con el mismo caudal que en la fase de permeación, pero en sentido contrario. Desde el punto de vista organizativo, en adelante, los ciclos de operación serán indicados como una serie de tres números correspondientes a los tiempos de permeado – relajación – contralavado. Todos los experimentos de este tipo se han realizado con una membrana MA3 que se limpiaba químicamente con hipoclorito sódico y ácido cítrico entre experimentos (ver Tabla III-3, pág. 72). Los distintos ciclos probados se indican en la Tabla IV-1.

Tabla IV-1. Duración de las etapas en los ciclos de operación para la membrana MA3.

Ciclo Operación	PERMEADO	RELAJACIÓN	CONTRALAVADO
C0	t	-	-
C1	9'	0'	1'
C2	9'	1'	1'/30'
C3	4'30''	0'	1'
C4	9'	30''	30''
C5	9'	30''	1'

Para comprobar el efecto de la duración de la relajación y del contralavado, se llevó a cabo un experimento sin realizar ninguno de los dos, es decir, únicamente con la fase de permeado. Como se aprecia en la Figura IV-8, la operación sin limpiezas físicas (etiquetada como “permeado”), genera un aumento importante de la diferencia de presión transmembrana (PTM) en pocos minutos de trabajo. Esto muestra la importancia de establecer unos ciclos de operación que mitiguen el ensuciamiento de la membrana y además sean eficientes. El concepto de eficacia está relacionado con el caudal promedio filtrado, ya que los tiempos de relajación y contralavado reducen el caudal promedio de agua filtrada en estos sistemas. El ciclo C1, en el que no existía relajación pero había un minuto de contralavado, mostró valores muy altos de PTM (0,6 bar en 30 horas de trabajo). Se puede deducir que el contralavado solo, es menos efectivo que la relajación en la disminución del ensuciamiento (Wu et al., 2008).

En el ciclo C2 se decidió darle más peso a la relajación y hacer contralavado de 1 minuto cada 30 minutos. El aumento de presión transmembrana no fue tan acusado como en el anterior, pero también se acabaron alcanzando valores muy altos.

En el ciclo C3 se mantenían las condiciones del C1, excepto el tiempo de permeado que se reducía aproximadamente a la mitad. Este tipo de ciclo muestra mucha menor diferencia de presión transmembrana a lo largo del tiempo, como era de esperar, ya que el contralavado se realizó con mayor frecuencia; por el contrario, es un ciclo mucho menos eficiente, ya que el tiempo de obtención de agua filtrada se reduce del 90% al 82%, y el caudal medio del 80% del caudal durante la fase de permeación al 64%. Para llegar a un compromiso entre el caudal medio de agua filtrada y ensuciamiento de la membrana, se probó el ciclo C4, obteniéndose valores aceptables de la diferencia de presión con el tiempo. Se decidió por último (C5) modificar este último ciclo, añadiendo más tiempo de contralavado para tratar de disminuir más la presión transmembrana. Los resultados muestran que el ensuciamiento es ligeramente menor, pero no hay una gran diferencia entre este y el anterior (C4), pero sí que la hay en el tiempo de operación, que varía del

90% al 86%, y en el caudal medio, que disminuye del 85% del caudal durante la fase de permeación al 78%. En conclusión, se decidió que el mejor ciclo de operación era el C4, en el que la relajación y el contralavado tienen el mismo peso para mitigar el ensuciamiento. A partir de ahora, todos los experimentos son realizados con el ciclo C4.

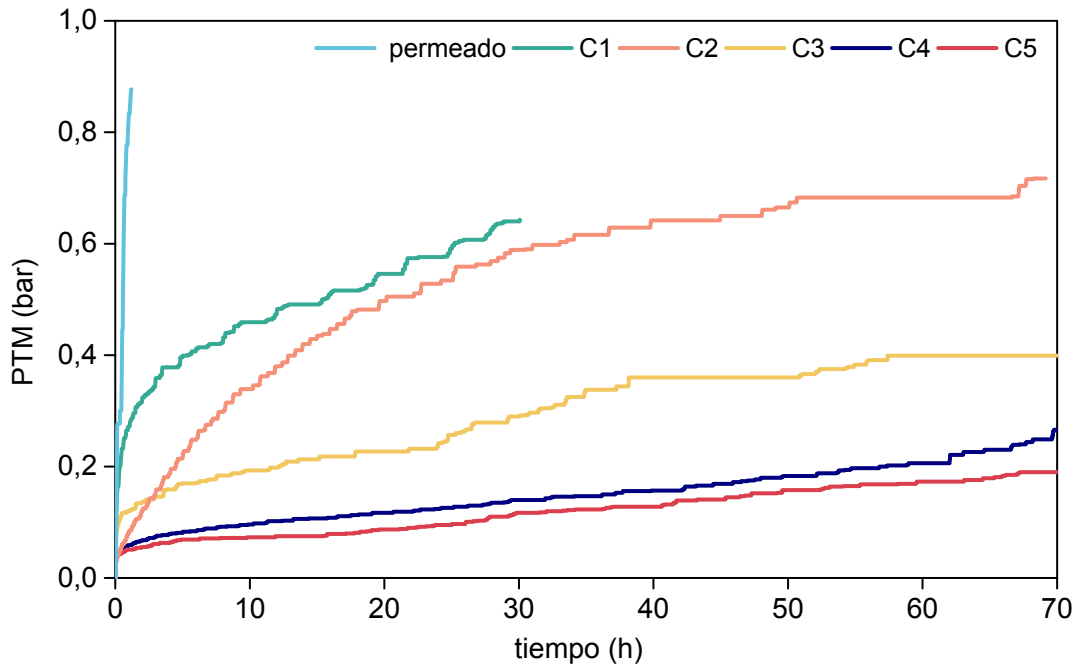


Figura IV-8. Evolución de la presión transmembrana (PTM) operando con diferentes ciclos de operación

Se ha calculado la tasa de ensuciamiento (ver Ec. IV-1) en diferentes intervalos de los experimentos (se denomina experimento completo, en todos los casos 24 horas de duración). Los resultados se muestran en la Figura IV-9. En la primera hora de experimento se puede ver que esta es muy superior a la global del experimento, lo que se explicaría por la formación de la torta al principio de cada ensayo (Hong et al., 2002). También se observa que para aquellos ciclos que no tienen tiempo de relajación (C1 y C3), la tasa es mucho mayor; por lo tanto, la ausencia de tiempo de relajación incrementa la formación de torta en el inicio del experimento. Este efecto no es notable a lo largo del tiempo porque el ciclo C3 es de los que presenta una tasa de ensuciamiento baja.

$$Tasa\ de\ ensuciamiento = \frac{\Delta(PTM)}{\Delta t} \quad Ec.\ IV-1$$

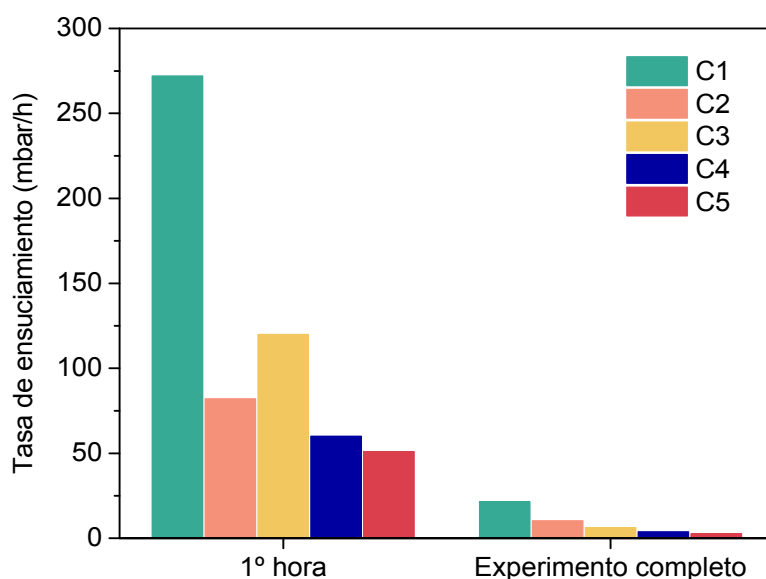


Figura IV-9. Evolución temporal de la tasa de ensuciamiento para los distintos ciclos de operación.

IV.2.3. Efecto del caudal de aireación

La aireación en la zona de la membrana es una de las variables claves para la disminución del ensuciamiento. Las burbujas y el fluido suben paralelos a la membrana, arrastrando la capa de microorganismos que se pueda adherir a esta.

Este efecto se midió para varias membranas. Se probaron 3 caudales de aireación. La tasa de ensuciamiento se obtiene como la pendiente de la recta obtenida al representar la diferencia de presión transmembrana (PTM) respecto del tiempo de operación (Figura IV-10). Como el caudal de aireación se iba incrementando para cada una de las etapas, se obtiene su correspondiente tasa de ensuciamiento (en bar/h). Hay que destacar, que las primeras horas de experimento no se tienen en cuenta para el cálculo del ensuciamiento, ya que como se ha comprobado, las primeras horas no tienen el mismo comportamiento que las posteriores. Como era de esperar, conforme se aumenta el caudal de aireación en la zona de la membrana (500, 700 y 900 mL/min), disminuye el ensuciamiento. Esto puede comprobarse en los valores de las pendientes de la Figura IV-10 (ver detalle para cada uno de los caudales mencionados), para los que la tasa de ensuciamiento ha sido 0,0015, 0,0012 y 0,0009 bar/h, respectivamente. Por facilidad en el manejo de los números, en adelante se cuantificará en mbar/día. De este modo, el ensuciamiento con el caudal inferior de aireación es de 36 mbar/día, mientras que para el caudal más alto es de 21,6 mbar/día, es decir se reduce el ensuciamiento hasta en un 40%.

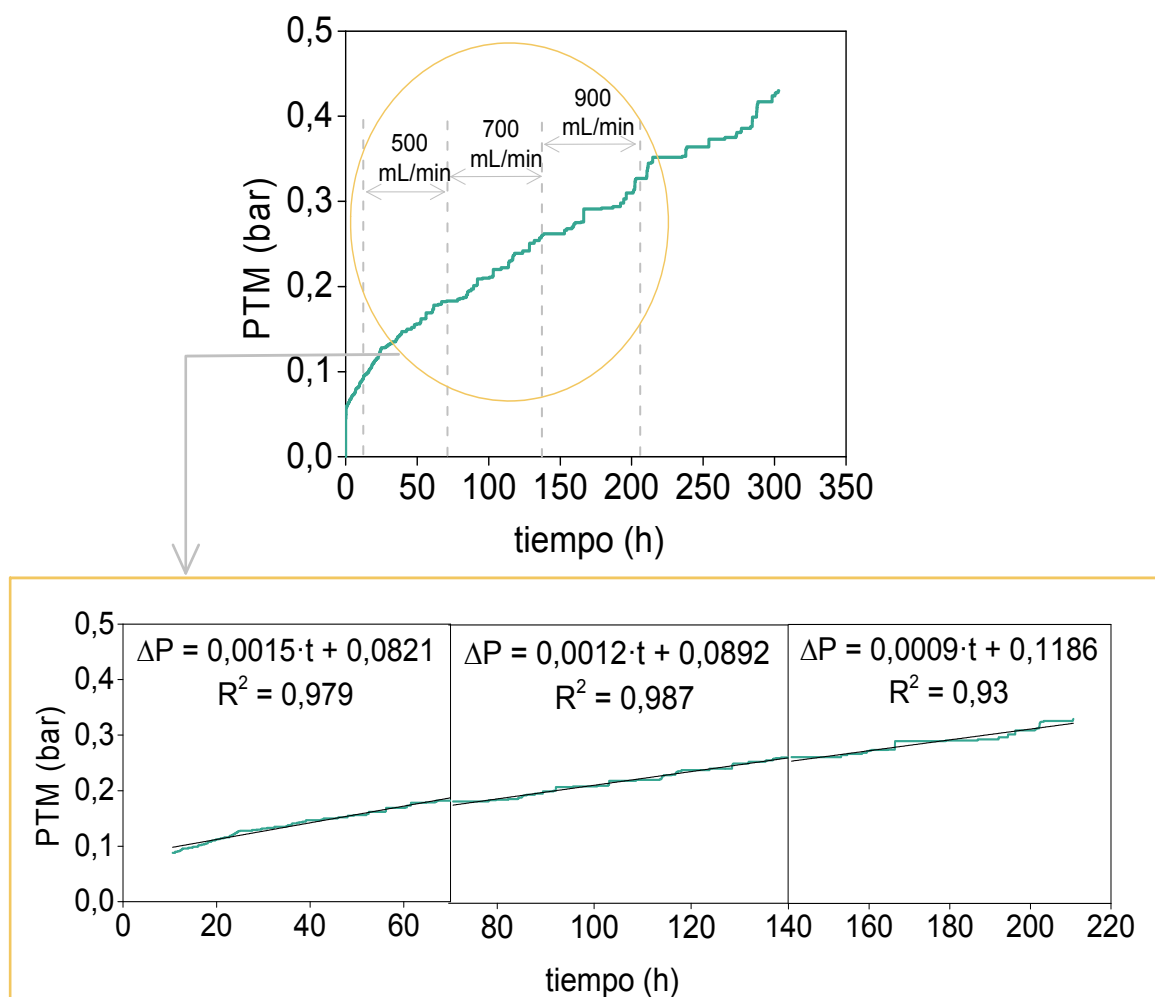


Figura IV-10. Efecto del caudal de aireación sobre el ensuciamiento de la membrana. Para la membrana MA3-1-C60-a con una permeación de $15 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Experimento completo (arriba) y etapas para cada caudal de aireación con sus regresiones lineales (abajo).

Estos experimentos se han llevado a cabo para otras membranas, todos ellos en las mismas condiciones de operación y con el mismo flujo de permeado ($15 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). La tendencia en la disminución de la tasa de ensuciamiento conforme aumenta el caudal de aireación se mantiene para todas las membranas (ver Figura IV-11). También se aprecia como la disminución es mayor de 500 a 700 mL/min que de 700 a 900 mL/min. Este efecto se ve más claro para la membrana MCA-1-C60-a y MCAM2-C55-b.

Dado que una de las desventajas de los MBR es el alto coste energético asociado a la compresión, en un sistema industrial habría que encontrar aquel que ofreciera un compromiso económico entre el consumo energético y el ensuciamiento.

De entre los utilizados, el caudal intermedio (700 mL/min) corresponde a una demanda específica de oxígeno en la zona de la membrana (SAD_m) de $1,15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Si se compara con los valores de referencia de plantas, SAD_m tiene valores desde

Resultados

0,18 a $1,28 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Por lo tanto estaría dentro de los valores habituales; además, los MBR de membranas planas suelen tener un valor de SAD_m más alto, porque suelen trabajar a un flujo de permeado más alto (Drews, 2010) (Rahimi et al., 2011).

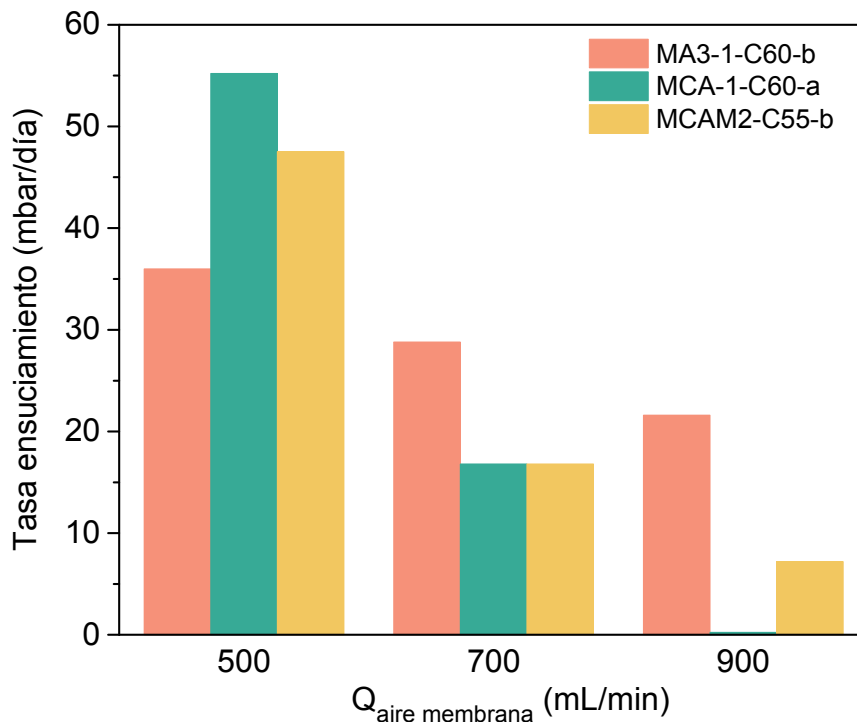


Figura IV-11. Tasa de ensuciamiento vs caudal de aireación para varias membranas

IV.2.4. Separación entre las membranas

El espacio existente entre membranas contiguas (separación) es un parámetro importante, ya que en un MBR industrial se trabaja con módulos de membranas (*cassettes*) y no con una sola, por lo que el espaciado entre ellas limitará el efecto del ensuciamiento por arrastre de los fluidos en movimiento. El fluido bifásico presente en el tanque está constituido por una mezcla de lodo activado y aire que fluyen hacia arriba y tangencialmente a la membrana, mientras que el permeado pasa a través de la membrana. La misión de la aireación, además de proporcionar oxígeno a los microorganismos, es asegurar que los lodos fluyen correctamente creando un flujo vertical y con recirculación en el reactor, lo que tiene como consecuencia minimizar la capa de ensuciamiento que se adhiere a la membrana.

En la Figura IV-12 se muestra la tasa de ensuciamiento para la membrana MA3_RR en días consecutivos de operación y con dos separaciones distintas (1 y 2 cm). Ambas separaciones parecen mostrar un ensuciamiento muy similar, excepto en el primer día, en que la que tiene una mayor separación, presenta también un mayor ensuciamiento.

Esto se puede explicar porque al contar con una distancia mayor, la velocidad a la que sube el fluido es menor, y por lo tanto, la fuerza de arrastre que ejerza sobre la membrana será menor, traduciéndose en más ensuciamiento. Este mismo efecto se ve al final de la operación: mientras la que cuenta con una separación de un centímetro mantiene una tasa de ensuciamiento prácticamente constante, la otra tiene un límite operacional creando una capa que no puede eliminarse por el flujo de aireación y fluido.

Como conclusión y para el resto de los ensayos, se decidió trabajar con una separación entre membranas de 1 cm.

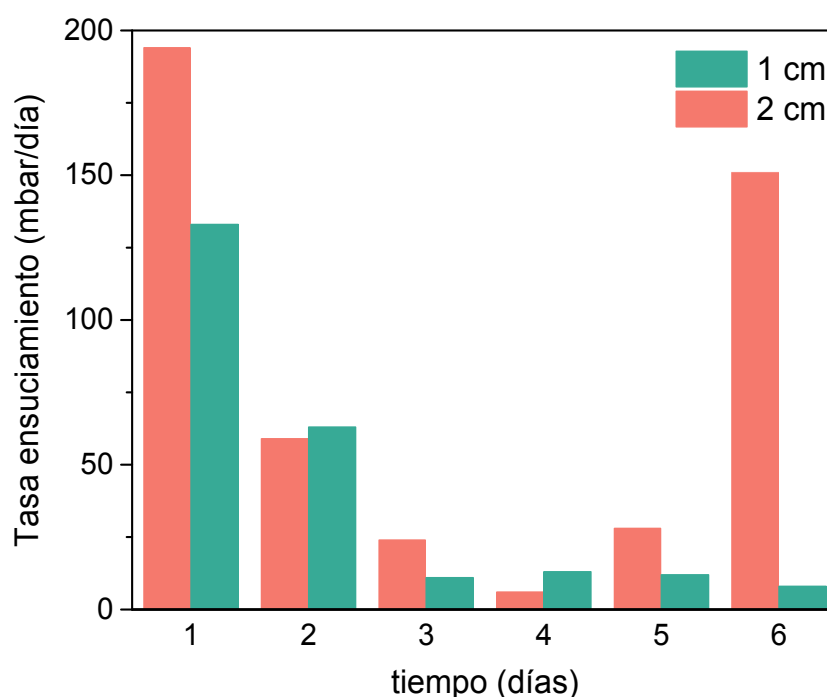


Figura IV-12. Tasa de ensuciamiento vs tiempo para la membrana MA3_RR variando la separación entre las membranas

IV.2.5. Efecto de la concentración de sólidos en el reactor (SST)

La concentración de microorganismos afecta al ensuciamiento de la membrana, siendo este mayor cuanto más se aumenta la misma, como se puede ver en la Figura IV-13. Para la misma membrana (MCAM2-C55-b'), la tasa de ensuciamiento se duplica cuando se aumenta un 33% la concentración (4000 mg/L a 6000 mg/L) (Trussell et al., 2007). Esto se debe a un aumento en la capa de ensuciamiento que se forma en la membrana, en los primeros días de operación, ya que, en ambos casos, tras un periodo de tiempo, la presión transmembrana se estabiliza. En el caso de trabajar a 4000 mg/L, se estabiliza en 0,4 bar

Resultados

y para el caso de mayor concentración de sólidos en 0,6 bar. En cuanto a la eliminación de materia orgánica, se espera una mayor eficacia con una cantidad de microorganismos superior. Efectivamente, en este caso, la eliminación es de un 95 y 97% con 4000 y 6000 mg/L respectivamente, obteniéndose en ambos casos valores muy inferiores a lo marcado por la legislación (ver Tabla I-1, apartado I.1.2).

La tasa de ensuciamiento depende del tipo de membrana, y no solo de los sólidos suspendidos disueltos, sino de la población de microorganismos, contenido de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) (Meng and Yang, 2007) y la viscosidad del medio (Yigit et al., 2008). En esta investigación no se ha llegado a medir el contenido de EPS, ni se ha realizado un estudio exhaustivo de la población de microorganismos. No obstante, el experimento se realizó con la misma partida de lodos de depuradora, tratando así de disminuir la variabilidad debida a esos posibles factores. Como se verá más adelante, este MBR ha trabajado a concentraciones de más de 8000 mg/L con tasas de ensuciamiento menores a las de la Figura IV-13 utilizando otras membranas.

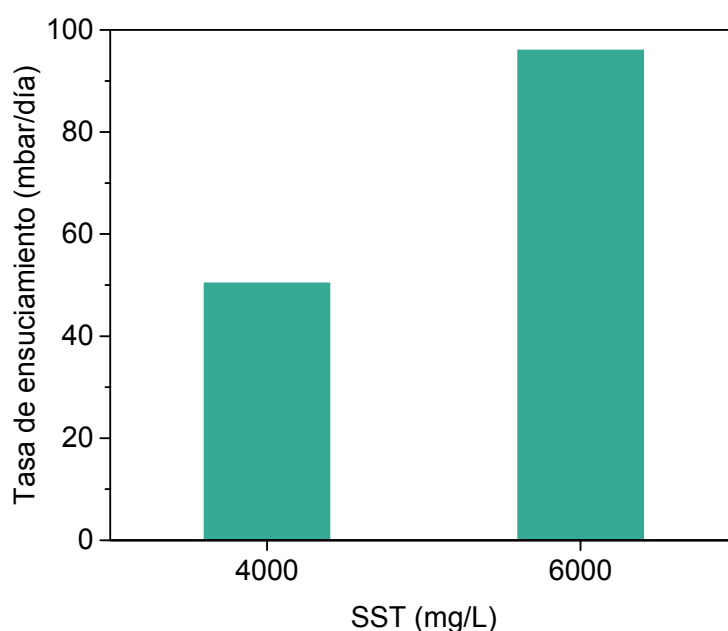


Figura IV-13. Efecto de la concentración de sólidos vs tasa de ensuciamiento

IV.2.6. Efecto del flujo de permeado

El flujo de permeado es el cociente entre el caudal de permeado y el área externa de membrana. En la Figura IV-14 se muestra un experimento dividido en 4 etapas consecutivas, en las que se varía el flujo de permeado para la membrana MCAM2-C60-b-

Ti1'. Los primeros 7 días se operó a un flujo constante de $12 \pm 2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Durante la siguiente etapa se aumentó al doble el flujo de permeado y se observó un aumento brusco de la presión transmembrana. Esto se debe seguramente a estar trabajando por encima del flujo crítico para este tipo de membrana. Al ver este comportamiento, se redujo el flujo al valor inicial. Lo primero que se observó es que la diferencia de presión transmembrana disminuye solo hasta 0,2 bar. Esto indica que se había formado una capa de ensuciamiento como consecuencia de ese aumento excesivo del flujo de permeado. Además, aun bajando el caudal, la diferencia de presión transmembrana seguía subiendo. Esto se debe al taponamiento de los poros de la membrana, y a que se ha creado un ensuciamiento residual que sólo se puede eliminar químicamente. Tras la limpieza química y con el caudal inicial análogo al del comienzo del experimento, se observó como la presión transmembrana se mantenía constante, pero no en el valor de la primera etapa (0,065 bar) sino en 0,15 bar. Esto implica que, durante las etapas anteriores, se había formado un ensuciamiento irreversible que había bloqueado parte de los poros de la membrana, disminuyendo así la permeación de la misma, desde 486 a $413 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$; es decir, se había perdido un 15% de su capacidad.

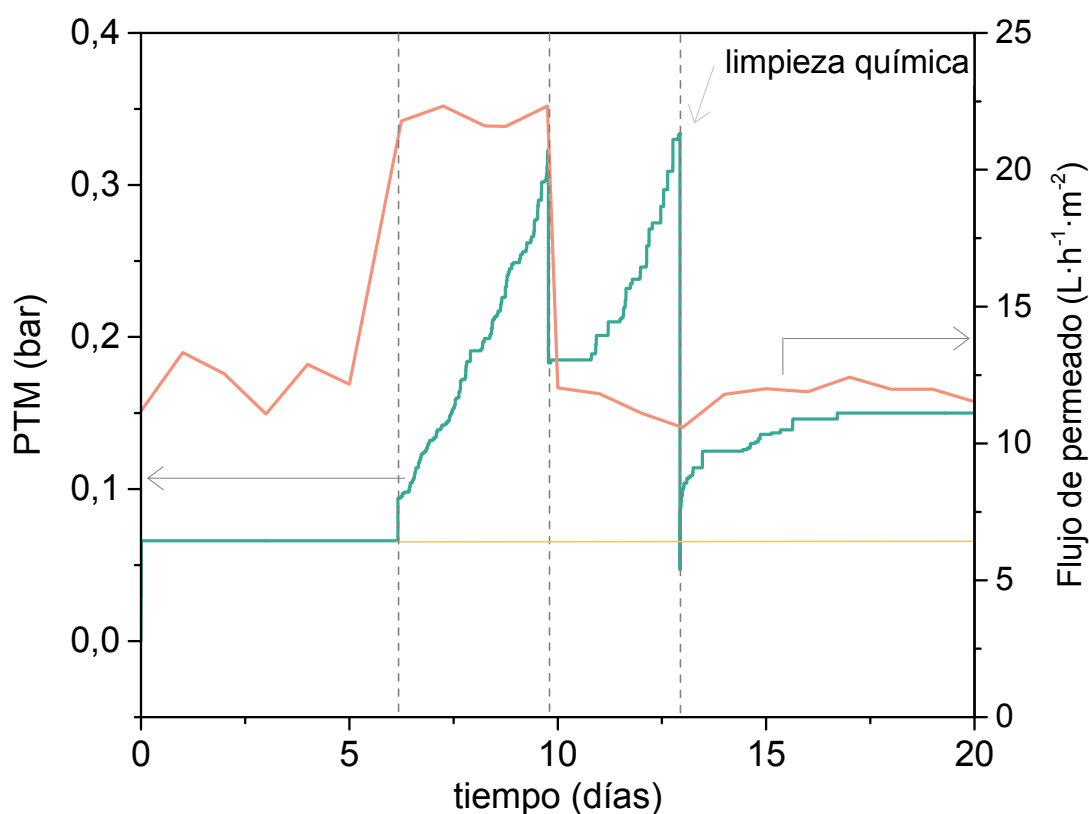


Figura IV-14. Efecto del flujo de permeado vs ensuciamiento para la membrana MCAM2-C60-b-Ti1'

IV.2.7. Efecto de la carga másica sustrato a microorganismo (F/M)

La relación de sustrato frente a microorganismos (F/M) es otro de los parámetros que afectan a los biorreactores de membrana. En este caso se ha modificado esta ratio variando la concentración de materia orgánica del agua residual sintética de 500 a 1000 mg (DQO)·L⁻¹. La Figura IV-15 muestra el ensuciamiento para la membrana MA3_RR. Lo que se observa es un aumento del ensuciamiento conforme se aumenta este parámetro. En este caso se trabaja a valores bajos de F/M, ya que el valor típico de F/M es inferior a 0,1 kg (DQO)·kg⁻¹ (SST) ·día⁻¹ (DeCarolis and Adham, 2007). Esto podría deberse a un exceso de sustrato que generara un aumento de sustancias poliméricas extracelulares (EPS), que son metabolitos excretados de la biomasa. Estas son conocidas como responsables del ensuciamiento generado en los MBR. Aun así, se debe destacar que, para ambos casos, la eficacia de eliminación de materia orgánica fue del 98%.

Trussell *et al.* (Trussell et al., 2006), reportaron que el ensuciamiento en los reactores biológicos de membrana aumentaba si se aumentaba la relación sustrato/microorganismo. Otro estudio (Dvořák et al., 2011), demostró que conforme disminuye la relación F/M, se forman menos sustancias poliméricas extracelulares, y por lo tanto existe un menor ensuciamiento. Por lo tanto, como conclusión, es deseable trabajar a relaciones bajas de F/M para evitar un ensuciamiento de la membrana.

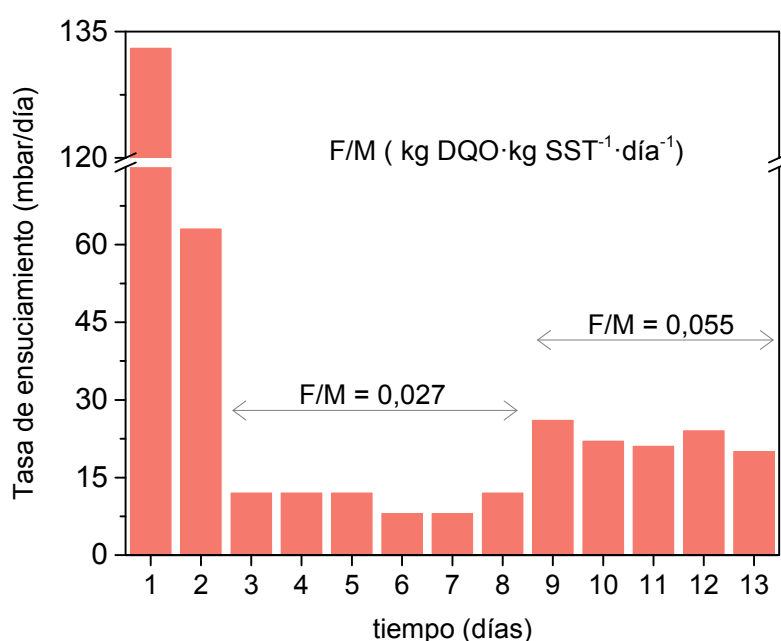


Figura IV-15. Efecto de la ratio F/M en el ensuciamiento de la membrana MA3_RR

En la Tabla IV-2, se muestra la caracterización fisicoquímica del agua filtrada, así como los parámetros del reactor para los experimentos anteriores. Se puede comprobar cómo la eficacia de eliminación de materia orgánica es muy similar en todos los casos, no observándose diferencias cuando se alimenta un ARS con el doble de concentración. Esta es una de las ventajas de los MBR: que trabajan a altas cargas y son muy competitivos para obtener un agua depurada de buena calidad (Hosseinzadeh et al., 2013).

Tabla IV-2. Caracterización fisicoquímica en el ensayo en el MBR para la membrana

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{permeado} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)
MA3_RR	528 ± 19	14 ± 7	97 ± 1	7 ± 0,8	7750 ± 823	6,0	25,0

IV.2.8. Efecto de la temperatura en la eliminación de materia orgánica

Los microorganismos encargados de la depuración de aguas residuales eliminan estas sustancias más rápido, y su función biológica es más activa, a temperaturas de 30 – 40 °C. Por lo tanto, la temperatura es un factor que afecta al proceso biológico. En un experimento en el laboratorio a baja temperatura (16 a 23 °C), no se conectó la resistencia para ver el efecto de la temperatura sobre la operación del MBR. Esto se realizó para la membrana MCA-1-C60-a. En la Figura IV-16 se puede ver la evolución de la DQO del permeado y de la temperatura con el tiempo. El agua residual sintética de entrada mantuvo un valor constante durante estos días. Se observa que cuando la temperatura baja por debajo de 19 °C, la DQO del permeado aumenta notablemente, y cuando se incrementa la temperatura, la eficacia de eliminación de materia orgánica es mejor, obteniéndose valores muy bajos de materia orgánica en el permeado.

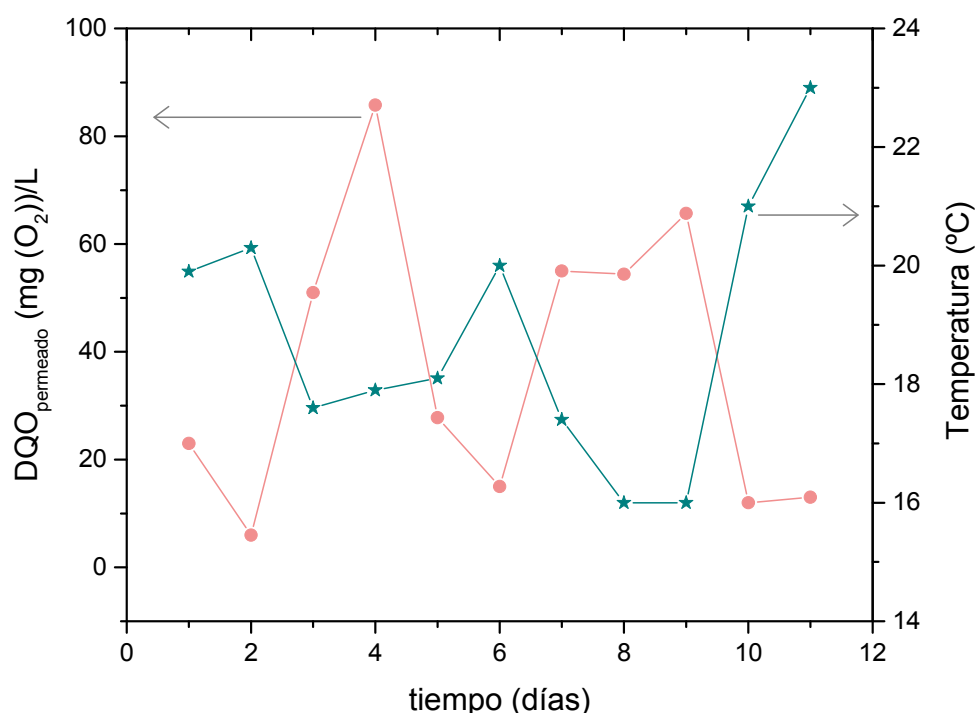


Figura IV-16. Variación de la DQO del permeado y la temperatura con el tiempo

IV.2.9. Efecto de la limpieza química

Todas las membranas cerámicas se limpiaron después de cada experimento, como se ha descrito previamente en el apartado III.3.2. Se detectó que algunas de ellas recuperaban la permeación, mientras que otras no lo hacían. En la Tabla IV-3 se muestra la permeación antes del experimento y la obtenida tras ser ensayadas y limpiadas químicamente. Además, se muestra el tiempo que han estado operando dichas membranas. Como se puede comprobar, la MA3, con la que se realizaron los ensayos de las condiciones de operación, fue limpiada químicamente en 5 ocasiones y en todas ellas mantuvo una permeación similar a la original. Hay que destacar que el tiempo de operación máximo de estas membranas fue de 150 horas. Las siguientes que se muestran son la MA3-1-C60-a y la MCA-1-C60-a. Ambas estuvieron 300 horas en funcionamiento, y sí que se vio una reducción de la permeación. Se probó a ensayar estas membranas posteriormente y la diferencia de presión transmembrana alcanzada fue de 0,8 bar en 4 horas de experimento, un ensuciamiento más rápido que con la membrana fresca. Esto demuestra, en este caso, un ensuciamiento no recuperable de la membrana. Este mismo comportamiento se observa para todas la MCAM que han sido ensayadas en periodos de operación de más de 300 horas. Esto mismo le afecta a la MA3_RR, para la que, tras realizar dos ensayos de corta duración (menos de 150 horas) para el estudio de la

separación de las membranas, recupera la permeación. Cuando esta se ensaya en un periodo de larga duración, como se ha visto en la Figura IV-15, la membrana presenta una disminución elevada de la permeación. Esta característica es común para las membranas con capa selectiva de arcilla, ya que para las de óxido de titanio la limpieza química es efectiva independientemente del tiempo de operación. Es cierto que, como se ha podido observar en el apartado de efecto de flujo de permeado, hay parte de ensuciamiento no recuperable para la membrana MCAM2-C60-b-Ti1', pero es mínimo comparado con el resto de las membranas cuya capa es de arcilla. Esto implica que las limpiezas químicas se deberían realizar periódicamente, evitando así la pérdida parcial o total de la permeación de estas.

Tabla IV-3. Variación en la permeación tras su uso en el MBR y posterior limpieza química

Membrana	Permeación agua (L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹)	Permeación agua tras experimentos (L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹)
MA3	4425	4312
MA3-1-C60-a	326	124
MCA-1-C60-a	714	524
MA3_RR	5678	5712/5541/2177
MCAM2 -C55-b	1321	989
MCAM2-C55-b'	911	815/511/312
MCAM2-C60-b-Ti1'	486	413
MCAM2-C55-d- Ti2'	683	645

Con la MCAM2-C55-b' se realizó un experimento de corta duración y se observó la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) sin realizarle ninguna limpieza química. Se comprobó la presencia de ensuciamiento en la superficie de la membrana (Figura IV-17). El análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) en la zona señalada, indica la presencia de materia orgánica (carbono), sodio, magnesio, potasio, fósforo, azufre cloro y hierro en la superficie de la membrana, además de los elementos presentes en la composición inicial (aluminio, silicio, calcio).

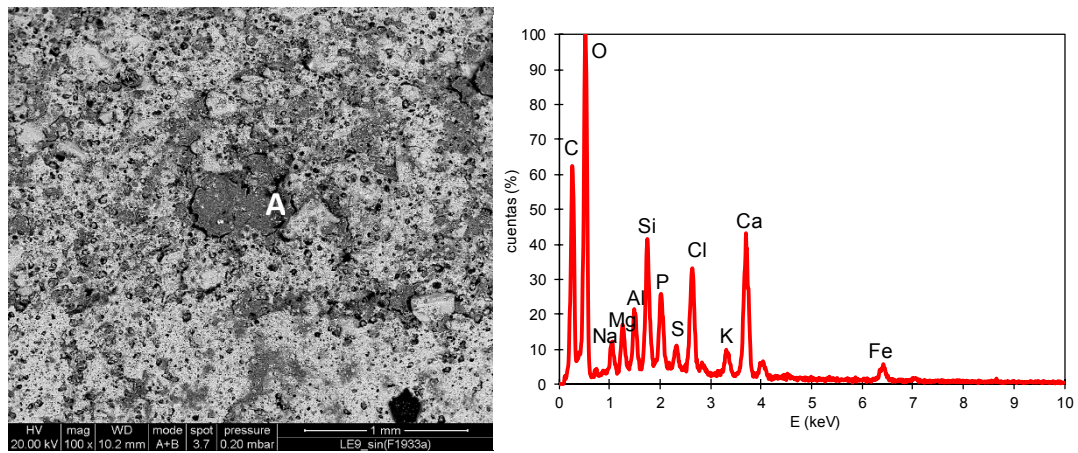


Figura IV-17. Microfotografía SEM de la superficie de la membrana sin limpiar y análisis EDX de la zona marcada como A.

Se provocó una fractura en la membrana para observar en el interior de la misma, y se comprobó que en el interior de los poros no había presencia de materia orgánica y como se puede ver, la mayoría de ellos quedan abiertos (Figura IV-18).

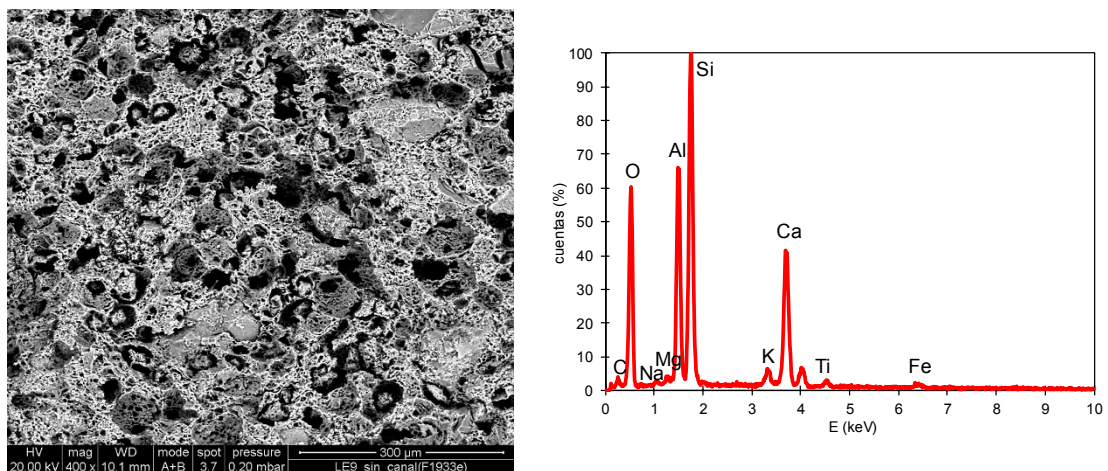


Figura IV-18. Microfotografía de la zona interior de la membrana sin limpiar y análisis EDX.

Tras realizar la limpieza de la membrana se observa cualitativamente cómo la superficie no presenta ensuciamiento en la misma (Figura IV-19), ya que el aspecto es similar al de una membrana limpia (Figura IV-20).

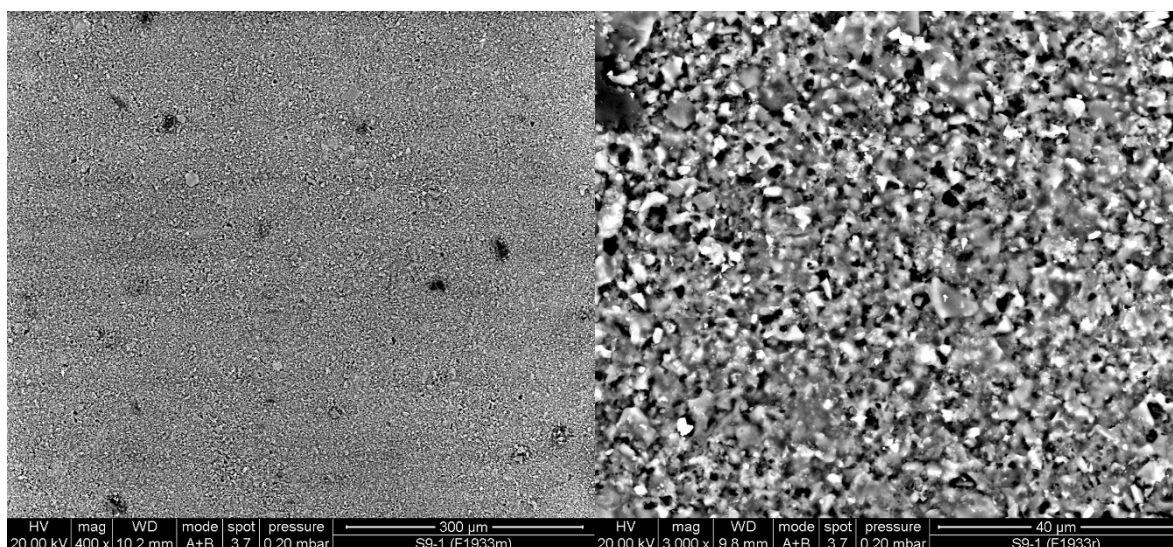


Figura IV-19. Superficie de la membrana MCAM2-C55-b' a 400x (izquierda), a 3000x (derecha).

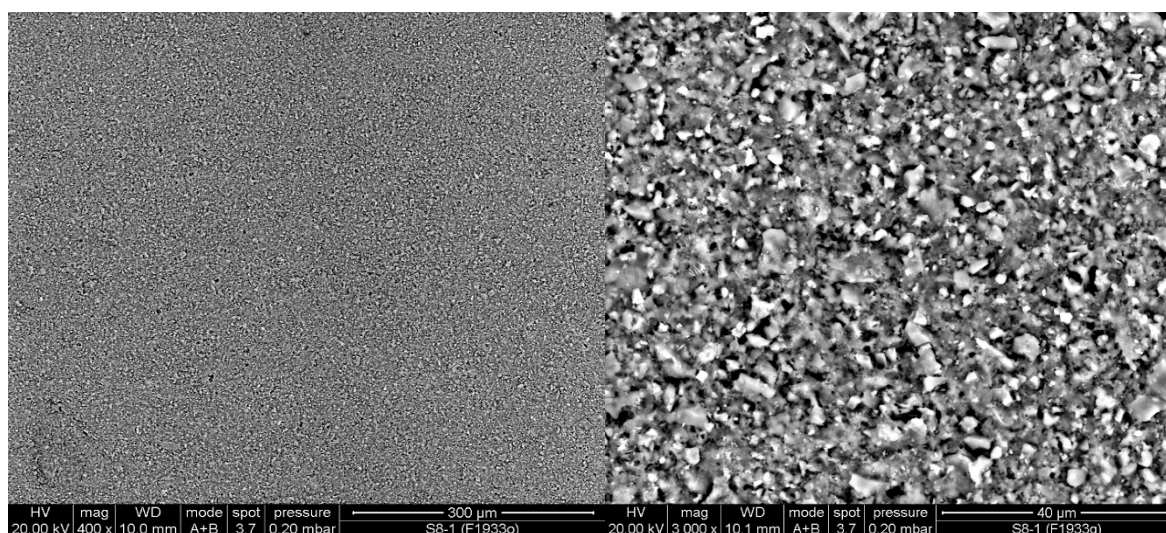


Figura IV-20. Superficie de la membrana MCAM2-C65 sin usar (membrana limpia) (400x).

Con esta misma membrana (MCAM2-C55-b') se realizó un experimento de larga duración, y se limpió químicamente. La permeación disminuyó en un 37% (Tabla IV-3). Por ello se probó a realizar una calcinación (500°C durante 8 horas) para eliminar la materia orgánica presente en la misma. Al volver a medir la permeación, ésta había disminuido en un 62%. Esto se explica mediante la fotografía de SEM (Figura IV-20), donde se aprecia la formación de cristales en la superficie de la membrana como consecuencia de la calcinación. Mediante el análisis EDX de los cristales se concluyó que se trataba de depósitos de CaCO_3 .

Resultados

A la vista de estos resultados, la calcinación no sería una medida adecuada para conseguir eliminar la materia orgánica de la superficie de las membranas, ya que produce la cristalización de sales en la superficie que causan un bloqueo mayor en los poros de la membrana (ver Figura IV-21).

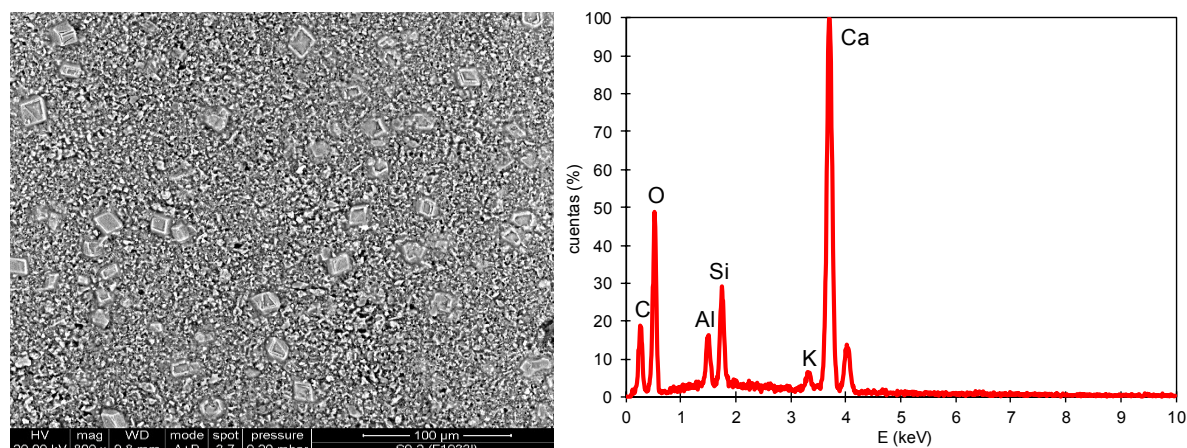


Figura IV-21. Imagen SEM y análisis de la superficie para la membrana MCAM2-C55-b' tras ser limpiada químicamente y calcinada

Además, la membrana MCAM2-C60-b-Ti1' se ensayó en el MBR y posteriormente se limpió químicamente, con lo que se recuperó la mayor parte de la permeación de la membrana (Figura IV-14). Paralelamente, se realizó el mismo estudio que el descrito anteriormente, pero en vez de ser limpiada químicamente por el interior de los poros, únicamente se limpió la superficie, eliminando así la capa de ensuciamiento superficial formada.

En la Figura IV-22 se observa que, si se realiza una limpieza química por la superficie y por dentro de los poros, se recupera la permeación de la membrana. Sin embargo, cuando únicamente se retira la capa externa, la presión sigue aumentando como si no se hubiera realizado ninguna limpieza. Por lo tanto y como conclusión, esto corrobora que a lo largo del tiempo, el ensuciamiento de las membranas se produce por el taponamiento de los poros, y no tanto por la capa de ensuciamiento formada en la superficie de la membrana.

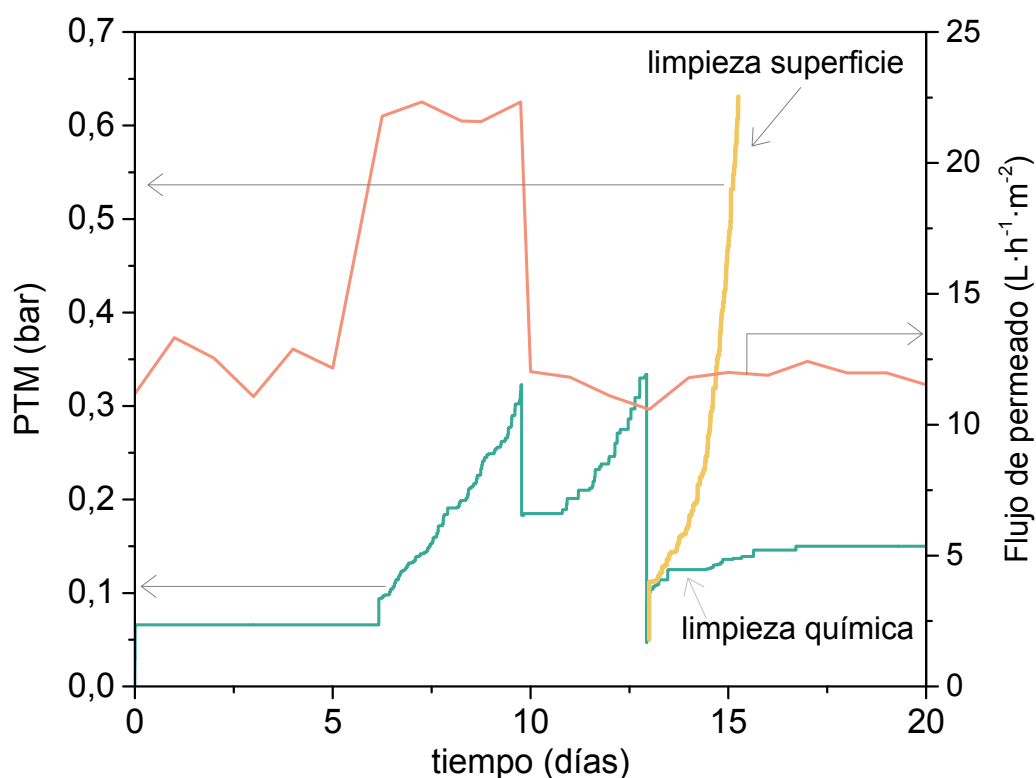


Figura IV-22. Efecto en la presión transmembrana de la limpieza química y la superficial.

Membrana MCAM2-C60-b-Ti1'

Por lo tanto, una vez acabado el estudio de las distintas variables analizadas, se han definido las condiciones de operación para mitigar en la medida de lo posible el ensuciamiento de las membranas. Estas se muestran en la Tabla IV-4. Todos los experimentos que se muestran a continuación se han realizado con estas condiciones.

Tabla IV-4. Condiciones óptimas de operación en el MBR

Flujo crítico	$< 50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
Condiciones de operación	(9' permeado – 30'' relajación – 30'' contralavado)
Caudal de aireación	$700 \text{ cm}^3 \text{ STP}/\text{min}$
Separación membranas	1 cm
Flujo de permeado	$15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
F/M	$0,027 \text{ kg (DQO)}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ (SST)}\cdot\text{día}^{-1}$
Temperatura	$> 19 \text{ }^{\circ}\text{C}$

IV.3. Comparación entre las distintas membranas en el MBR

Ya se ha descrito el efecto de algunas de las variables más influyentes en los biorreactores de membrana, y se han determinado las condiciones óptimas de operación que minimizan el ensuciamiento. A continuación, se comparan las diferentes membranas probadas a lo largo de esta investigación en las mismas condiciones (ver Tabla IV-4). Para ello se va a seguir la estructura del capítulo II, comparando primero los soportes fabricados con almidón, y posteriormente aquellos con cáscara de almendra, así como la existencia de capa selectiva o no, y todas las variables estudiadas. Además, se indicará la calidad del agua depurada para cada una de las membranas.

IV.3.1 Comparativa entre los soportes MA3 y MA3_RR

Se presentan en la Figura IV-23, los ensayos en la planta MBR de los primeros soportes fabricados acanalados MA3 y MA3_RR, ambos obtenidos con almidón como generador de poros. La presión transmembrana es muy similar en ambos casos para las primeras 60 horas de funcionamiento, pero posteriormente, la MA3 aumenta este valor a 0,8 bar a las 100 horas y la MA3_RR alcanza un máximo de 0,4 bar en 14 días. Esto se puede explicar ya que la MA3_RR tiene una permeación superior a la MA3 (5678 y 4425 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ respectivamente). Cabe destacar que en ambos casos la eliminación de materia orgánica tiene una eficacia superior al 90%, siendo superior para la MA3_RR (ver Tabla IV-5). Por los resultados observados, el soporte MA3_RR produce una presión transmembrana inferior, siendo la calidad del agua depurada similar en ambos casos.

Tabla IV-5. Caracterización fisicoquímica en el ensayo en el MBR para las membranas MA3 y MA3_RR

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{permeado} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)
MA3	494 ± 17	29 ± 6	94 ± 1	5 ± 0,6	6800 ± 952	6,5	27,5
MA3_RR	528 ± 19	14 ± 7	97 ± 1	7 ± 0,8	7750 ± 823	6,0	25,0

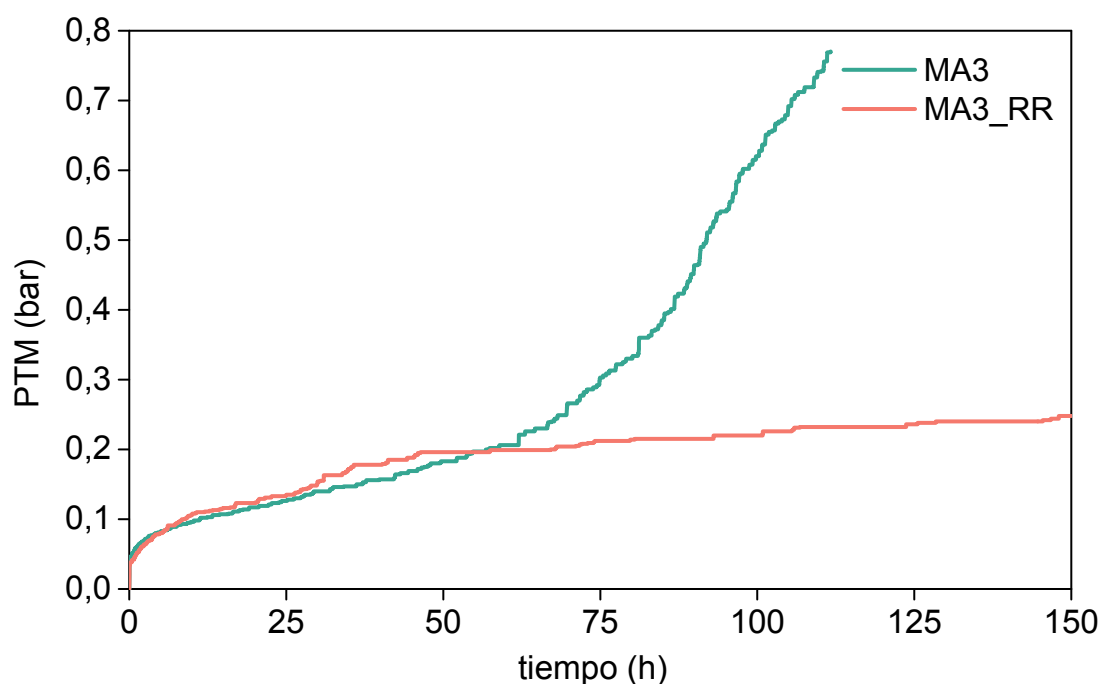


Figura IV-23. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MA3 y MA3_RR

IV.3.2 Influencia del soporte en dos membranas con capa selectiva

Ambos soportes tienen como capa selectiva la C60 (60% de arcilla), pero en un caso el soporte es el MA3, con almidón como generador de poro, y en el otro caso MCA, un soporte fabricado a partir de residuos y con cáscara de almendra. En la Figura IV-24, se puede ver que ambas membranas han estado funcionando en el MBR durante 400 horas sin llegar a valores muy altos de presión transmembrana.

Ya se ha visto en la Figura IV-23, que solo el soporte MA3 alcanzaba en poco tiempo valores elevados de ensuciamiento, mientras que, si se deposita una capa selectiva sobre el mismo, se puede operar en periodos más largos con un ensuciamiento mucho menor. Por lo tanto, el efecto de la capa selectiva es muy positivo para la operación en el MBR, aunque al aplicar dicha capa se disminuya la permeación de 4425 a 326 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹.

Si se comparara la presión transmembrana frente al tiempo para la MA3-1-C60-a y MCA-1-C60-a, se observa que la membrana fabricada a partir de residuos puede operar 120 horas más para alcanzar el valor de presión transmembrana de la otra. Esto también se puede explicar porque la permeación es el doble para la MCA-1-C60-a.

Resultados

En la Tabla IV-6 se muestra la caracterización fisicoquímica, en la que se observan buenas eficacias de eliminación de materia orgánica en ambos casos, y que la membrana MCA-1-C60-a, causa menor presión transmembrana a pesar de que está trabajando a un contenido en sólidos muy superior a la otra. Los resultados muestran que una membrana fabricada a partir de residuos ofrece menor ensuciamiento en su ensayo en el MBR, lo que supone una ventaja para este tipo de membranas, que se añade al menor coste respecto a las membranas de materias primas comerciales.

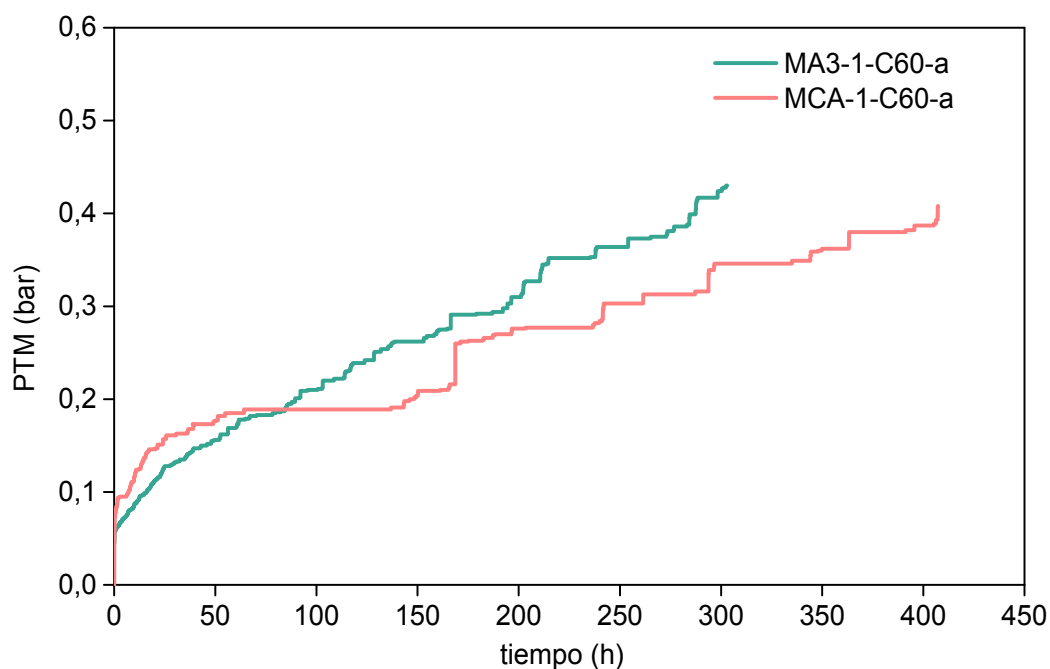


Figura IV-24. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MA3-1-C60-a y MCA-1-C60-a

Tabla IV-6. Caracterización fisicoquímica para las membranas MA3-1-C60-a y MCA-1-C60-a

Exp	DQOARS (mg O ₂ /L)	DQO _{permeado} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)
MA3-1-C60-a	542 ± 4	21 ± 12	96 ± 2	6 ± 0,5	5200 ± 282	7,3	21,5
MCA-1-C60-a	567 ± 15	35 ± 21	93 ± 4	7 ± 0,5	7800 ± 638	7,5	17,6

IV.3.3. Ensayo de los soportes MCAM1 y MCAM2

Los dos soportes que se extruyeron con la composición mejorada con cáscara de almendra (MCAM), y sin capa selectiva, fueron ensayados en el MBR. La Figura IV-25 muestra que los soportes MCAM alcanzan, en menos de un día, una elevada presión transmembrana. Ambos tienen menor permeación que el MA3. En el caso de los soportes fabricados con residuos, el valor de permeación entra dentro de los valores esperados y el tamaño de poro también, pero no funcionan de manera adecuada en el MBR. Aunque el comportamiento del MCAM1 es mejor que el MCAM2, el resto de los soportes se hicieron con el MCAM2, por la caracterización mostrada en el capítulo II.

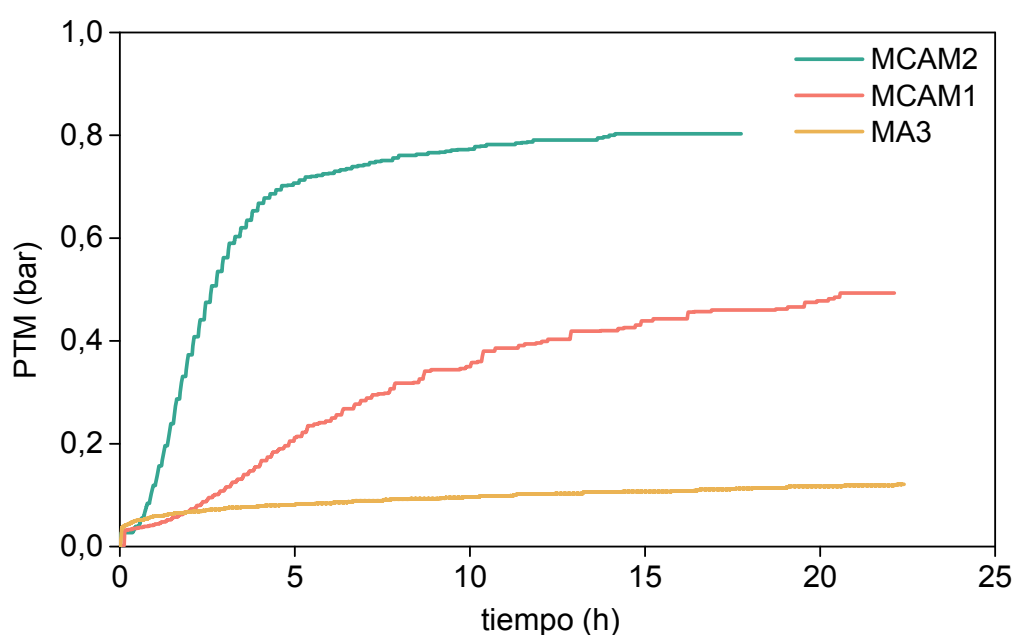


Figura IV-25. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para los soportes MA3, MCAM1 y MCAM2

IV.3.4 Efecto del contenido de arcilla en la capa selectiva para las membranas MCAM2

La Figura IV-26 muestra los resultados en el MBR de las distintas membranas con capa selectiva, cuya caracterización se ha mostrado en el capítulo II. Las capas C55 y C65 muestran claramente un comportamiento óptimo para la operación en el MBR, arrojando una presión transmembrana de 0,25 bar en 350 horas de trabajo. Sin embargo, la C50, C60 y C70 tienen un ensuciamiento elevado en pocas horas de operación. El caso de la C70 se podría explicar ya que tiene una permeación menor al resto. Sin embargo, la C50 y la C60 tienen una permeación similar, pero su comportamiento no se parece a la C55 y

Resultados

la C65. Lo que presentaba la C50 era un valor de tamaño medio de poro de $3,6\ \mu\text{m}$, siendo este el mayor de las cuatro. Por lo tanto, el ensuciamiento podría ser debido a un taponamiento de los poros de la membrana, ya que, al ser los poros relativamente grandes, algunos microorganismos pueden pasar a su interior y bloquearlos. En el caso de la C60 podría deberse a los defectos que presentaba la membrana en la superficie, que tenía mala adhesión de la capa selectiva. Por ello y con los resultados obtenidos, las capas con un 50, 60 y 70 % de arcilla se descartaron para este uso.

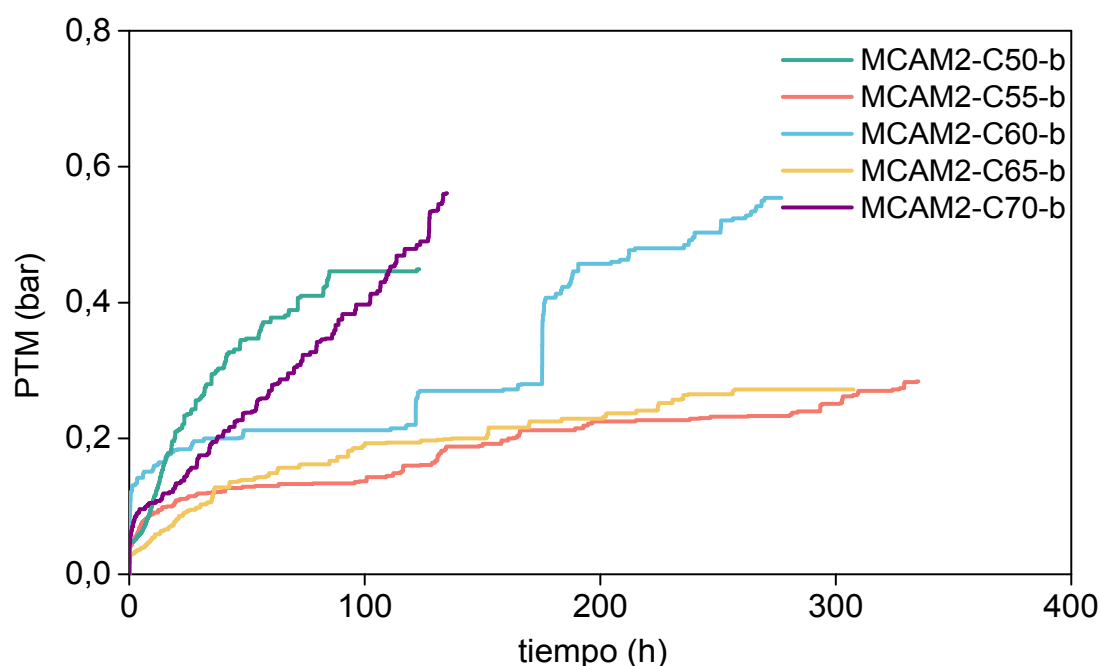


Figura IV-26. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MCAM2 con las distintas capas selectivas

Las membranas MCAM2 con las distintas capas selectivas, dieron en todos los casos eficacias de eliminación de materia orgánica del 96% en el peor de los casos y llegando al 99 y 100% en algunas ocasiones (ver Tabla IV-7). Se empezó a medir también la turbidez en el agua depurada, y en estos casos el valor ha sido cercano a 3 - 4 UTN, valores admitidos para la mayoría de los usos permitidos para el agua depurada. Solo es más restrictivo para el riego de jardines privados, torres de refrigeración y descarga de aparatos sanitarios, lo que requiere una turbidez de 2 UTN según el Real Decreto 1620/2007 (régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas).

Tabla IV-7. Caracterización fisicoquímica para las membranas MCAM2 y sus distintas capas

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{per} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)	Turbidez (NTU)
MCAM2-C50-b	546 ± 21	18 ± 3	97 ± 1	6 ± 0,4	6138 ± 189	6,4	22,8	4 ± 1
MCAM2-C55-b	710 ± 17	14 ± 7	98 ± 1	6 ± 1	5733 ± 350	7,0	19,2	3 ± 1
MCAM2-C60-b	645 ± 23	21 ± 6	97 ± 1	6 ± 1	5213 ± 275	7,2	20,4	3 ± 1
MCAM2-C65-b	603 ± 30	20 ± 4	97 ± 1	7 ± 0,2	5444 ± 677	7,3	19,9	3 ± 1
MCAM2-C70-b	580 ± 26	6 ± 7	99 ± 1	7 ± 0,1	5667 ± 115	7,2	21,1	3 ± 1

IV.3.5. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto de temperatura de cocción de la capa

Como se ha visto en el capítulo II, un aumento en la temperatura de cocción de la capa del C55 supone una disminución de 1 μm en el tamaño medio de poro y una menor permeabilidad. Como se ve en la Figura IV-27, esto se ha traducido en que en un día de operación con la membrana MCAM2-C55-c se alcancen valores de diferencia de presión muy elevados. Por ello se descarta este tipo de membranas para su uso en MBR. Los datos de la calidad del agua y condiciones de operación son idénticas para ambos casos, ya que el ensayo duró un día (las del MCAM2-C55-b se pueden ver en la Tabla IV-7).

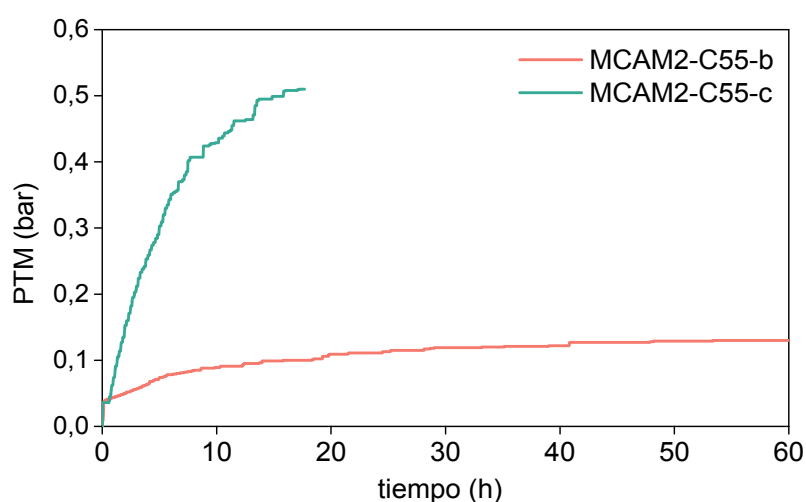


Figura IV-27. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b y MCAM2-C55-c.

IV.3.6. Ensayo de las membranas MCAM-C55-b con y sin defectos de extrusión

En la Figura IV-28 se muestran los resultados de los experimentos para las membranas con y sin defectos de extrusión (MCAM2-C55-b y MCAM2-C55-b'). Aquellas en que fueron corregidos los defectos de extrusión, muestran claramente un mayor ensuciamiento.

La tendencia es muy similar en ambos casos, pero se comprueba que, al mejorar la extrusión, la permeación y el tamaño de poro medio disminuyeron, y por lo tanto el ensuciamiento es mayor. No obstante, es una membrana capaz de operar durante 250 horas llegando a un valor de presión transmembrana de 0,4 bar.

Las condiciones del biorreactor eran muy similares en ambos casos, así como la calidad del agua depurada (ver Tabla IV-8). Además, al corregir defectos y disminuir tamaño de poro, los valores de la turbidez han disminuido.

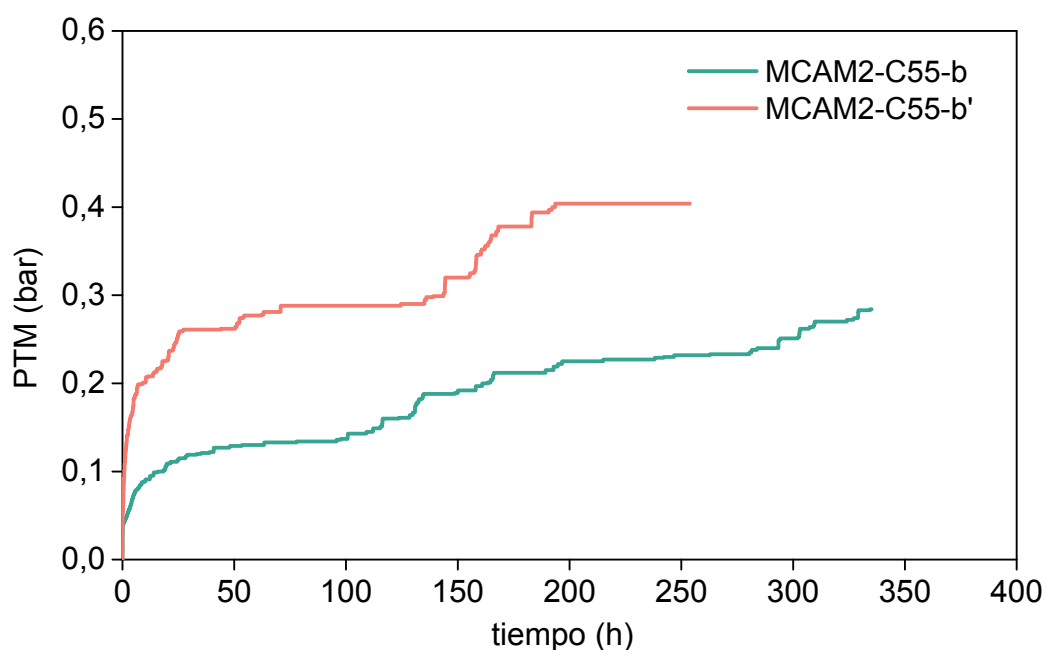


Figura IV-28. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b y MCAM2-C55-b'

Tabla IV-8. Caracterización fisicoquímica para las membranas

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{per} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)	Turbidez (NTU)
MCAM2-C55-b	710 ± 17	14 ± 7	98 ± 1	6 ± 1	5733 ± 350	7,0	19,2	2 ± 1
MCAM2-C55-b'	553 ± 25	29 ± 8	95 ± 1	6 ± 1	5575 ± 741	6,7	21,7	1 ± 1

IV.3.7. Ensayo de las membranas MCAM2-C55 efecto del tiempo de deposición de la capa

Se comparan aquí dos membranas con capa de arcilla en las que se varió el tiempo de deposición de la capa (15 s para la MCAM2-C55-b' y 30 s para la MCAM2-C55-d'). Los valores de permeación de ambas membranas eran muy similares, siendo menor para la MCAM-C55-d'. Sin embargo, esta es la que mayor tamaño medio de poro tenía, pero menor punto de burbuja. Con esta membrana se produce un mayor ensuciamiento en el ensayo en el MBR. Vuelve a repetirse el hecho de que con permeaciones inferiores pero tamaños de poro mayores, el ensuciamiento es mayor (Figura IV-29). Por lo tanto, estos resultados sugieren un ensuciamiento por bloqueo de los poros y que la permeación no es el único parámetro a considerar en la selección de una membrana.

Ambos ensayos se realizaron con una concentración de SST de 5500 mg/L en el biorreactor. La eliminación de la materia orgánica fue muy alta (ver Tabla IV-9) Como conclusión respecto al tiempo de inmersión en la preparación de las capas, 15 segundos sería el tiempo preferible para las capas selectivas compuestas de arcilla como componente mayoritario.

Tabla IV-9. Caracterización fisicoquímica para las membranas MCAM2-C55-b' y MCAM2-C55-d'

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{per} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)	Turbidez (NTU)
MCAM2-C55-b'	553 ± 25	29 ± 8	95 ± 1	6 ± 1	5575 ± 741	6,7	21,7	2 ± 1
MCAM2-C55-d'	531 ± 13	13 ± 4	96 ± 1	7 ± 0,2	5333 ± 611	7,1	22,4	2 ± 1

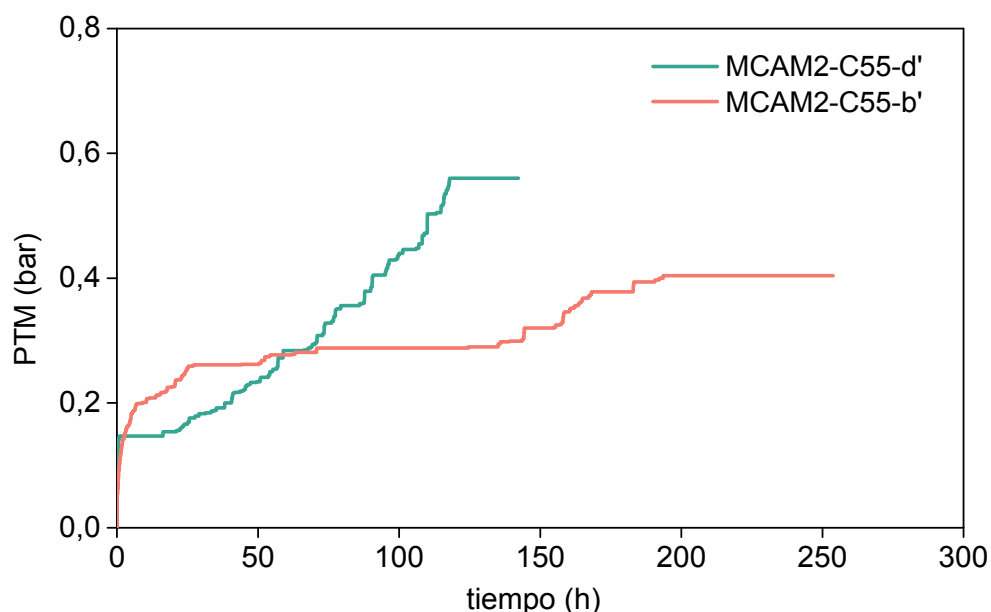


Figura IV-29. Evolución de la presión transmembrana con el tiempo para las membranas MCAM2-C55-b' y MCAM2-C55-d'

IV.3.8. Ensayo de las membranas con capa de óxido de titanio

Tras la exhaustiva caracterización vista en el Capítulo II, y los resultados mostrados de los ensayos en el biorreactor de membrana, se llegó a la conclusión de que, en general, el ensuciamiento de las membranas era demasiado elevado si se compara con el encontrado en bibliografía. Uno de los factores a tener en cuenta es la elevada dispersión de la distribución de tamaño de poros; por ello se decidió usar una suspensión homogénea de óxido de titanio. En la Figura IV-30 se observa, en primer lugar, que con todas las membranas con capa de óxido de titanio se obtienen los valores más bajos de presión transmembrana de todas las membranas ensayadas. La primera membrana que se extruyó tenía ligeros defectos en la capa, y es por ello por lo que presentaba mayor ensuciamiento: porque parte de la capa selectiva se cuarteaba dejando zonas sin capa selectiva. Además, ya se había descartado previamente la composición C60 por presentar defectos de recubrimiento.

Otro resultado que no se esperaba, era que se comportara igual la MCAM2-C55-b-Ti2 que la MCAM2-Ti2'. La primera de ellas tenía dos capas y una distribución de tamaño de poro más homogénea. Sin embargo, una única capa de óxido de titanio es suficiente para obtener un bajo ensuciamiento, con diferencias de presión transmembrana menores a 0,1 bar tras una semana de operación. Por lo tanto, la membrana óptima para su funcionamiento en el MBR a escala pre-industrial sería la MCAM2-Ti2'.

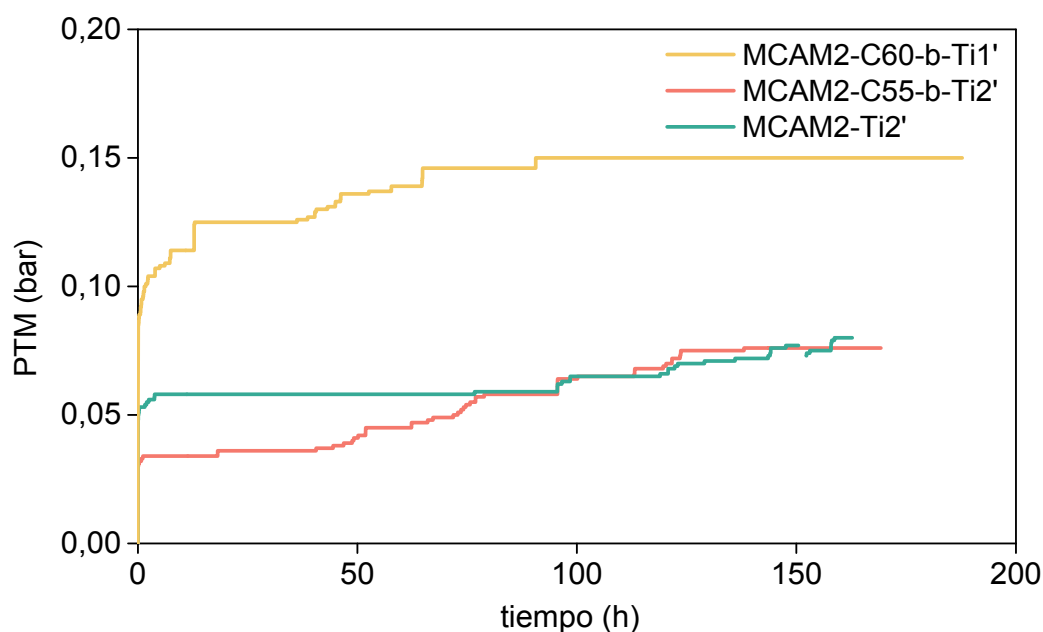


Figura IV-30. Evolución de la presión transmembrana frente al tiempo para las membranas MCAM2 con capa de óxido de titanio

En cuanto a la caracterización fisicoquímica, se puede ver que todas presentan unos altos valores de eliminación de materia orgánica (Tabla IV-10), y en este caso el nivel de turbidez es menor que para las membranas con capas de arcilla.

Tabla IV-10. Caracterización fisicoquímica en los ensayos en el MBR para las membranas MCAM2 con capas de óxido de titanio

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{per} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)	Turbidez (UTN)
MCAM2-C60-b-Ti1'	564 ± 32	19 ± 3	95 ± 2	6 ± 0,3	4000 ± 598	6,8	21,8	2 ± 1
MCAM2-C55-b-Ti2'	511 ± 26	18 ± 6	97 ± 1	6 ± 0,1	4400 ± 302	7,0	22,2	2
MCAM2-Ti2'	515 ± 24	16 ± 6	97 ± 1	6 ± 0,3	4200 ± 600	7,1	21,3	1 ± 1

Con todos los resultados mostrados hasta ahora, las membranas que tienen una capa selectiva de óxido de titanio son las que menor ensuciamiento ofrecen, no llegando a 0,1 bar en 200 horas de operación. Por ello, se elige como mejor membrana el soporte MCAM2 fabricado a partir de cáscara de almendra y una capa de óxido de titanio. La capa de óxido de titanio no aumenta apenas el coste de la membrana dado su bajo espesor, por lo tanto se ha encontrado una membrana de bajo coste, capaz de trabajar durante

periodos largos de tiempo con un ensuciamiento muy bajo. Además es la única membrana de las ensayadas que recupera la permeación tras ser limpiada químicamente.

Normalmente el TiO_2 ha sido un material ampliamente usado en el campo de la fotocátalisis aprovechando su poder semiconductor para la desinfección del agua, aunque su mayor aplicación es en las aguas potables. Sin embargo, hay investigaciones en las que membranas con nanopartículas de TiO_2 , sin aplicarles una luz ultravioleta, han causado una disminución del ensuciamiento, o una menor pérdida de flujo de permeado. En un estudio se habla de las propiedades hidrofílicas del TiO_2 , y como la superficie de la membrana gana hidrofiliidad, explicando así el menor ensuciamiento (Li et al., 2006). Otro de los estudios consultados en bibliografía, consistió en probar las membranas con y sin luz ultravioleta. Y sin el aprovechamiento de las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , la membrana también presenta una mejora frente a la que no lleva TiO_2 (Kwak et al., 2001) (Bae and Tak, 2005).

Como conclusión de este apartado se puede decir que el uso de TiO_2 hace que la superficie de la membrana se vuelva más hidrofílica, y por lo tanto se adhieran menos microorganismos y se genere menos ensuciamiento.

IV.4. Ensayos microbiológicos

IV.4.1. Evaluación de la presencia *Escherichia coli* en el permeado

Para muchos de los ensayos con las membranas en el MBR, se realizaron cultivos de *Escherichia coli* (*E.coli*) del lodo crudo y del agua del permeado. Como se puede ver en la Figura IV-31, los cultivos del lodo crudo presentan bacterias *E.coli* (coloración azul), mientras que en los cultivos del permeado solo aparecen bacterias coliformes. Ya que el análisis ha sido cualitativo, solo se puede detectar si hay presencia o no de *E. Coli*, y no se ha cuantificado su concentración. Sin embargo, sí que existen bacterias coliformes en el permeado, aunque se aprecia una menor cantidad de las mismas. Con estos resultados se demuestra la mejor calidad del agua tratada en los MBR frente a los sistemas convencionales.

Como se ha comentado en el Capítulo III, (sección III.3.5.1), la presencia de *E.coli* solo se detecta cuando el lodo activado es traído de la depuradora, ya que, al no tener un aporte natural, esta bacteria desaparece tras unos días de operación en el MBR de laboratorio con ARS. Por esta circunstancia, se hicieron estos experimentos para las membranas que se pueden ver en la Tabla IV-11. Para todas las membranas con capa de arcilla se puede ver la presencia de *E.coli* en el lodo crudo y la ausencia de las mismas en el permeado. Ya había sido reportado en literatura (Gurung et al., 2016), que los MBR

eran capaces de generar un agua tratada sin *E.coli*. Sin embargo, cuando se realizaron estos cultivos para las membranas con óxido de titanio, se detectó la ausencia de coliformes y de *E.coli* (Figura IV-32). Esto se explicaría por el menor tamaño de poro y la capa selectiva más homogénea. Este resultado no era esperable, ya que el tamaño de poro más grande está en 2,9 μm , mientras que las bacterias coliformes tienen un tamaño de 0,6 a 1,2 μm de diámetro y de 2 a 3 μm de largo (Zhang and Farahbakhsh, 2007)

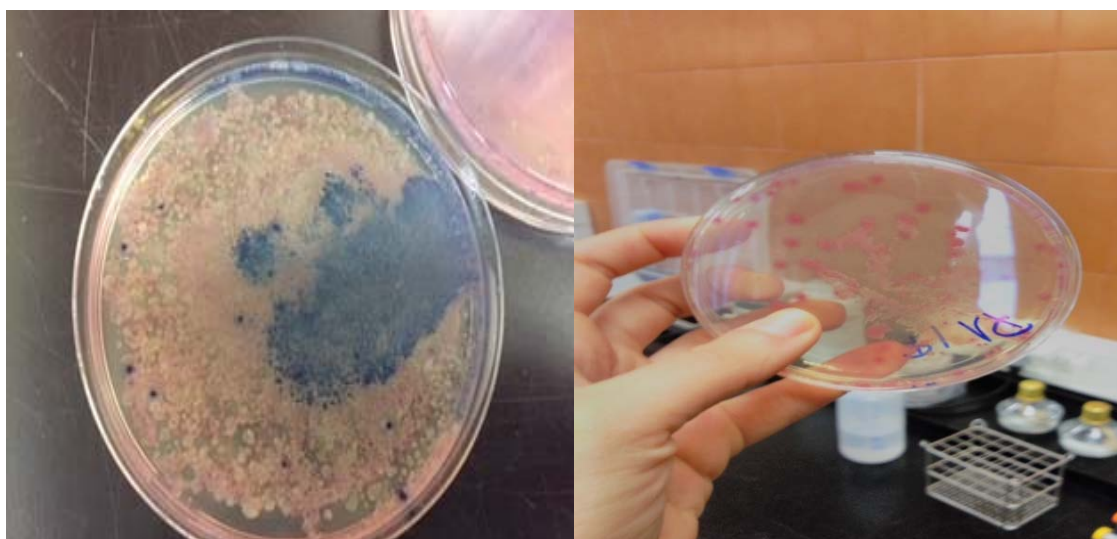


Figura IV-31. Placas de cultivo de lodo crudo (izquierda) y permeado (derecha)

Tabla IV-11. Detección de *E.Coli* en los distintos ensayos en el MBR

Membrana	Lodo crudo		Permeado	
	Coliformes	E.coli	Coliformes	E.coli
MA3-1-C60-a	Presencia	Presencia	Presencia	Ausencia
MCA-1-C60-a	Presencia	Presencia	Presencia	Ausencia
MCAM2-C55-b	Presencia	Presencia	Presencia	Ausencia
MCAM2-C55-b'	Presencia	Presencia	Presencia	Ausencia
MCAM2-C55-d-Ti2'	Presencia	Presencia	Ausencia	Ausencia
MCAM2-Ti2'	Presencia	Ausencia	Ausencia	Ausencia

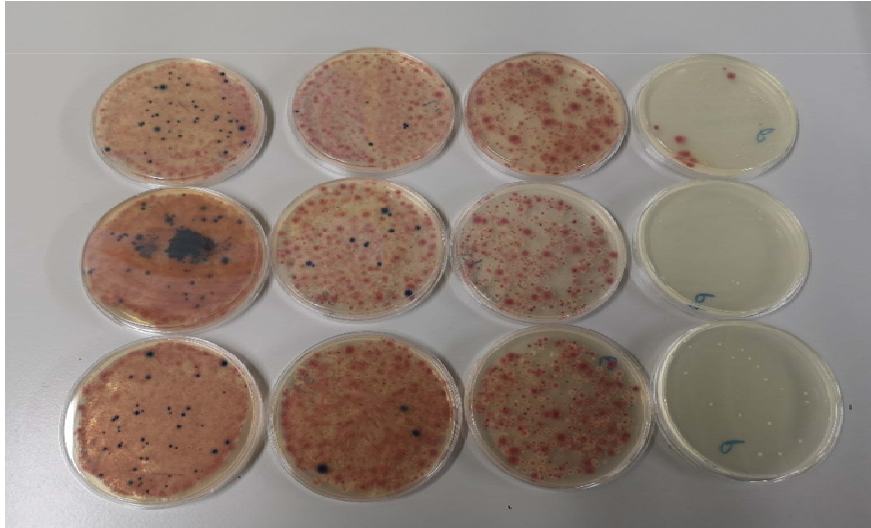


Figura IV-32. Placas de cultivo de lodo crudo (izquierda) y sus diluciones (L1 y L2) y a la derecha del permeado

Estos ensayos se repitieron para la MCAM2-Ti2' sin que el lodo fuera recién traído de la depuradora. En la Figura IV-33 se aprecia como el lodo no presenta *E.Coli*, pero sí gran cantidad de coliformes, mientras que en el permeado no aparecen bacterias fecales.

Que los MBR tenían mejores propiedades que los sistemas convencionales de depuración, a la hora de retener ciertos contaminantes o bacterias en este caso, ya había sido reportado en la literatura (Hai et al., 2014) (Valderrama et al., 2012). Sin embargo, no hay constancia de que esto se hubiera reportado para un MBR con una membrana cerámica de bajo coste. Por lo tanto, son una tecnología prometedora desde el punto de vista de la calidad del agua tratada.

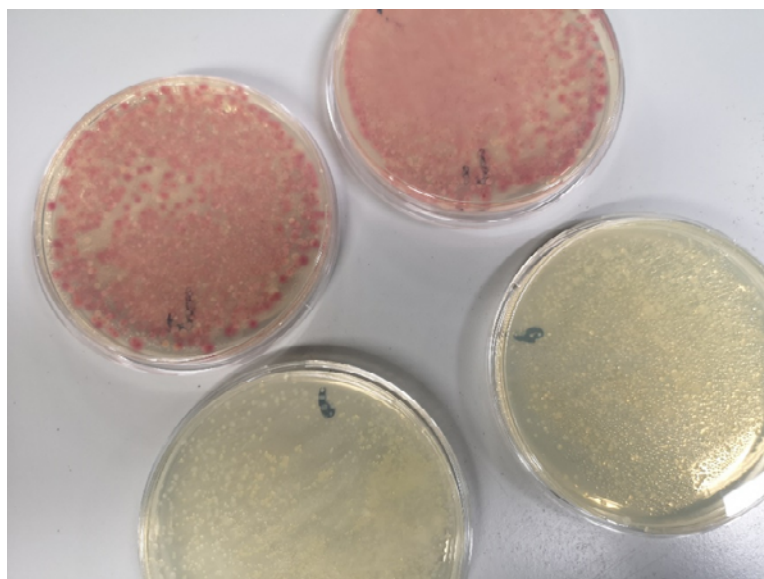


Figura IV-33. Placas de cultivo de lodo crudo (superiores) y del permeado (inferiores) para la membrana MCAM2-Ti2'

IV.4.2. Evaluación de la presencia de ooquiste/quistes de *Cryptosporidium* y *Giardia*

Una de las ventajas de los MBR es la retención de partículas o parásitos. En esta investigación se ha querido analizar la eficacia de retención de los ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia* utilizando las membranas cerámicas de bajo coste.

En la Tabla IV-12 se muestran los resultados de los experimentos que se realizaron. Como se puede ver, la cantidad de ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia* del lodo crudo era muy similar en todos los casos. La Figura IV-34 es una imagen de inmunofluorescencia del lodo crudo de la EDAR de Épila. Los inóculos fueron un poco mayores en los dos últimos experimentos, para comprobar la eficacia de retención con concentraciones mayores.

Cada uno de los experimentos se realizó con una membrana distinta. La primera de ellas es la única que no tiene capa selectiva. En todos los casos la eficacia de retención es de 99,99% para ambos protozoos. Teniendo en cuenta que los ooquistes de *Cryptosporidium* tienen un tamaño de 4,5 – 8 µm y los quistes de *Giardia* de 20 µm, la retención se ha producido por la capa de microorganismos que se forma en la membrana e impide que estos pasen. Ya que la membrana que menor poro de burbuja presentaba era de 13,9 µm, tamaño superior al de los ooquistes de *Cryptosporidium*.

Ramo *et al.* (Ramo *et al.*, 2017) analizaron la cantidad de ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia* en 20 estaciones depuradoras de aguas residuales de la comunidad autónoma de Aragón. En todos los muestreos se midió la concentración del afluente y efluente y se calculó la capacidad de eliminación de estas plantas de tratamiento en unidades logarítmicas (ver Ec. IV-2). Para los quistes de *Giardia*, la mayor eliminación fue de 2,34 unidades logarítmicas, obteniéndose en este caso valores cercanos a las 4 unidades logarítmicas. En el caso de los ooquistes de *Cryptosporidium*, en una EDAR convencional se encuentra la mayor eliminación en 1,8 unidades logarítmicas, siendo en el caso del MBR con membranas cerámicas, al menos 3,5 unidades logarítmicas de reducción. Por lo tanto, y como conclusión, los biorreactores de membrana son muy competitivos frente a las estaciones depuradoras actuales para la eliminación de protozoos.

$$Eficacia\ de\ eliminación = \log \left(\frac{\text{concentración del afluente}}{\text{concentración del efluente}} \right) \quad \text{Ec. IV-2}$$

Resultados

Tabla IV-12. Ensayos de de ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia*. Exp 1 y 2. EDAR de Épila y Exp 3 y 4. EDAR de Andorra

Membrana	Lodo crudo		Inóculo (30 L)		Filtrado (48h-96h-144h)		Eficacia (log)	
	Cryptos.	Giardia	Cryptos.	Giardia	Cryptos.	Giardia	Cryptos.	Giardia
MA3	4	180	100000	100000	< 1	< 1	3,54	3,94
MA3-1-C60-a	4	180	100000	100000	< 1	< 1	3,54	3,94
MCA-1-C60-a	2	56	180000	125000	< 1	< 1	3,78	3,77
MCAM2-C55-b	3	128	150000	125000	< 1	< 1	3,71	3,90

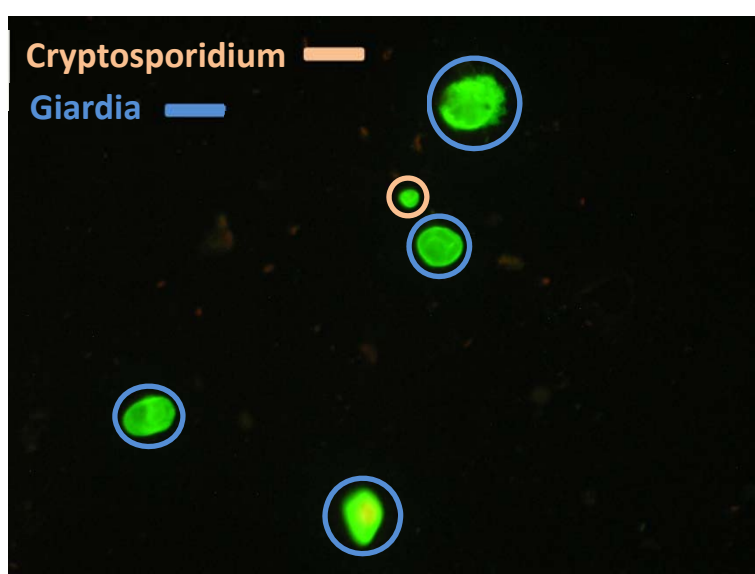


Figura IV-34. Imagen de inmunofluorescencia de *Cryptosporidium* spp y *Giardia* duodenalis.

IV.5. Tratamiento superficiales de la membrana

IV.5.1. Tratamiento con NaOH

Como se ha explicado en Capítulo III, se ha ensayado el tratamiento superficial con NaOH para generar grupos $-OH$ superficiales y aumentar la hidrofiliidad de las membranas. Para poder comprobar la presencia de grupos $-OH$ sobre la superficie de la membrana, se las ha tratado de caracterizar mediante FTIR (*Bruker Alpha Platinum – ATR*). Los resultados se muestran en la Figura IV-35. Los grupos $-OH$ deberían aparecer en la banda de 3200 a 3600 cm^{-1} ; sin embargo en este caso, no se aprecia ningun pico en esta zona, por lo tanto el FTIR resulta una técnica poco sensible para este propósito.

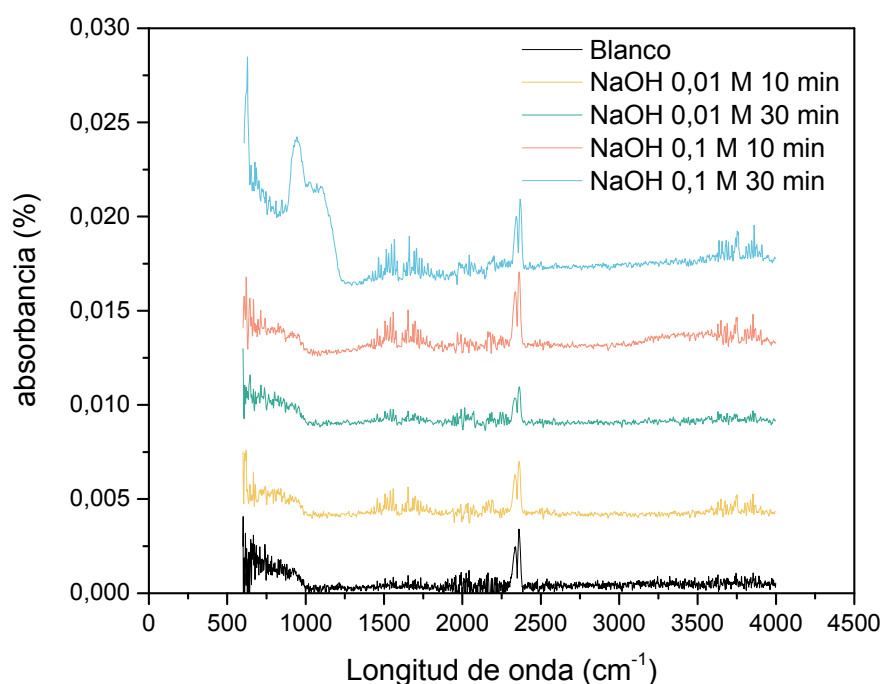


Figura IV-35. Espectros FTIR para el polvo de la capa selectiva C60 con el tratamiento de NaOH

Dado que la técnica de caracterización por FTIR de sólidos no resultó ser suficientemente sensible, se decidió llevar a cabo ensayos para medir la hidrofiliidad mediante la capacidad del polvo para adsorber humedad. Para ello se midió la diferencia en peso del polvo tratado en atmósferas secas (por presencia de un desecante - H_2SO_4 -) y húmedas (H_2O). La ganancia o pérdida de masa se muestra en la Figura IV-36. Se observa un incremento en el peso de las muestras tratadas con NaOH cuando se someten a una atmósfera húmeda, lo que significa que se ha conseguido una ligera mejora en la hidrofiliidad. No obstante, esta ganancia es muy pequeña y no se ha considerado necesario ensayar una membrana modificada con este método en el MBR.

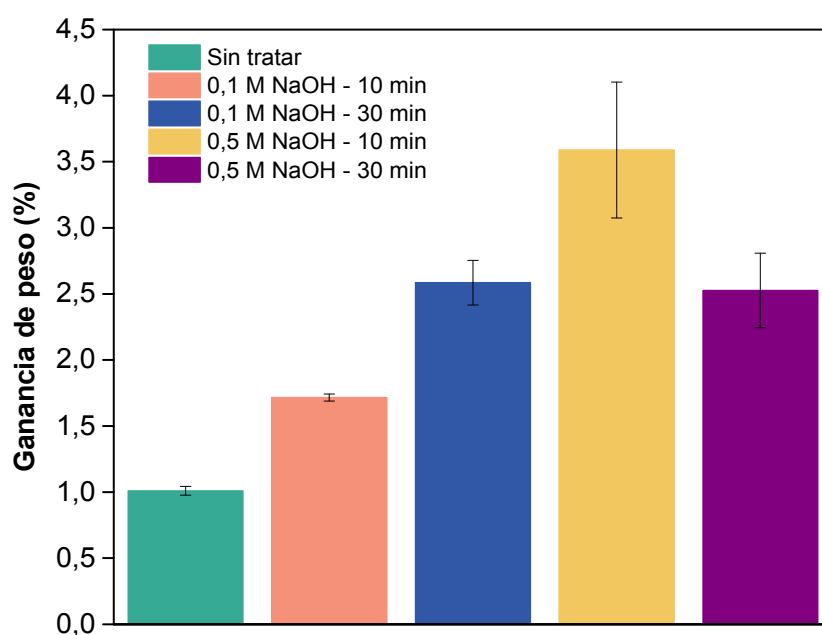


Figura IV-36. Ganancia de peso para el polvo selectivo C60, tratado con NaOH. Se indica asimismo la cota de variabilidad de la medida.

IV.5.2. Tratamiento bactericida con nanopartículas de plata

Tras realizar la síntesis de las nanopartículas (NPs) de Ag, se realizaron fotografías mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), observándose unas partículas dispersas, no aglomeradas y de un tamaño inferior a 10 nm (Figura IV-37).

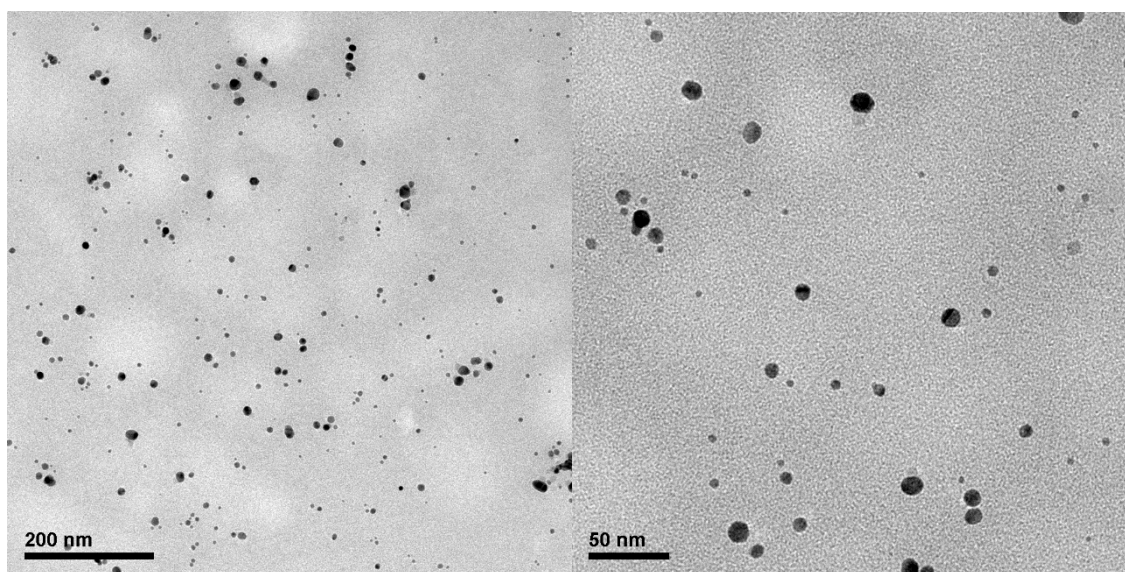


Figura IV-37. Imágenes de TEM para las nanopartículas de plata

IV.5.2.1. Ensayos sobre fragmentos de membrana en placas de cultivo

Una vez depositadas las nanopartículas de plata sobre pequeñas muestras de la membrana cerámica, estas se dispusieron sobre medios de cultivo de bacterias para observar así su poder bactericida. Como se puede ver en la Figura IV-38, la membrana que no lleva nanopartículas de plata (b), presenta bacterias coliformes en su superficie, mientras que la que ha sido tratada con NPs de Ag (c) no las presenta. No obstante, se esperaba que mostraran una cierta zona de inhibición

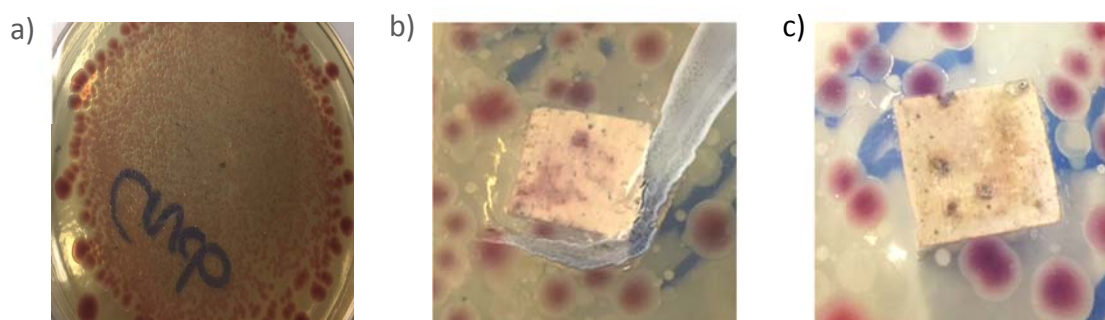


Figura IV-38. a) Lodo crudo (LC); b) LC y membrana sin NPs; c) LC y membrana con NPs

En vista de los resultados, se decidió repetir los experimentos añadiendo más placas para comprobar la eficacia de las NPs de Ag como bactericida. La Figura IV-39 muestra cómo no crecen apenas bacterias coliformes cuando se siembra disolución con NPs de Ag (placas a la derecha de la imagen), lo que asegura el poder de estas contra las bacterias. Sin embargo, se sigue sin observar una zona de inhibición alrededor de la membrana. Solo se aprecia que no crecen en la propia superficie la membrana.

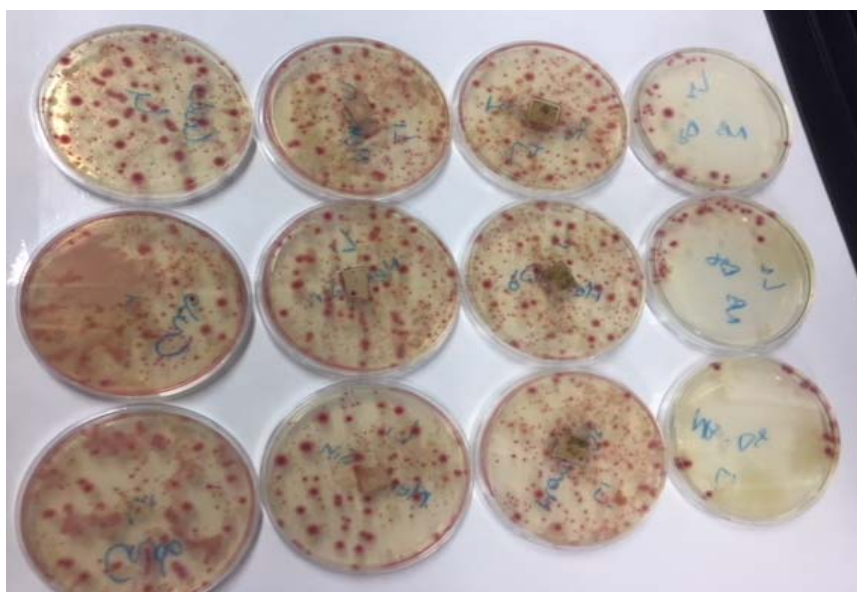


Figura IV-39. Placas de cultivo de izquierda a derecha: lodo crudo, membranas sin NPs, membranas con NPs y NPS Ag

Resultados

Además, no se apreciaba visualmente una gran cantidad de plata sobre las membranas, mientras que la solución que contiene NPs de Ag tenía un color mucho más oscuro. Por ello, aunque en el protocolo descrito en bibliografía (Lv et al., 2009) únicamente se especificaba mantener la membrana en contacto con la suspensión de nanopartículas durante 24 horas, se decidió que estuvieran en agitación. Con esto se consiguió que no decantaran las nanopartículas, y así se depositara más plata sobre la membrana. Esto se puede ver en la Figura IV-40. En ella se muestra como el efecto de la agitación (c) hace que se halle más plata sobre la superficie de la membrana, y por lo tanto tenga mayor efecto bactericida.

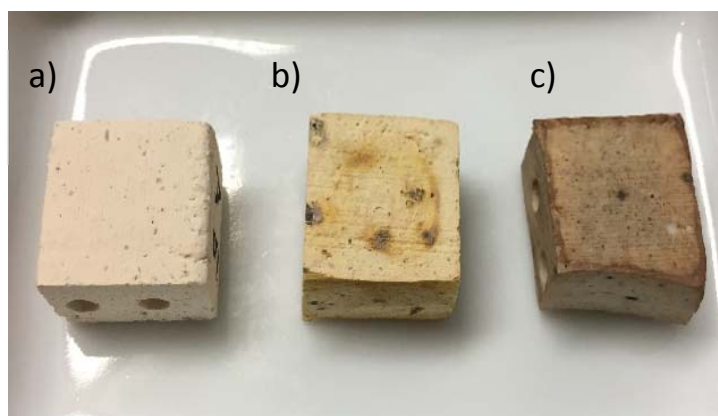


Figura IV-40. a) membrana sin NPs Ag; b) membrana con NPs Ag sin agitación; c) membrana con NPs Ag sin agitación

Con las membranas con NPs y agitación se realizaron cultivos con distintos porcentajes de APTES (1, 5, 10 % en peso) para ver la influencia de este. Es necesario destacar que en la Figura IV-41 ya se aprecia zona de inhibición alrededor de la membrana, lo que determina que la agitación hace que la cantidad de plata sea la necesaria para que exista un efecto bactericida mayor. También se puede ver cómo el porcentaje de APTES no influye en el poder bactericida, ya que las tres muestran resultados muy parecidos. Por lo tanto, 1 % en peso de APTES es suficiente para anclar a la superficie la plata que existe en la disolución.

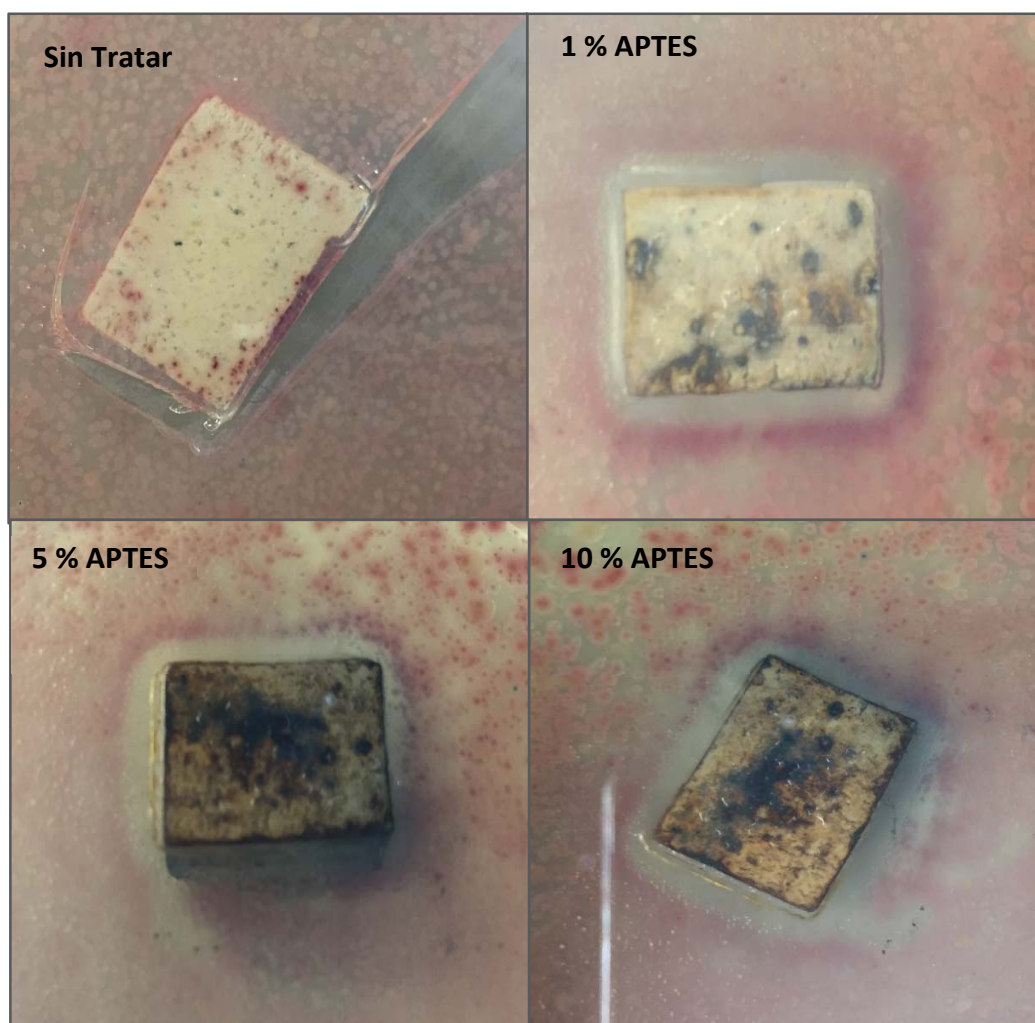


Figura IV-41. Placas de cultivo para membranas con distinto porcentaje de APTES

IV.5.2.2 Ensayos en el MBR con membranas acanaladas con NPs de Ag

Se llevó a cabo el escalado del protocolo anterior sobre la membrana MCAM2_C55_b', obteniéndose una membrana en la que se podía apreciar el exceso de plata. Esta membrana tenía una permeación de $911 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ antes de depositar las nanopartículas, y de $112 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ tras este experimento. Esta disminución de la permeación es debida al taponamiento de los poros por la plata. Hay que señalar también que la síntesis de nanopartículas fue escalada, por lo que el tamaño de estas pudo haber cambiado, o se podrían haber formado aglomerados.

En vistas del exceso de plata, se realizó un escalado poniendo solo el 5% de la plata que se debería de depositar en una membrana acanalada, según el área exterior de esta, siguiendo el protocolo descrito anteriormente (III.5 pág. 79). Aun así, se escaló la síntesis de las nanopartículas a una concentración 5 veces superior a la original.

Resultados

Por la disponibilidad de membranas en ese momento, el tratamiento se llevó a cabo sobre la membrana MCAM2-C65-b'. En este caso se observó una disminución de la permeación mucho menor, de 532 a 412 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. En la Figura IV-42 se observa como la presión transmembrana para un mismo tiempo es mayor para la membrana tratada con nanopartículas de plata. Por lo tanto, el tratamiento no es efectivo y el ensuciamiento es mucho mayor, lo que puede ser debido al taponamiento de algunos poros de la membrana. Además, destaca el comportamiento lineal del aumento de la diferencia de presión con el tiempo llegando en 15 horas a 0,7 bar.

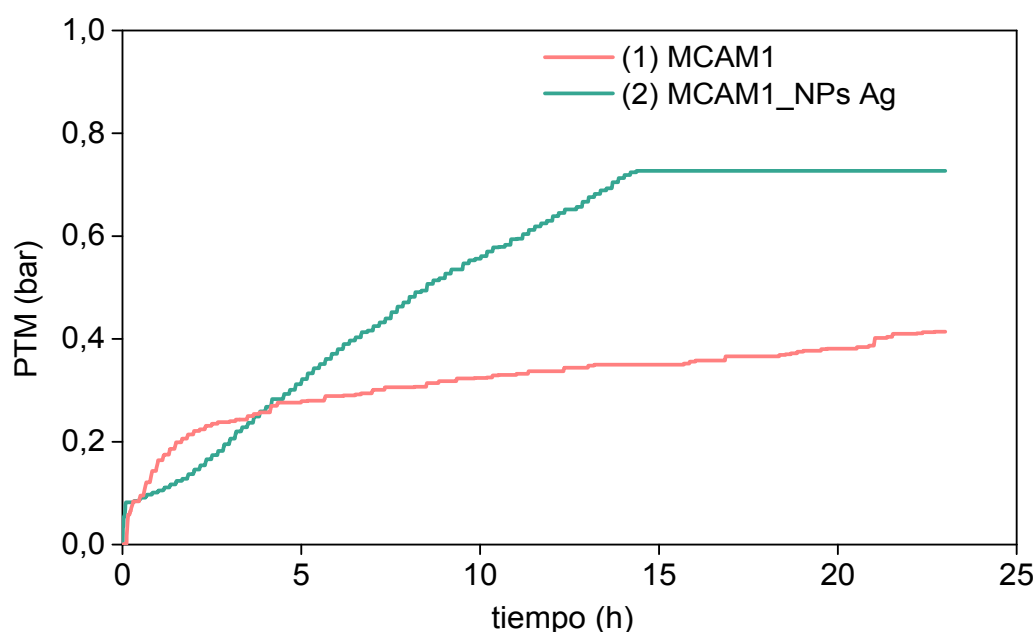


Figura IV-42. ΔP vs tiempo para la MCAM2-C65-b' con y sin NPs Ag.

El efecto de las nanopartículas tampoco se aprecia en la calidad del agua tratada, siendo en ambos casos de un 95 – 97 % de eficacia de eliminación de la materia orgánica. Las condiciones de biorreactor fueron muy similares en ambos casos, como se puede ver en la Tabla IV-13.

Tabla IV-13. Parámetros fisicoquímicos para los experimentos de la MCAM1_C65_b' con (1) y sin NPs Ag (2).

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{permeado} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)
1	524	28	95	4,5	6400	6,4	20,5
2	612	17	97	6,8	6200	7,6	21,8

Como se ha mencionado anteriormente, el escalado de síntesis de nanopartículas es un proceso complicado, por el cual se pueden formar aglomerados. Para ver este efecto se depositaron nanopartículas de Ag sin modificar la concentración de nanopartículas en la síntesis, y además se redujo la cantidad de estas a 2,5% de la teórica. Estos experimentos se realizaron con la membrana MCAM2_C55_b'. Al depositar las nanopartículas, la permeación disminuyó un 17%. Los resultados en el MBR no fueron favorables, ya que esa disminución provocó un ensuciamiento más rápido que para la membrana sin el tratamiento (Figura IV-43). Ello descarta, a priori, que en los casos anteriores el aumentar la concentración en la síntesis de las nanopartículas pudiera ser el responsable del taponamiento de los poros. Además, la caracterización fisicoquímica no muestra ninguna diferencia entre los experimentos (Tabla IV-14).

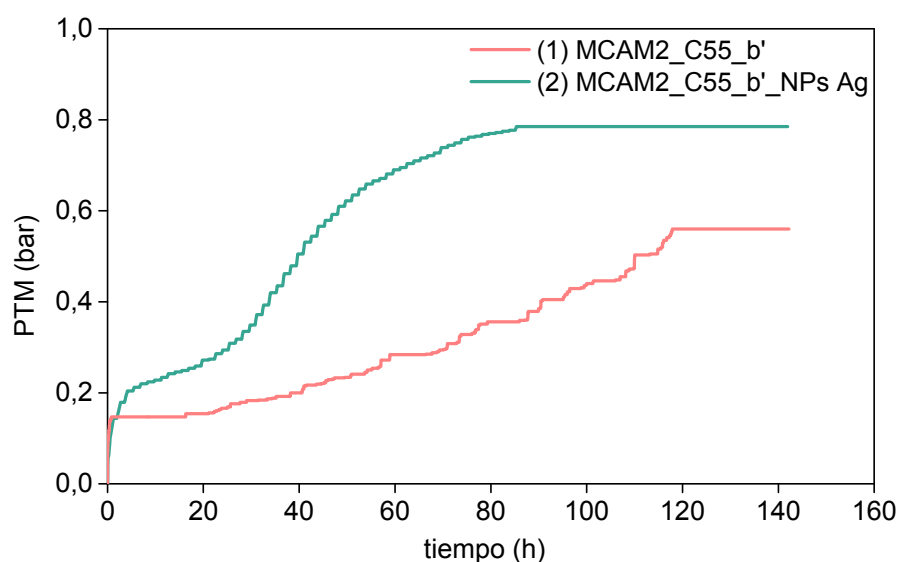


Figura IV-43. ΔP vs tiempo para la MCAM2_C55_b' con y sin NPs Ag

Tabla IV-14. Parámetros fisicoquímicos para los experimentos de la MCAM2_C55_b' con (1) y sin NPs Ag (2).

Exp	DQO _{ARS} (mg O ₂ /L)	DQO _{permeado} (mg O ₂ /L)	Eficacia (%)	O ₂ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	pH	T (°C)
1	535 ± 17	18 ± 4	96 ± 1	5,1	5400 ± 850	6,4	20,5
2	552 ± 7	11 ± 2	98	6,3	5600 ± 566	6,6	22,5

En resumen, la modificación superficial de la membrana con nanopartículas de plata ha mostrado su actividad bactericida en placas de cultivo, pero a la hora de probarlas en el biorreactor de membrana, estas pierden permeación, y por tanto el ensuciamiento se acelera.

IV.6. Velocidad de consumo de sustrato

Se ha determinado la ecuación cinética de consumo de sustrato para una ARS de glucosa, proteína y la mezcla de ambas, simulando el ARS real. Para ello se ha utilizado una ecuación de tipo Monod como la que se puede ver en la Ec. IV-3.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = \frac{k \cdot C_A \cdot C_C}{k_M + C_A} \quad \text{Ec. IV-3}$$

Si $k_M \gg C_A$:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k' \cdot C_A \quad \text{Ec. IV-4}$$

Siendo (C_C) aproximadamente constante:

$$k' = \frac{k \cdot C_C}{k_M}$$

Integrando la Ec. IV-4 (suponiendo $t = 0, C_A = C_{A0}$; $t = t, C_A = C_A$) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k' \cdot t \quad \text{Ec. IV-5}$$

En estos experimentos, la concentración de sustrato (C_A) se cuantifica por el valor de DQO. Representando los valores experimentales se obtienen las constantes cinéticas para los tres casos por separado, y se comprueba que los datos reales se ajustan razonablemente al modelo propuesto (ver Figura IV-44).

Estos experimentos se llevaron a cabo en 3 días consecutivos, con una concentración de SST de 8000 mg/L y 24 °C. Se alimentaba manualmente ARS con una concentración inicial de 250 ± 50 mg (O_2)/L.

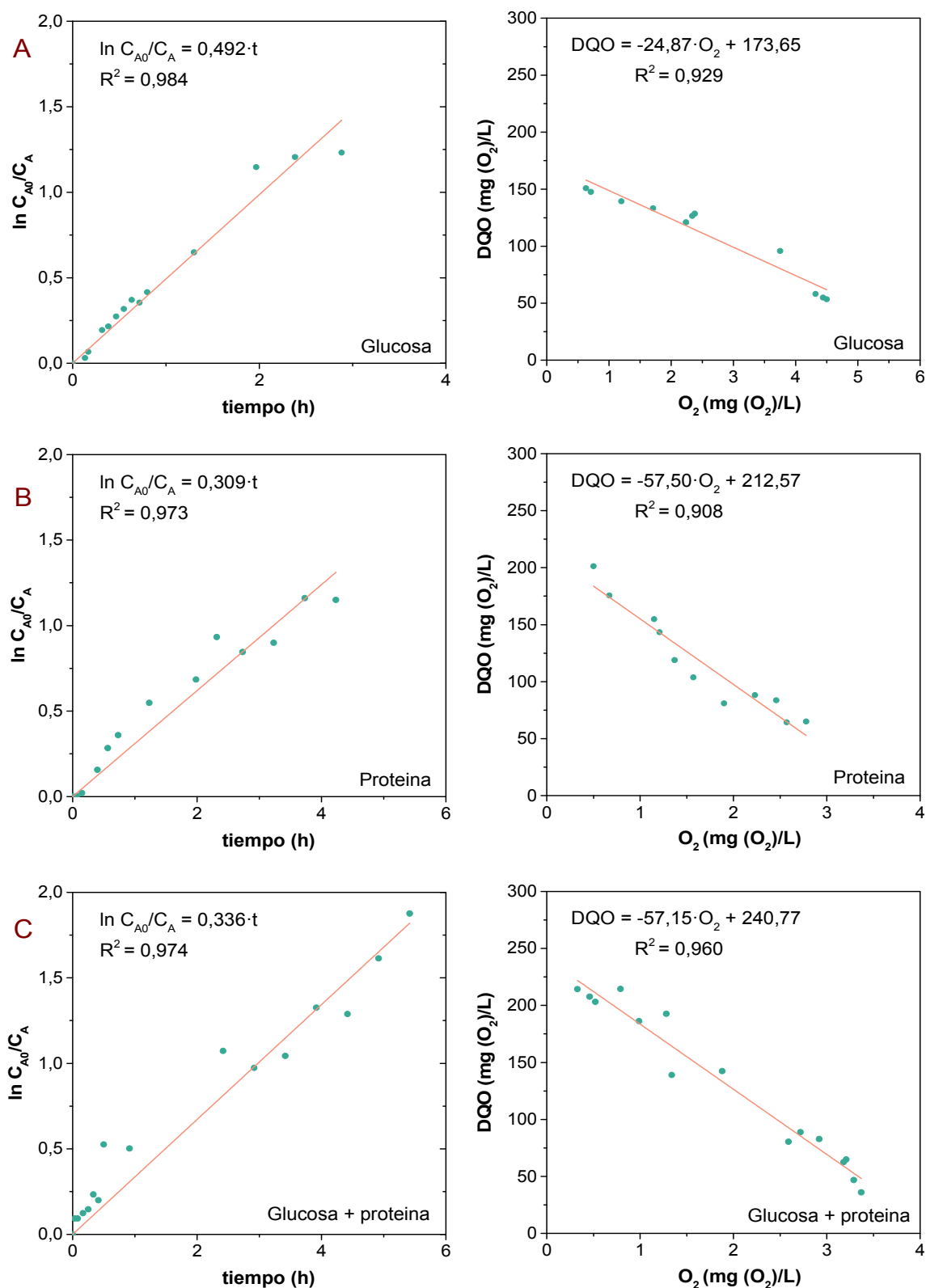


Figura IV-44. Representación de la cinética de consumo de sustrato y de la relación del O_2 con la concentración de sustrato para A) Solo Glucosa B) Solo proteína C) Glucosa + proteína.

Resultados

La constante cinética asociada al consumo de glucosa es mayor que para la de proteína, es decir, los microorganismos asimilan con mayor velocidad la glucosa que la proteína.

El ajuste cinético del consumo de la proteína podría sugerir la existencia de dos pendientes distintas, de ahí que sea menor el coeficiente de regresión. Esto se puede explicar porque el conjunto de proteína engloba a la peptona y al extracto de carne. El uso de dos alimentos distintos podría dar como resultado esa variación de pendiente.

El ARS contiene un 51% de proteína y un 35% de glucosa. Si se realiza una media ponderada de ambas constantes cinéticas con dichos porcentajes, se obtiene la constante cinética de la suma de las dos composiciones (ver Ec. IV-6) que coincide muy bien con el valor obtenido experimentalmente para la cinética de glucosa (G) y proteína (P).

$$k (G + P) = \%G \cdot k (G) + \%P \cdot k (P)$$

$$k (G + P) = 0,35 \cdot 0,492 + 0,51 \cdot 0,309 = 0,332 \text{ h}^{-1} \quad \text{Ec. IV-6}$$

Se ensayó la ecuación genérica de *Monod* (Ec. IV-3) integrada y no se ajustó a dicha ecuación. Por lo que la suposición de un primer orden, asumiendo que la constante de *Monod* tenga un valor superior a la concentración de sustrato, es adecuada.

También se ha observado una relación lineal de la concentración de sustrato con la concentración de oxígeno disuelto en todos los casos. Cuando hay mucho sustrato disponible, el oxígeno disminuye a valores menores o cercanos a la unidad como consecuencia de su consumo, mientras que cuando la cantidad de sustrato ya es baja en el licor mezcla, el oxígeno disuelto alcanza valores más altos. Esto se corresponde con la mayor velocidad de consumo de oxígeno, cuando la velocidad de consumo de sustrato es mayor.

IV.7. Coeficiente de transferencia de oxígeno

El cálculo del coeficiente de transferencia de oxígeno se realizó con el método dinámico y para tres caudales distintos de aireación (500, 700, 900 mL/min). A modo de ejemplo, se va a mostrar el procedimiento utilizado para el caso de 500 mL/min.

En la Figura IV-45 se pueden ver las etapas experimentales de desorción y absorción de oxígeno en el licor mezcla para el caso de los 500 mL/min. En la Fase I se detiene el flujo de aire, de forma que disminuye la concentración de oxígeno disuelto debido al consumo por los microorganismos. En la Fase II se vuelve a introducir aire y se recupera la concentración de oxígeno disuelto hasta alcanzar el estado estacionario.

De la primera etapa se va a obtener la velocidad de utilización de oxígeno por los microorganismos (VUO), y de la segunda el $K_L a$. Para ello se van a detallar las ecuaciones utilizadas.

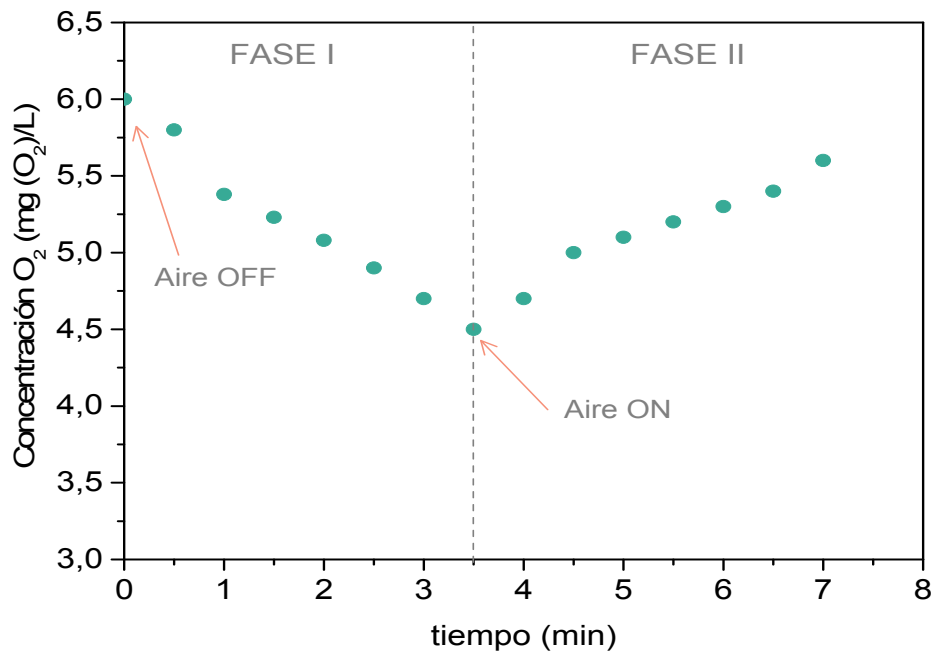


Figura IV-45. Método dinámico para el cálculo del $K_L a$ para un caudal de aireación 500 mL/min

Para la etapa de desorción y obtención de la VUO se utiliza la Ec. IV-7:

$$\left[\begin{array}{l} \frac{dC_{O_2}^I}{dt} = -Q_{O_2} \cdot X \\ C_{O_2}^I = C_{O_2,0}^I - Q_{O_2} \cdot X \cdot t \end{array} \right. \quad \text{Ec. IV-7}$$

Resultados

Representando la concentración de oxígeno frente al tiempo (Figura IV-46) se obtiene la velocidad de utilización de oxígeno (ver Ec. IV-7).

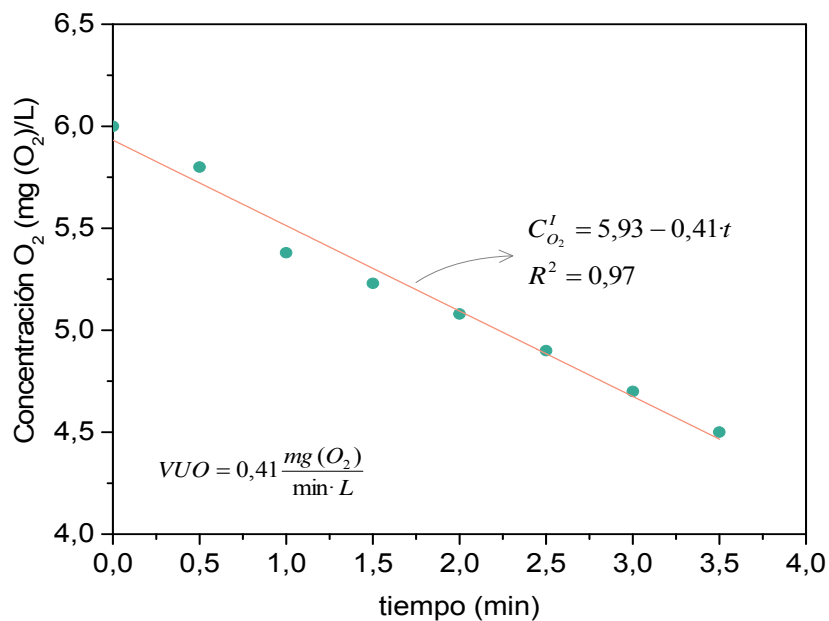


Figura IV-46. Obtención de la velocidad de utilización de oxígeno para 500 mL/min

En la etapa de absorción, para calcular el $(K_L a)$, se utiliza la Ec. IV-8:

$$\left[\begin{aligned} \frac{dC_{O_2}^{II}}{dt} &= (K_L a) \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) - Q_{O_2} \cdot X \\ C_{O_2}^{II} &= (C_{O_2}^* - A) - (C_{O_2}^* - A - C_{O_2,0}^I) \exp(-K_L a \cdot t) \end{aligned} \right. \quad \text{Ec. IV-8}$$

Siendo:

$$A = \frac{Q_{O_2} \cdot X}{K_L a}$$

En la segunda fase (Fase II), utilizando la Ec. IV-8, se ha realizado un ajuste no lineal para obtener el coeficiente de transferencia. En la Figura IV-47, se muestra la concentración de oxígeno, experimental (datos discretos) y teórica (curva continua),

frente al tiempo, obtenida tras realizar el ajuste. El resultado del ajuste proporciona un valor del coeficiente de transferencia de oxígeno ($K_L a$) de $0,35 \text{ min}^{-1}$.

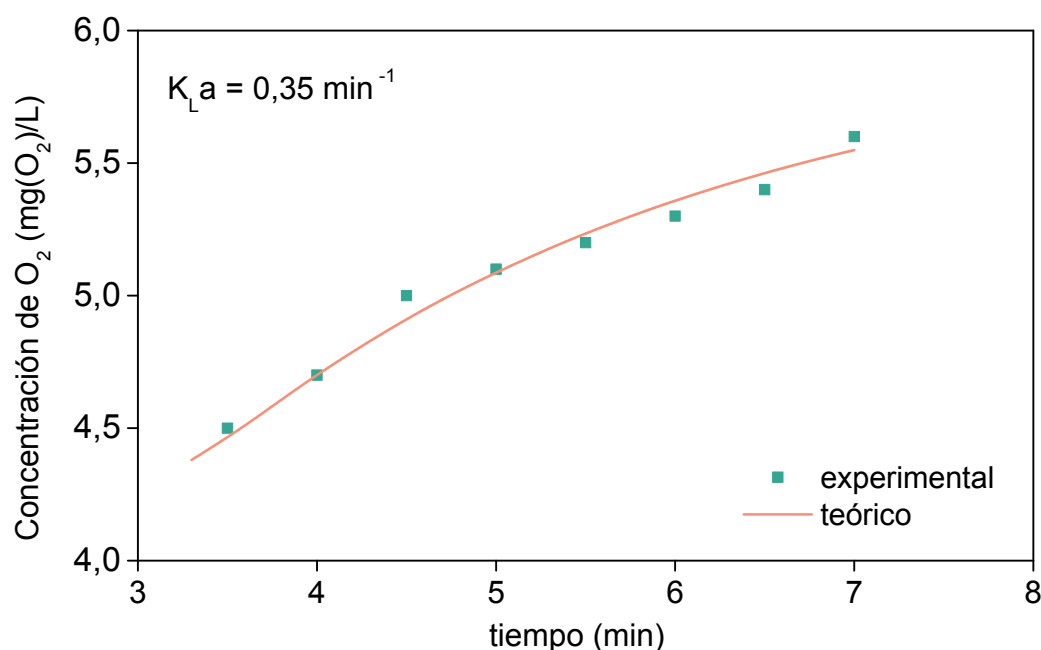


Figura IV-47. Obtención del $K_L a$ para 500 mL/min

Una vez explicado cómo se obtienen los datos en la Figura IV-47 se muestra el coeficiente de transferencia de oxígeno y la velocidad de utilización de oxígeno para distintos caudales de aireación. Se observa que ambos parámetros se incrementan al aumentar el caudal de aire en el biorreactor. Era de esperar que, a mayor caudal de aire, el coeficiente de transferencia fuera mayor (Marrot et al., 2005).

También se realizaron los ensayos con dos concentraciones de SST distintas. La Figura IV-48 muestra que a mayor concentración de sólidos el $K_L a$ y la VUO disminuyen. Otros autores han observado esta tendencia y la justifican porque, al tener mayor concentración de SST, la disponibilidad es menor o por aumentos en la viscosidad al incrementar los SST (Krampe and Krauth, 2003) (Germain et al., 2007).

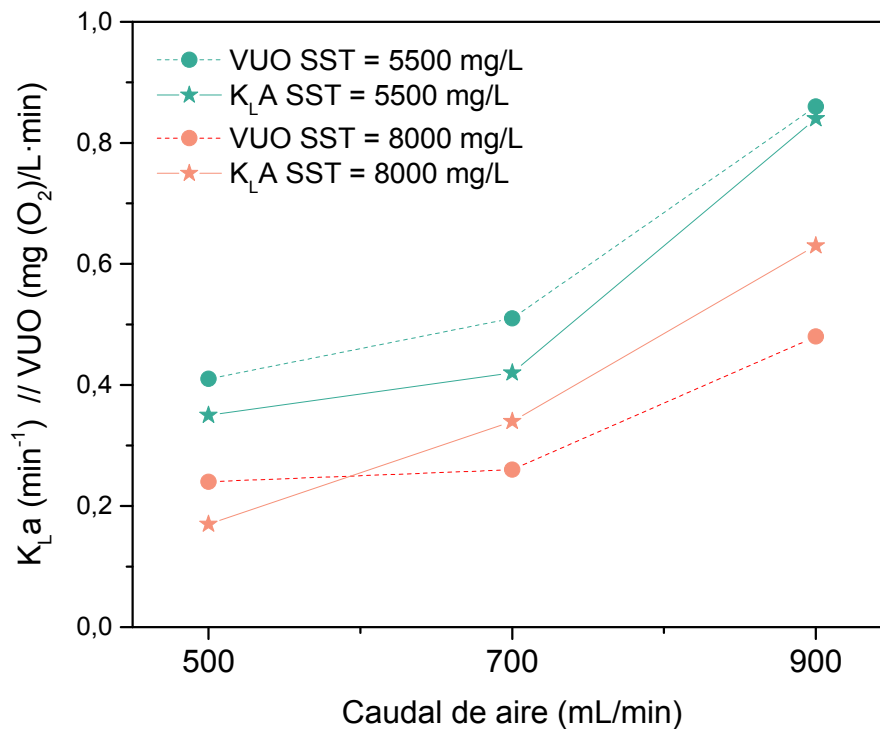


Figura IV-48. K_La y VVO para diferentes caudales de aireación y concentración de SST

También se ha realizado un balance de oxígeno al biorreactor una vez conocido el valor del coeficiente de transferencia de oxígeno (ver Ec. IV-9), suponiendo que el consumo de oxígeno transferido se corresponde con la variación de DQO.

$$Q_E C_{O_{2,E}} - Q_S C_{O_{2,S}} - V \cdot X \cdot Q_{O_2} = V \frac{dC_{O_2}}{dt} \quad \text{Ec. IV-9}$$

En estado estacionario:

$$Q(DQO_e - DQO_s) = K_La \cdot (C^* - C_{O_{2,S}}) \cdot V$$

En la Figura IV-49 muestra el balance, representado por los dos lados de la igualdad planteada por la Ec. IV-9. Se observa en dicha figura que éstos son similares, y que el error es aceptable. El oxígeno transferido es muy similar a la variación de DQO entre la entrada y la salida. Los datos que presentan unos valores más altos corresponden a experimentos en que se aumentó la DQO_e de 500 mg (O₂)/L a 1000 mg (O₂)/L. La concentración de

saturación de oxígeno se obtiene del ajuste no lineal de la Ec. IV-8, que para el caso de estos experimentos fue de 6,5 mg (O₂)/L, que se corresponde con un $K_L a$ de 0,35 min⁻¹ para una concentración de SST de 8000 mg/L.

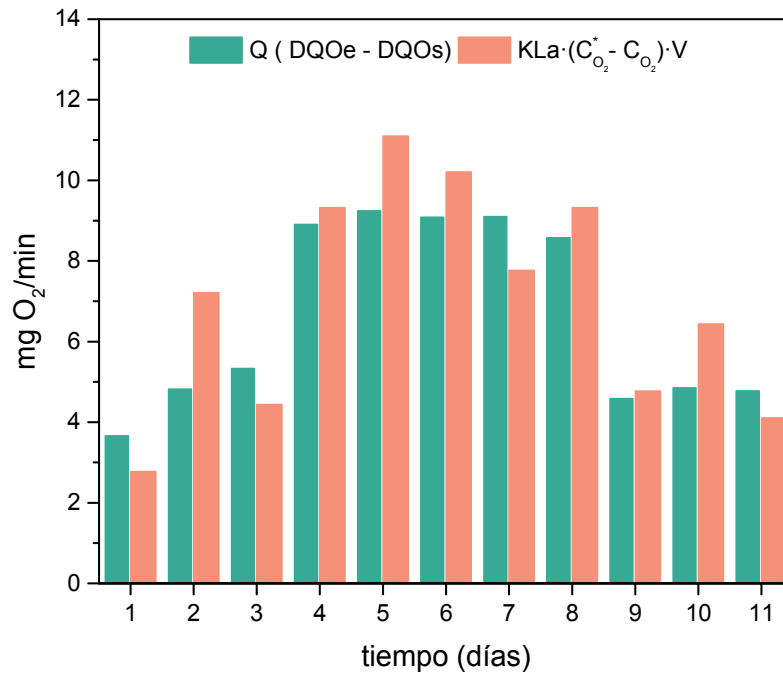


Figura IV-49. Balance de oxígeno al biorreactor según la Ec. IV-9

Capítulo V. Conclusiones

Conclusiones

En cuanto a la operación en biorreactor de membrana, el ciclo de operación que resulta en un menor ensuciamiento, junto con una relación permeado/limpieza física adecuada, ha sido el consistente en una etapa de permeado de 9 minutos, seguido de 30 segundos de relajación y finalmente 30 segundos de contralavado.

De las variables ensayadas, aumentar el caudal de aireación en la zona de la membrana, disminuir la separación de las membranas y tener una menor carga másica, producen una disminución de la tasa de ensuciamiento. Se ha corroborado que trabajando a menor concentración de sólidos en el licor mezcla, y menor flujo de permeado se produce una menor tasa de ensuciamiento.

El uso de residuos como los restos de material refractario o de tiesto cocido ha permitido fabricar soportes similares a los que usan a partir de chamotas comerciales, operando en el MBR de forma estable en periodos de larga duración (hasta 500 h).

La cáscara de almendra y el polvo de mármol se han usado como generadores de poros, sustituyendo al almidón y al CaCO_3 comercial. Con ellos se han obtenido membranas con mayores tamaños de poro y menores permeabilidades que las fabricadas con materias primas comerciales, pero su comportamiento en el MBR ha sido muy similar, pudiendo operar largos periodos de tiempo.

La composición 40 % Arcilla/ 20 % Polvo de mármol / 20 % Tiesto cocido / 20 % Cáscara de almendra, ha sido la que ha ofrecido un menor tamaño de poro y una permeabilidad adecuada.

Un aumento en la temperatura de cocción del soporte de 1140 a 1150 °C conlleva un aumento en la permeabilidad de la membrana y esto se debe a que, al aumentar la temperatura de sinterización, se produce un incremento en el tamaño de las partículas, lo que favorece que los huecos entre estas sean mayores, aumentando así el diámetro de los poros. No ocurre lo mismo al aumentar la temperatura de cocción de la capa, ya que, al estar hecha de partículas más pequeñas, esto genera una disminución en la permeabilidad de la membrana. Se estima como óptima la cocción de los soportes a 1150 °C y la de la capa a 1110 °C.

Al aumentar el contenido en arcilla de la capa selectiva, disminuye la permeabilidad. Esto se debe a que la arcilla tiene tendencia a la densificación y, por lo tanto, disminuye la permeación conforme más contenido de arcilla hay, siendo un 60% (p) el contenido en arcilla que muestra una buena permeabilidad y tamaño de poro. Sin embargo, la que

Conclusiones

presenta un 65% (p), aun teniendo una menor permeabilidad, es la que menor ensuciamiento ha mostrado en el MBR y también una mayor calidad del efluente.

Las membranas con capa de óxido de titanio presentan una distribución de tamaño de poro homogénea, mientras que las de arcilla no la tenían. Poseen una permeabilidad más baja que las de arcilla ya que tienen un menor tamaño de poro. Al ensayarlas en el MBR, se ha comprobado que, gracias a la hidrofiliidad del material y el pequeño tamaño de poro, estas membranas han sido capaces de operar durante 500 horas sin superar una presión transmembrana de 0,1 bar. Además, son las que han mostrado mayor calidad del efluente a nivel fisicoquímico y microbiológico.

El tratamiento con NaOH ha conseguido una ligera mejora en la hidrofiliidad, no considerandose suficiente para su incorporación en el MBR.

Las NPs de Ag se depositaron sobre la membrana cerámica. En placas de cultivo se ha comprobado su gran poder bactericida, pero al intentar reproducir el procedimiento en membranas acanaladas, la deposición ha generado un taponamiento de los poros, no siendo, por tanto, dicho tratamiento.

Respecto a la presencia de bacterias en el permeado del MBR, siempre se ha constatado la ausencia de *Escherichia Coli*. Además, para las membranas de óxido de titanio, también se ha verificado la ausencia de coliformes.

Se ha evaluado la capacidad de retencion de *Escherichia Coli*, ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia* producida por las membranas cerámicas, obteniendo una eficacia de retención del 99,99% en todos los casos, siendo los MBR, por tanto, procesos más competitivos que los tratamientos convencionales llevados a cabo en EDAR respecto a la retención de estos protozoos.

Se ha obtenido un modelo cinético que predice la velocidad de consumo de sustrato. Este se ajusta razonablemente bien a una cinética de primer orden. El modelo ha permitido un calculo del coeficiente de transferencia de oxígeno, obtenidose valores mayores para caudales de aireación más altos y concentraciones de sólidos en el licor mezcla más bajas.

V. CAPÍTULO VI. Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

- Abdullayev, A., Bekheet, M.F., Hanaor, D.A.H., Gurlo, A., 2019. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. *Membranes*. 9, 105.
- AENOR, 2014. UNE-EN ISO 9308-1:2014 “Detección y recuento de *Escherichia coli* y de bacterias coliformes”.
- AENOR, 2002. UNE 77004:2002. Calidad del agua. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método del dicromato.
- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B.R., Song, K.G., Ahn, K.H., 2007. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 287, 211–218.
- Alventosa-Delara, E., Barredo-Damas, S., Zuriaga-Agustí, E., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., 2014. Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt. *Sep. Purif. Technol.* 129, 96–105.
- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Méndez, R., 2005. Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination* 179, 161–169.
- Bae, T.H., Tak, T.M., 2005. Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. *J. Memb. Sci.* 249, 1–8.
- Balmer, P., Wilen, B.-M., 1982. The Effect of Dissolved Oxygen Concentration on the Activated Sludge Process. *Wat. Res* 33, 391–400.
- Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., Kim, J., 2012. A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. *J. Memb. Sci.* 389, 155–161.
- Bandyopadhyay, B., Humphrey, A.E., Taguchi, H., 1967. Dynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems. *Biotechnol. Bioeng.* 9, 533–544.
- Barreto, C.M., Garcia, H.A., Hooijmans, C.M., Herrera, A., Brdjanovic, D., 2017. Assessing the performance of an MBR operated at high biomass concentrations. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119, 528–537.
- Bemberis, I., Hubbard, P., Leonard, F., 1971. Membrane Sewage Treatment System-Potential for Complete Wastewater Treatment. *Am. Soc. Agric. Eng.* 71–878, 1–28.
- Benvenuti, T., Hamerski, F., Giacobbo, A., Bernardes, A.M., Zoppas-Ferreira, J., Rodrigues, M. a. S., 2018. Constructed floating wetland for the treatment of domestic sewage: A real-scale study. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 5706–5711.

- Bizarro, C., Ros, O., Vallejo, a., Prieto, a., Etxebarria, N., Cajaraville, M.P., Ortiz-Zarragoitia, M., 2014. Intersex condition and molecular markers of endocrine disruption in relation with burdens of emerging pollutants in thicklip grey mullets (*Chelon labrosus*) from Basque estuaries (South-East Bay of Biscay). *Mar. Environ. Res.* 96, 19–28.
- Bose, S., Das, C., 2013. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former. *Mater. Lett.* 110, 152–155.
- Braak, E., Alliet, M., Schetrite, S., Albasi, C., 2011. Aeration and hydrodynamics in submerged membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 379, 1–18.
- Bruggen, B. Van Der, Vandecasteele, C., Gestel, T. Van, Doyenb, W., Leysenb, R., 2003. Review of Pressure-Driven Membrane Processes. *Environ. Prog.* 22, 46–56.
- Buer, T., Cumin, J., 2010. MBR module design and operation. *Desalination* 250, 1073–1077.
- Centro Nacional de Epidemiología, 2015. Resultados de la vigilancia epidemiológica de las enfermedades transmisibles. Informe anual 2015.
- Chae, S.R., Wang, S., Hendren, Z.D., Wiesner, M.R., Watanabe, Y., Gunsch, C.K., 2009. Effects of fullerene nanoparticles on *Escherichia coli* K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. *J. Memb. Sci.* 329, 68–74.
- Chang, In Soung, Bag, S.O., Lee, C.H., 2001. Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. *Process Biochem.* 36, 855–860.
- Chang, I.S., Gander, M., Jefferson, B., Judd, S.J., 2001. Low-cost membranes for use in a submerged MBR. *Process Saf. Environ. Prot.* 79, 183–188.
- Chen, D., Weavers, L.K., Walker, H.W., 2006. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics. *Water Res.* 40, 840–850.
- Cheng, D.L., Ngo, H.H., Guo, W.S., Liu, Y.W., Zhou, J.L., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Bui, X.T., Zhang, X.B., 2018. Science of the Total Environment Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater. *Sci. Total Environ.* 621, 1664–1682.
- Cho, B.D., Fane, A.G., 2002. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 209, 391–403.
- Choate, W.T., Houldsworth, D., Butler, G., 1982. Membrane enhanced anaerobic digester. *Proc. 37 th Ind. Waste Conf. Purdue Univ.* 661–66.
- Choi, H., Zhang, K., Dionysiou, D.D., Oerther, D.B., Sorial, G.A., 2005. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *J. Memb. Sci.* 248, 189–199.
- Churchhouse, S., Wildgoose, D., 2000. Membrane biorreactor hit the bigtime-from lab to full-scale application. *Conference*.

- Cicek, N., 2003. A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Can. Biosyst. Eng. / Le Genie des Biosyst. au Canada* 45, 37–49.
- Cicek, N., Macomber, J., Davel, J., Suidan, M.T., Audic, J., Genestet, P., 2001. Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.* 43, 43–50.
- Cote, P., Thompson, D., 2000. Wastewater treatment using membranes: The North American experience. *Water Sci. Technol.* 41, 209–215.
- De Souza, N.P., Basu, O.D., 2013. Comparative analysis of physical cleaning operations for fouling control of hollow fiber membranes in drinking water treatment. *J. Memb. Sci.* 436, 28–35.
- DeCarolís, J.F., Adham, S., 2007. Performance Investigation of Membrane Bioreactor Systems During Municipal Wastewater Reclamation. *Water Environ. Res.* 79, 2536–2550.
- DIN, 1994. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; bio-assays (group L); surfactant biodegradation and elimination test for simulation of municipal waste water treatment plants (L 26).
- Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures. *J. Memb. Sci.* 363, 1–28.
- Dvořák, L., Gómez, M., Dvořáková, M., Růžicková, I., Wanner, J., 2011. The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production. *Bioresour. Technol.* 102, 6870–6875.
- Fan, X.J., Urbain, V., Qian, Y., Manem, J., 1996. Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 34, 129–136.
- Field, R.W., Pearce, G.K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38–44.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.* 100, 259–272.
- Fievet, F., Lagier, J.P., Figlarz, M., 1989. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull.* 14, 29–34.
- Fletcher, H., Mackley, T., Judd, S., 2007. The cost of a package plant membrane bioreactor. *Water Research.* 41, 2627–2635.
- Gabarrón, S., Dalmau, M., Porro, J., Rodríguez-Roda, I., Comas, J., 2015. Optimization of full-scale membrane bioreactors for wastewater treatment through a model-based approach. *Chem. Eng. J.* 267, 34–42.
- Germain, E., Nelles, F., Drews, A., Pearce, P., Kraume, M., Reid, E., Judd, S.J., Stephenson, T., 2007. Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors. *Water Res.* 41, 1038–1044.

- Gkotsis, P.K., Zouboulis, A.I., 2019. Biomass Characteristics and Their Effect on Membrane Bioreactor Fouling 1–19.
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G., An, A.K., Kumar, M., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw. Sustain. Dev.* 6, 169–180.
- Goh, P.S., Ismail, A.F., 2018. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination* 434, 60–80.
- Gruchlik, Y., Linge, K., Joll, C., 2018. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. *J. Environ. Manage.* 206, 202–214.
- Gu, Y., Huang, J., Zeng, G., Shi, L., Shi, Y., Yi, K., 2018. Fate of pharmaceuticals during membrane bioreactor treatment: Status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 268, 733–748.
- Guo, W., Ngo, H.H., Li, J., 2012a. A mini-review on membrane fouling. *Bioresour. Technol.* 122, 27–34.
- Gurung, K., Ncibi, M.C., Fontmorin, J.M., 2016. Incorporating Submerged MBR in Conventional Activated Sludge Process for Municipal Wastewater Treatment: A Feasibility and Performance Assessment. *J. Membr. Sci. Technol.* 6.
- Hai, F.I., Riley, T., Shawkat, S., Magram, S.F., Yamamoto, K., 2014. Removal of pathogens by membrane bioreactors: A review of the mechanisms, influencing factors and reduction in chemical disinfectant dosing. *Water (Switzerland)* 6, 3603–3630.
- Han, X., Wang, Z., Wang, X., Zheng, X., Ma, J., Wu, Z., 2016. Microbial responses to membrane cleaning using sodium hypochlorite in membrane bioreactors: Cell integrity, key enzymes and intracellular reactive oxygen species. *Water Res.* 88, 293–300.
- Hardt, F.W., Clesceri, L., Nemerow, N., Washington, D., 1970. Solids separation by ultrafiltration for concentrated activated sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 42, 2135–2148.
- Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E.F., Cornelissen, E.R., 2011. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Sep. Purif. Technol.* 79, 365–374.
- Hoinkis, J., Deowan, S.A., Panten, V., Figoli, A., Huang, R.R., Drioli, E., 2012. Membrane bioreactor (MBR) technology - A promising approach for industrial water reuse. *Procedia Eng.* 33, 234–241.
- Hong, S.P., Bae, T.H., Tak, T.M., Hong, S., Randall, A., 2002. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors. *Desalination* 143, 219–228.
- Hosseinizadeh, M., Bidhendi, G., Torabian, A., Mehrdadi, N., 2013. Evaluation of membrane bioreactor for advanced treatment of industrial wastewater and reverse osmosis pretreatment. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 11, 34.

- Hwang, B.K., Lee, W.N., Yeon, K.M., Park, P.K., Lee, C.H., Chang, I.S., Drews, A., Kraume, M., 2008. Correlating TMP increases with microbial characteristics in the bio-cake on the membrane surface in a membrane bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3963–3968.
- Iglesias, R., Simón, P., Moragas, L., Arce, A., Rodríguez-Roda, I., 2017. Cost comparison of full-scale water reclamation technologies with an emphasis on membrane bioreactors. *Water Sci. Technol.* 75, 2562–2570.
- Issaoui, M., Limousy, L., 2019. Comptes Rendus Chimie Low-cost ceramic membranes : Synthesis , classifications , and applications. *Comptes rendus - Chim.* 22, 175–187.
- Jefatura del Estado, 2003. Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Jefatura del Estado, 1995. Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se esJefatura del Estado, 1995. Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Boletín Of. del Estado*, E. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Jenkins, D., Emeritus, L.E.P., 2003. From TSS to MBTs and Beyond Â€ a Personal View of Biological Wastewater Treatment Process Population Dynamics 1361–1384.
- Ji, L., Zhou, J., 2006. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 276, 168–177.
- Jiang, T., Zhang, H., Gao, D., Dong, F., Gao, J., Yang, F., 2012. Fouling characteristics of a novel rotating tubular membrane bioreactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62, 39–46.
- Jin, L., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2013. Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 427, 250–258.
- Jin, L., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2010. Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors. *Water Res.* 44, 5907–5918.
- Judd, S., 2011. *The MBR Book. Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater treatment*, 2nd ed, Elsevier.
- Judd, S., 2008. The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnol.* 26(2),109-16
- Keerthi, Vinduja, V., Balasubramanian, N., 2013. Electrocoagulation-integrated hybrid membrane processes for the treatment of tannery wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7441–7449.
- Kim, J., Song, I., Oh, H., Jong, J., Park, J., Choung, Y., 2009. A laboratory-scale graywater treatment system based on a membrane filtration and oxidation process - characteristics of graywater from a residential complex. *Desalination* 238, 347–357.
- Krampe, J., Krauth, K., 2003. Oxygen transfer into activated sludge with high MLSS concentrations. *Water Sci. Technol.* 47, 297–303.

- Krzeminski, P., Van Der Graaf, J.H.J.M., Van Lier, J.B., 2012. Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment. *Water Sci. Technol.* 65, 380–392.
- Kwak, S.Y., Kim, S.H., Kim, S.S., 2001. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2388–2394.
- Lakshmi Prasanna, V., Vijayaraghavan, R., 2015. Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. *Langmuir* 31, 9155–9162.
- Le-Clech, P., 2010. Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 88, 1253–1260.
- Le-Clech, P., Jefferson, B., Judd, S.J., 2005. A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations. *Desalination* 173, 113–122.
- Lee, W., Kang, S., Shin, H., 2003. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 216, 217–227.
- Lee, W.N., Cheong, W.S., Yeon, K.M., Hwang, B.K., Lee, C.H., 2009. Correlation between local TMP distribution and bio-cake porosity on the membrane in a submerged MBR. *J. Memb. Sci.* 332, 50–55.
- Lefebvre, O., 2018. Beyond NEWater: An insight into Singapore's water reuse prospects. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 2, 26–31.
- Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X., Wang, H., 2014. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *J. Memb. Sci.* 472, 167–184.
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Schrotter, J., Water, R.V., Digue, C. De, 2004. Biological Wastewater Treatment — an Overview of Applied Systems. *Energy* 5–10.
- Li, J.-B., Zhu, J.-W., Zheng, M.-S., 2006. Morphologies and Properties of Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) Matrix Ultrafiltration Membranes with Entrapped TiO₂ Nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 3623–3629.
- Li, J.H., Shao, X.S., Zhou, Q., Li, M.Z., Zhang, Q.Q., 2013. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: Surface hydrophilicity and antifouling performance. *Appl. Surf. Sci.* 265, 663–670.
- Li, Q., Elimelech, M., 2004. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4683–4693.
- Liao, Y., Loh, C.H., Tian, M., Wang, R., Fane, A.G., 2018. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. *Prog. Polym. Sci.* 77, 69–94.
- Liu, J., Eng, C.Y., Ho, J.S., Chong, T.H., Wang, L., Zhang, P., Zhou, Y., 2019. Quorum quenching in anaerobic membrane bioreactor for fouling control. *Water Res.* 156, 159–167.

- Liu, L., Liu, J., Gao, B., Yang, F., Chellam, S., 2012. Fouling reductions in a membrane bioreactor using an intermittent electric field and cathodic membrane modified by vapor phase polymerized pyrrole. *J. Memb. Sci.* 394–395, 202–208.
- Lorente-Ayza, M.M., Orts, M.J., Pérez-Herranz, V., Mestre, S., 2015. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2333–2341.
- Lousada-Ferreira, M., Geilvoet, S., Moreau, A., Atasoy, E., Krzeminski, P., van Nieuwenhuijzen, A., van der Graaf, J., 2010. MLSS concentration: Still a poorly understood parameter in MBR filterability. *Desalination* 250, 618–622.
- Lv, Y., Liu, H., Wang, Z., Liu, S., Hao, L., Sang, Y., Liu, D., Wang, J., Boughton, R.I., 2009. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *J. Memb. Sci.* 331, 50–56.
- Mahmudul Hasan, M., Shafiquzzaman, M., Shafiul Azam, M., Nakajima, J., 2011. Application of a simple ceramic filter to membrane bioreactor. *DES* 276, 272–277.
- Mallada, R., Menéndez, M., 2008. *Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications*, 1st ed. ed. Oxford, UK.
- Marrot, B., Barrios-Martinez, A., Moulin, P., Roche, N., 2005. Experimental study of mass transfer phenomena in a cross flow membrane bioreactor: Aeration and membrane separation. *Eng. Life Sci.* 5, 409–414.
- Mat, N.C., Lou, Y., Lipscomb, G.G., 2014. Hollow fiber membrane modules. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 4, 18–24.
- Mauter, M.S., Wang, Y., Okemgbo, K.C., Osuji, C.O., Giannelis, E.P., Elimelech, M., 2011. Antifouling ultrafiltration membranes via post-fabrication grafting of biocidal nanomaterials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 2861–2868.
- McAdam, E.J., Judd, S.J., 2006. A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water. *Desalination* 196, 135–148.
- Melia, P.M., Cundy, A.B., Sohi, S.P., Hooda, P.S., Busquets, R., 2017. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere* 186, 381–395.
- Meng, F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F., 2009a. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512.
- Meng, F., Drews, A., Mehrez, R., Iversen, V., Ernst, M., Yang, F., Jekel, M., Kraume, M., 2009b. Occurrence, source, and fate of dissolved organic matter (DOM) in a pilot-scale membrane bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8821–8826.
- Meng, F., Yang, F., 2007. Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 305, 48–56.
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H.S., Chae, S.R., 2017. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Res.* 114, 151–180.

- Mestre, S., Gozalbo, A., Lorente-Ayza, M.M., Sánchez, E., 2019. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 39, 3392–3407.
- Metcalf, Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed.
- Ministerio de Agricultura, A. y M.A., 2015. Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Ministerio de la Presidencia, 2007. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Ministerio de Medio Ambiente, 2001. Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Ministerio de Medio Ambiente, 1998. Real Decreto 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Ministerio de Obras Públicas, T. y M.A., 1996. Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Boletín Of. del Estado*, España.
- Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986. Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. *Boletín Of. del Estado*, España.
- MITECO, 2019. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/> 14/08/2019.
- Moghadam, M.T., Lesage, G., Mohammadi, T., Mericq, J.P., Mendret, J., Heran, M., Faur, C., Brosillon, S., Hemmati, M., Naeimpoor, F., 2015. Improved antifouling properties of TiO₂/PVDF nanocomposite membranes in UV-coupled ultrafiltration. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 13–15.
- Morrow, C.P., McGaughey, A.L., Hiibel, S.R., Childress, A.E., 2018. Submerged or sidestream? The influence of module configuration on fouling and salinity in osmotic membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 548, 583–592.
- Nasir, A., Masood, F., Yasin, T., Hameed, A., 2019. Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. *J. Ind. Eng. Chem.*
- Navaratna, D., Jegatheesan, V., 2011. Bioresource Technology Implications of short and long term critical flux experiments for laboratory-scale MBR operations. *Bioresour. Technol.* 102, 5361–5369.

- Painter, H.A., Loveless, J.E., 1983. Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process. *Water Res.* 17, 237–248.
- Parlamento y Consejo Europeo, 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. D. Of. las Comunidades Eur.
- Parlamento y Consejo Europeo, 1991. Directiva del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. D. Of. las Comunidades Eur.
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barceló, D., 2014. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. *Env Chem* 5, 275–280.
- Raheem, A., Sikarwar, V.S., He, J., Dastyar, W., Dionysiou, D.D., Wang, W., Zhao, M., 2018. Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review. *Chem. Eng. J.* 337, 616–641.
- Rahimi, Y., Torabian, A., Mehrdadi, N., Habibi-Rezaie, M., Pezeshk, H., Nabi-Bidhendi, G.R., 2011. Optimizing aeration rates for minimizing membrane fouling and its effect on sludge characteristics in a moving bed membrane bioreactor. *J. Hazard. Mater.* 186, 1097–1102.
- Rajasulochana, P., Preethy, V., 2016. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resour. Technol.* 2, 175–184.
- Ramo, A., Del Cacho, E., Sánchez-Acedo, C., Quílez, J., 2017. Occurrence and genetic diversity of *Cryptosporidium* and *Giardia* in urban wastewater treatment plants in north-eastern Spain. *Sci. Total Environ.* 598, 628–638.
- Raschid-Sally, L., Jayakody, P., 2008. Drivers and characteristics of wastewater agriculture in developing countries: Results from a global assessment, International Water Management Institute.
- Ruigómez, I., Vera, L., González, E., González, G., Rodríguez-Sevilla, J., 2016. A novel rotating HF membrane to control fouling on anaerobic membrane bioreactors treating wastewater. *J. Memb. Sci.* 501, 45–52.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., Ieropoulos, I., 2017. Special Section: “Microbial fuel cells: From fundamentals to applications”: Guest Editors’ note. *J. Power Sources* 356, 223–224.
- Schoumans, O.F., Bouraoui, F., Kabbe, C., Oenema, O., van Dijk, K.C., 2015. Phosphorus management in Europe in a changing world. *Ambio* 44, 180–192.
- Shafiquzzaman, M., Al-Mahmud, A., Al-Saleem, S., Haider, H., 2018. Application of a low cost ceramic filter for recycling sand filter backwash water. *Water (Switzerland)* 10.
- Shen, L.G., Lei, Q., Chen, J.R., Hong, H.C., He, Y.M., Lin, H.J., 2015. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: Impacts of floc size. *Chem. Eng. J.* 269, 328–334.

- Shigidi, I.M.T.A., 2014. The use of bubble point test in membrane characterisation. *Am. J. Sci. Technol.* 1, 140–144.
- Slàdeček, V., 1983. Rotifers as Indicators of Water Quality. *Hydrobiologia* 100, 169–201.
- Smith, C., Gregorio, D.O., Talcott, R.M., 1970. The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation. *Proc. 24th Ind Waste Conf. Purdue Univ. USA* 1300–1310.
- Smith, H.V., Grimason, A.M., 2003. *Giardia and Cryptosporidium in water and wastewater. Handb. Water Wastewater Microbiol.* 695–756.
- Sophia A., C., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150, 1–17.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., Brindle, K., 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment.* IWA Publishing, Cornwall, U.K.
- Sun, J., Liang, P., Yan, X., Zuo, K., Xiao, K., Xia, J., Qiu, Y., Wu, Q., Wu, S., Huang, X., Qi, M., Wen, X., 2016. Reducing aeration energy consumption in a large-scale membrane bioreactor: Process simulation and engineering application. *Water Res.* 93, 205–213.
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2018. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10, 122–126.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H., 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse.* McGraw-Hill, Boston.
- The 2030 Water Resources Group, 2014. *Interim Strategic Plan and Budget.*
- The MBR site, 2019. <https://www.thembrsite.com/mbr-multitube-configurations/28/08/2019>.
- Tonelli, F., Behmann, H., 1996. Aerated membrane bioreactor system for treating recalcitrant compounds. 410730.
- Tonelli, F., Canning, R., 1993. Membrane bioreactor system for treating synthetic metal-working fluids and oil bases products. 5204001.
- Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W., Jenkins, D., 2007. Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water Res.* 41, 947–958.
- Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W., Jenkins, D., 2006. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Res.* 40, 2675–2683.
- U.S EPA, 2005. Method 1623: *Cryptosporidium and Giardia in Water by Filtration/IMS/FA.*
- UNESCO, 2017. *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos.*

- Valderrama, C., Ribera, G., Bahí, N., Rovira, M., Giménez, T., Nomen, R., Lluch, S., Yuste, M., Martínez-Lladó, X., 2012. Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR). A comparative case study. *Desalination* 306, 1–7.
- Visvanathan, C., Ben Aim, R., Parameshwaran, K., 2000. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 1–48.
- Vrijenhoek, E.M., Elimelech, M., Hong, S., 2000. Influence of membrane properties, solution chemistry, and hydrodynamics on colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *ACS Div. Environ. Chem. Prepr.* 40, 281–283.
- Wan, C.F., Yang, T., Lipscomb, G.G., Stookey, D.J., Chung, T.S., 2017. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. *J. Memb. Sci.* 538, 96–107.
- Wang, Z., J., M., C., T., K., K., Q., W., X., H., 2014. Membrane Cleaning in Membrane Bioreactors : A Review. *J. Memb. Sci.* 468, 276–307.
- Wang, Z., Wu, Z., Tang, S., 2009. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water Res.* 43, 2504–2512.
- WanLin, Z., XiangHua, W., Bing, Z., Yong, Q., 2019. Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 646, 1293–1303.
- Washburn, E.W., 1921. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.* 17, 273–283.
- Wilén, B., Markiewicz, A., Nilsson, Å., 2008. Variation in dissolved oxygen concentration and its effect on the activated sludge properties studied at a full scale wastewater treatment plant. *Proc. IWA World Water Congr. Exhib.* 19-24 Sept. 2010 Montr. 4.
- Wu, J., Le-Clech, P., Stuetz, R.M., Fane, A.G., Chen, V., 2008. Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 324, 26–32.
- Xiao, K., Liang, S., Wang, X., Chen, C., Huang, X., 2019. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review. *Bioresour. Technol.* 271, 473–481.
- Xu, M., Li, P., Tang, T., Hu, Z., 2015. Roles of SRT and HRT of an algal membrane bioreactor system with a tanks-in-series configuration for secondary wastewater effluent polishing. *Ecol. Eng.* 85, 257–264.
- Xu, M., Wen, X., Huang, X., Yu, Z., Zhu, M., 2013. Mechanisms of membrane fouling controlled by online ultrasound in an anaerobic membrane bioreactor for digestion of waste activated sludge. *J. Memb. Sci.* 445, 119–126.
- Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T., Watanabe, Y., 2006. Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. *J. Memb. Sci.* 280, 911–919.
- Yang, F., Wang, L.H., Wang, J., Dong, Y.H., Hu, J., Zhang, L.H., 2005. Quorum quenching

- enzyme activity is widely conserved in the sera of mammalian species. *FEBS Lett.* 579, 3713–3717.
- Yang, Y., Qiao, S., Jin, R., Zhou, J., Quan, X., 2018. Fouling control mechanisms in filtrating natural organic matters by electro-enhanced carbon nanotubes hollow fiber membranes. *J. Memb. Sci.* 553, 54–62.
- Ye, Y., Chen, V., Le-Clech, P., 2011. Evolution of fouling deposition and removal on hollow fibre membrane during filtration with periodical backwash. *Desalination* 283, 198–205.
- Yeon, K.M., Cheong, W.S., Oh, H.S., Lee, W.N., Hwang, B.K., Lee, C.H., Beyenal, H., Lewandowski, Z., 2009. Quorum sensing: A new biofouling control paradigm in a membrane bioreactor for advanced wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 380–385.
- Yigit, N.O., Harman, I., Civelekoglu, G., Koseoglu, H., Cicek, N., Kitis, M., 2008. Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions. *Desalination* 231, 124–132.
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G., 2006. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 284, 54–66.
- Zhang, K., Farahbakhsh, K., 2007. Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Res.* 41, 2816–2824.
- Zhao, C., Xu, X., Chen, J., Wang, G., Yang, F., 2014. Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor (MBR) system. *Desalination* 340, 59–66.
- Zhao, S., Yan, W., Shi, M., Wang, Z., Wang, J., Wang, S., 2015. Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone. *J. Memb. Sci.* 478, 105–116.
- Zhou, Z., Meng, F., He, X., Chae, S.R., An, Y., Jia, X., 2015. Metaproteomic analysis of biocake proteins to understand membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1068–1077.
- Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez, P.J.J., 2009. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Res.* 43, 715–723.
- Zuriaga Agusti, E., 2017. Tesis doctoral. Influencia de las características físicas y químicas del licor de mezcla en Biorreactores de Membrana y su correlación con los parámetros de operación en aguas residuales urbanas e industriales. Universidad Politécnica de Valencia.

