

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DEL AGUA



POTABILIZACIÓN DE AGUAS SUPERFICIALES
MEDIANTE EL PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN
CON MEMBRANAS ARROLLADAS EN ESPIRAL

JUAN CARLOS ROJAS VARGAS

TESIS DOCTORAL

2008

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Juan Carlos Rojas Vargas
D.L.: Gr. 1790-2008
ISBN: 978-84-691-5648-3

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA CIVIL. INSTITUTO DEL AGUA

POTABILIZACIÓN DE AGUAS SUPERFICIALES
MEDIANTE EL PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN CON
MEMBRANAS ARROLLADAS EN ESPIRAL

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor por el
Ingeniero Ambiental D. Juan Carlos Rojas Vargas

Fdo. D. Juan Carlos Rojas Vargas

Directores:

Fdo: Dña. Begoña Moreno Escobar
Profesor Contratado Doctor
Departamento de Ingeniería Civil
Universidad de Granada

Fdo: D. Miguel Ángel Gómez Nieto
Profesor Titular
Departamento de Ingeniería Civil
Universidad de Granada

A mis padres
A Roció y a Isabella

ÍNDICE

ÍNDICE

I. INTRODUCCION	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	2
1.2. TECNOLOGÍAS APLICADAS A LA DESINFECCIÓN DE AGUAS	5
1.2.1. <i>Métodos Físicos de Desinfección</i>	6
1.2.2. <i>Métodos Químicos de Desinfección</i>	13
1.2.2.1. Cloro:.....	15
1.2.2.2. Otros desinfectantes.....	20
1.3. GENERACION DE SUBPRODUCTOS EN LA DESINFECCIÓN	25
1.3.1. <i>Subproductos de la cloración</i>	27
1.3.1.1. Factores que afectan la formación de subproductos durante la cloración	31
1.3.2. <i>Subproductos de otros métodos desinfectantes</i>	37
1.3.3. <i>Legislación referente a subproductos de la desinfección</i>	39
1.4. TENDENCIAS FUTURAS EN LOS TRATAMIENTOS DE POTABILIZACIÓN	42
1.5. TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA A LA POTABILIZACIÓN	46
1.5.1. <i>Clasificaciones y configuraciones de los procesos de membrana</i>	48
1.5.1.1. Según el mecanismo de separación.....	48
1.5.1.2. Según el tamaño de los poros.....	49
1.5.1.3. Según la morfología:	49
1.5.1.4. Según su naturaleza química:	50
1.5.1.5. Según su geometría.....	51
1.5.2. <i>Membranas de ultrafiltración aplicables a la potabilización de aguas</i>	52
1.5.2.1. Mecanismos de actuación típicos para las membranas de ultrafiltración.....	53
1.5.2.2. Pre-tratamientos aplicables a las membranas de ultrafiltración empleadas en potabilización.....	61
II. OBJETIVOS.....	66
2. OBJETIVOS	67
III. MATERIALES Y MÉTODOS	69
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	70
3.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	70
3.1.1. <i>Impulsión de agua</i>	72
3.1.2. <i>Prefiltrado de protección</i>	72
3.1.3. <i>Coagulación</i>	72
3.1.4. <i>Sistema de ensuciamiento</i>	75
3.1.5. <i>Floculación</i>	75
3.1.6. <i>Sistema de Ultrafiltración</i>	77
3.1.6.1. Descripción de la planta piloto de ultrafiltración.....	77
3.2. FASES EXPERIMENTALES	82
3.3. OPERACIONES DE FUNCIONAMIENTO	86
3.3.1. <i>Descripción del proceso de ultrafiltración</i>	86
3.3.2. <i>Descripción del proceso de coagulación y floculación hidráulica</i>	93
3.4. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS.....	96
3.4.1. <i>Toma de muestra</i>	96
3.4.2. <i>Parámetros físico-químicos</i>	98

3.4.2.1. Turbidez.....	98
3.4.2.2. Color.....	99
3.4.2.3. Sólidos en suspensión.....	100
3.4.2.4. pH.....	102
3.4.2.5. Conductividad eléctrica.....	102
3.4.2.6. Oxidabilidad del permanganato.....	102
3.4.2.7. Materia orgánica mediante instrumentos ópticos.....	104
3.4.2.8. Análisis y distribución de partículas.....	104
3.4.3. Parámetros microbiológicos.....	106
3.4.3.1. Detección y recuento de bacterias coliformes.....	106
3.4.3.2. Detección y recuento de Bacteriófagos.....	108
3.4.3.3. Enumeración de microorganismos cultivables a 22°C.....	110
3.4.3.4. Detección y recuento de enterococos intestinales.....	110
3.4.3.5. Clostridium perfringens.....	112
3.4.4. Determinación de demanda de cloro.....	113
3.4.5. Análisis de subproductos de la cloración.....	115
3.4.6. Análisis estadístico.....	117
IV. RESULTADOS.....	119
4. RESULTADOS.....	120
4.1. COMPORTAMIENTO GENERAL DE LA MEMBRANA.....	120
4.2. RESULTADOS FASE I.....	124
4.2.1. Parámetros microbiológicos.....	124
4.2.1.1. Coliformes fecales y E. coli.....	124
4.2.1.2. Enterococos fecales.....	127
4.2.1.3. Clostridium perfringens.....	129
4.2.1.4. Colifagos somáticos.....	130
4.2.1.5. Microorganismos aerobios cultivables a 22°C.....	131
4.2.2. Parámetros físico-químicos.....	134
4.2.2.1. Turbidez.....	134
4.2.2.2. pH.....	138
4.2.2.3. Conductividad.....	138
4.2.2.4. Color norma UNE.....	139
4.2.2.5. Color Pt-Co.....	142
4.2.2.6. Sólidos en suspensión.....	143
4.2.2.7. Índice de oxidabilidad al permanganato.....	145
4.2.2.8. Materia orgánica medida a 254 nm.....	148
4.2.3. Análisis de distribución de partículas.....	150
4.3. RESULTADOS FASE II.....	158
4.3.1. Parámetros microbiológicos.....	159
4.3.1.1. Coliformes fecales y E. coli.....	159
4.3.1.2. Enterococos fecales.....	161
4.3.1.3. Clostridium perfringens.....	163
4.3.1.4. Colifagos somáticos.....	164
4.3.1.5. Microorganismos aerobios cultivables a 22°C.....	165
4.3.2. Parámetros físico-químicos.....	168
4.3.2.1. Turbidez.....	168
4.3.2.2. pH.....	170
4.3.2.3. Conductividad eléctrica.....	171
4.3.2.4. Color norma UNE.....	172
4.3.2.5. Color Pt-Co.....	173
4.3.2.6. Sólidos en suspensión.....	174
4.3.2.7. Índice de oxidabilidad al permanganato.....	175
4.3.2.8. Materia orgánica medida a 254 nm.....	180
4.3.3. Análisis de distribución de partículas.....	185
4.4. RESULTADOS FASE III.....	191
V. DISCUSIÓN.....	201

5. DISCUSIÓN.....	202
VI. CONCLUSIONES	224
6. CONCLUSIONES.....	225
VII. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	228
7. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	229
VIII. BIBLIOGRAFÍA	230
8. BIBLIOGRAFÍA	231

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potencial redox de algunos agentes oxidantes. (Rodríguez, 2003).....20

Tabla 2. Coeficientes de letalidad para varios desinfectantes (l/mg/min). (Rodríguez, 2003)21

Tabla 3. Valores de C*t (mg*min/l) para un 99% de inactivación de microorganismos a 5°C. (Rodríguez, 2003)22

Tabla 4. Relación de los grupos de DBPs más relevantes y sus compuestos constituyentes.....26

Tabla 5. Categoría asignada por la USEPA para algunos DBPs (U.S. EPA).40

Tabla 6 Valores máximos fijados para DBPs en las reglamentaciones de los Estados Unidos de América, Unión Europea, Organización mundial de la Salud y España. (Elaboración propia)42

Tabla 7. Operaciones básicas de membrana técnicamente relevantes en el tratamiento de agua (des Eaux, 1998).....48

Tabla 8 Factores fisicoquímicos que contribuyen al mecanismo de rechazo por una membrana de ultrafiltración (Anselmo y Jacobs, 1998)..... 54

Tabla 9. Principales características planta de ultrafiltración.78

Tabla 10. Fases y duración de la investigación.82

Tabla 11. Punto de ruptura y distintas dosis de super-cloración para las muestras de entrada y salida de la planta de ultrafiltración en sus dos configuraciones de tratamiento85

Tabla 12. Suspensiones patrón de formacina99

Tabla 13. Compuestos presentes en el agua clorada.....113

Tabla 14. Resumen de los diferentes periodos de la investigación considerados para el análisis estadístico.118

Tabla 15. Análisis de la varianza para los diferentes valores de presión transmembrana en los diferentes periodos de la investigación (Fases Experimentales I y II).....123

Tabla 16. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de presión transmembrana en los diferentes periodos de la investigación (Fases Experimentales I y II).....123

Tabla 17. Análisis de la varianza para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.125

Tabla 18. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.....125

Tabla 19. Análisis de la varianza para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración.....126

Tabla 20. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración.....127

Tabla 21. Análisis de la varianza para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.....128

Tabla 22. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de enterococos en el influente a la planta de ultrafiltración.....128

Tabla 23. Análisis de la varianza para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración.....129

Tabla 24. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración.....130

Tabla 25. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.....132

Tabla 26. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.....132

Tabla 27. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.....133

Tabla 28. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.....133

Tabla 29. Análisis de la varianza para los valores de turbidez de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....135

Tabla 30. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....135

Tabla 31. Análisis de la varianza para los valores de turbidez de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos)136

Tabla 32. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.....	136
Tabla 33. Análisis de la varianza para los valores del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	140
Tabla 34. Test de Rangos Múltiples para los valores del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	141
Tabla 35. Análisis de la varianza para la concentración de sólidos en suspensión de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	144
Tabla 36. Test de Rangos Múltiples para la concentración de sólidos en suspensión de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	144
Tabla 37. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos)	146
Tabla 38. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	146
Tabla 39. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.....	147
Tabla 40. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.....	148
Tabla 41. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	152
Tabla 42. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración.....	153
Tabla 43. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos).....	155
Tabla 44. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de ultrafiltración.	156
Tabla 45. Análisis de la varianza para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	159
Tabla 46. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	160
Tabla 47. Análisis de la varianza para las concentraciones de <i>E. coli</i> en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	161
Tabla 48. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de <i>E. coli</i> en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	161
Tabla 49. Análisis de la varianza para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	162
Tabla 50. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	162
Tabla 51. Análisis de la varianza para las concentraciones de <i>Clostridium perfringens</i> en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	164
Tabla 52. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de <i>Clostridium perfringens</i> en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	164
Tabla 53. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	166
Tabla 54. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica. ...	166
Tabla 55. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	166
Tabla 56. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica. ...	167
Tabla 57. Análisis de la varianza para los valores de turbidez del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	168
Tabla 58. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	169

Tabla 59. Análisis de la varianza para los valores de turbidez del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	169
Tabla 60. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	170
Tabla 61. Análisis de la varianza para el coeficiente de absorción espectral (α_{436}) del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	172
Tabla 62. Test de Rangos Múltiples para los coeficientes de absorción espectral (α_{436}) del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	173
Tabla 63. Análisis de la varianza para la concentración de sólidos en suspensión del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	174
Tabla 64. Test de Rangos Múltiples para la concentración de sólidos en suspensión del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	175
Tabla 65. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	176
Tabla 66. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	177
Tabla 67. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	177
Tabla 68. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	177
Tabla 69. Análisis de la varianza para los valores de absorbancia a 245 nm del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	181
Tabla 70. Test de Rangos Múltiples para los valores de absorbancia a 254 nm del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	182
Tabla 71. Análisis de la varianza para los valores de absorbancia a 254 nm del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	182
Tabla 72. Test de Rangos Múltiples para los valores de absorbancia a 254 nm del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.....	182
Tabla 73. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	186
Tabla 74. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	186
Tabla 75. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la membrana de ultrafiltración tras el con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	188
Tabla 76. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la membrana de ultrafiltración tras el pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	188
Tabla 77. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	189
Tabla 78. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.....	190
Tabla 79. Regresiones a las que se ajustaron las distribuciones medias de los resultados en el influente de la generación de trihalometanos y los valores de oxidabilidad el permanganato al ser tratado con diferentes dosis de cloro.....	194

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Rangos de eliminación de tamaños relativos de partículas a través de la filtración.	10
Figura 2. Curva de demanda de cloro.	19
Figura 3. Reacciones para la formación de Cloroformo (Romero, 1999).	27
Figura 4. Principio de una operación de membrana.	46
Figura 5. Tipos de ensuciamiento en el tratamiento de aguas por medio de membranas (Chereminoff, 2002).	59
Figura 6. Posibles mecanismos por los que el pre-tratamiento por coagulación-floculación puede mejorar el flujo de filtración a través de la membrana. (Wiesner y Laine, 1998).	63
Figura 7. Aspecto de la instalación experimental.	71
Figura 8. Mezclador estático.	73
Figura 9. Diagrama de flujo instalación experimental.	74
Figura 10. Floculador hidráulico.	76
Figura 11. Diseño de la cámara para floculación hidráulica.	77
Figura 12. Planta piloto de ultrafiltración con tecnología Trisep.	79
Figura 13. Membrana de ultrafiltración arrollada en espiral SpiraSep 900.	80
Figura 14. Proceso de producción de permeado.	88
Figura 15. Esquema de funcionamiento del proceso de vacío.	88
Figura 16. Diagrama de producción y variaciones de los niveles de agua en las distintas fases.	89
Figura 17. Fases y variaciones en los niveles de agua del contralavado.	90
Figura 18. Clasificación de los sólidos totales.	101
Figura 19. Esquema del sensor del analizador de partículas.	105
Figura 20. Evolución de la presión transmembrana para la planta de ultrafiltración durante el estudio.	121
Figura 21. Presencia de coliformes fecales en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	125
Figura 22. Presencia de <i>E. coli</i> en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	126
Figura 23. Presencia de enterococos fecales en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	128
Figura 24. Presencia de <i>Clostridium perfringens</i> en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	129
Figura 25. Presencia de colifagos somáticos en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	131
Figura 26. Presencia de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente (■) en escala logarítmica y efluente (▲) en ufc/ml para la planta de ultrafiltración.	131
Figura 27. Valores de la turbidez en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	134
Figura 28. Rendimiento en la reducción de la turbidez para la planta de ultrafiltración.	137
Figura 29. Regresión lineal entre los valores de turbidez del influente y efluente para la planta de Ultrafiltración.	137
Figura 30. Variación del pH para el influente (■) y el efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.	138
Figura 31. Variación de la conductividad eléctrica para el influente (■) y el efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	139
Figura 32. Variación del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.	140
Figura 33. Rendimiento en la reducción del Color UNE para el influente y efluente para la planta de ultrafiltración.	141
Figura 34. Regresión lineal de los valores del color medido a 436 nm del influente y el efluente para la planta de ultrafiltración.	142
Figura 35. Evolución de los valores del color Pt-Co para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	142
Figura 36. Valores de sólidos en suspensión (SS) para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.	143
Figura 37. Valores de oxidabilidad al MnO_4^- para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.	145
Figura 38. Rendimiento en la reducción del índice de oxidabilidad al MnO_4^- para la planta de ultrafiltración.	147

Figura 39. Correlación entre los valores del índice de oxidabilidad el permanganato del influente y efluente de la planta de ultrafiltración.	148
Figura 40. Valores de materia orgánica UVA 254 nm para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.	149
Figura 41. Rendimiento en la reducción para la materia orgánica disuelta UVA 254nm para la planta de ultrafiltración.	149
Figura 42. Regresión lineal entre los valores de materia orgánica disuelta UVA 254nm del influente y efluente para la planta de Ultrafiltración.	150
Figura 43. Distribución media de partículas en el influente a ultrafiltración.	151
Figura 44. Valores de Integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del influente a la instalación de ultrafiltración.	152
Figura 45. Distribución media de partículas en el efluente obtenido tras ultrafiltración.	153
Figura 46. Distribución media de tamaños de partículas del influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración.	154
Figura 47. Valores de Integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del efluente a la instalación de ultrafiltración.	155
Figura 48. Correlación lineal entre los valores de integración de las distribuciones de partículas del influente y efluente de la planta de ultrafiltración.	156
Figura 49. Análisis de distribución de partículas para el efluente de la planta de ultrafiltración tras limpieza química con Cl ₂ + NaOH (a) y Cl ₂ + ácido cítrico (b).	157
Figura 50. Presencia de coliformes fecales en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	159
Figura 51. Presencia de <i>E. coli</i> en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	160
Figura 52. Presencia de enterococos fecales en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	162
Figura 53. Presencia de <i>clostridium perfringens</i> en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	163
Figura 54. Presencia de colifagos somáticos en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	164
Figura 55. Presencia de microorganismos aerobios a 22°C en el influente (♦) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	165
Figura 56. Correlación entre las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C del influente y efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.	167
Figura 57. Valores de turbidez del influente (■) y efluente (▲) de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	168
Figura 58. Regresión lineal entre los valores de turbidez de influente y efluente para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	170
Figura 59. Variación del pH para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica Conductividad.	171
Figura 60. Variación de la conductividad en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	171
Figura 61. Variación del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	172
Figura 62. Valores de sólidos en suspensión (SS) en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	174
Figura 63. Valores de oxidabilidad al MnO ₄ ⁻ en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	176
Figura 64. Rendimiento en la reducción para el índice de oxidabilidad al MnO ₄ ⁻ para efluente e influente para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	178
Figura 65. Regresiones lineales entre los valores del índice de oxidabilidad al permanganato del influente y efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de la coagulación y floculación hidráulica trabajando a diferentes presiones diferenciales.	179
Figura 66. Valores de materia orgánica UVA 254 nm (m ⁻¹) en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.	181
Figura 67. Rendimiento en la eliminación para la materia orgánica disuelta UVA 254nm de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.	183

Figura 68. Regresiones lineales entre los valores de materia orgánica disuelta UVA 254nm del influente y efluente de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación floculación trabajando a diferentes presiones diferenciales.	184
Figura 69. Valores de integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.	185
Figura 70. Distribuciones medias de partículas para cada uno de los periodos de la fase II de la investigación para el influente normal (■), influente tras la coagulación (■) y el efluente (■) de la planta de ultrafiltración.	187
Figura 71. Valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la instalación (■) y el influente a la membrana de ultrafiltración tras el pre-tratamiento mediante coagulación y floculación (▲).	187
Figura 72. Valores de integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.	189
Figura 73. Análisis de distribución de partículas para el efluente de la planta de ultrafiltración trabajando con pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica tras limpieza química con Cl ₂ (a) y Ácido cítrico (b).	190
Figura 74. Evolución de la concentración de materia orgánica en el influente medida por medio de la oxidabilidad al permanganato (barras) y la absorbancia a 254 nm (líneas) con respecto de la dosis de ácidos húmicos adicionada al agua.	192
Figura 75. Relación entre los valores de materia orgánica disuelta en las muestras analizadas con respecto a la demanda de cloro del agua.	193
Figura 76. Evolución media de la concentración de trihalometanos generados en el influente con respecto a la oxidabilidad al permanganato, al tratarlo con diferentes dosis de cloro: al punto de ruptura (◆), 10 mg/l (■), 20 mg/l (▲) y 30 mg/l (●).	194
Figura 77. Evolución de la oxidabilidad al permanganato del efluente de la ultrafiltración (barras azules) y de la ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica (barras verdes) con distintas dosis de ácidos húmicos.	195
Figura 78. Evolución de la absorbancia a 254 nm del efluente de la ultrafiltración (barras azules) y de la ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica (barras verdes) con distintas dosis de ácidos húmicos.	195
Figura 79. Rendimiento en la disminución de la dosis de cloro al punto de ruptura para el efluente del tratamiento con ultrafiltración (barras amarillas) y con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica (barras rojas).	196
Figura 80. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (◆) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) a demanda de cloro.	197
Figura 81. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (◆) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) con dosis de 10 mg/l de cloro.	198
Figura 82. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (◆) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) con dosis de cloro de 20 mg/l y 30 mg/l.	199

I. INTRODUCCION

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La asociación entre la calidad del agua y los riesgos asociados a su consumo es conocida desde las primeras civilizaciones y los tratamientos de agua se destinaron a mejorar en primera instancia la calidad estética de dicha agua (Jury y Vaux, 2007). La turbidez en el agua fue la razón de los primeros tratamientos del agua para el consumo, porque muchas fuentes naturales contenían partículas que eran de aspecto y sabor cuestionables (Clapman, 1999). Sanskrit Antiguos y Escrituras Griegas recomendaban métodos tales como filtración por carbón, exposición a la luz solar, hervir y colar (Wolfe, 1999). Los romanos usaban el sistema de tratamiento por aireación como método de purificación, así como métodos para mejorar el sabor y olor y existen indicios de que hacia los años 1500 a.c los egipcios adicionaban la sustancia química “alum” al agua antes de consumirla, la hervían y usaban cobre y plata para purificarla.

Durante siglos el hombre ha sufrido enfermedades como el cólera, la fiebre amarilla o la fiebre tifoidea entre muchas otras, cuyo origen era mal interpretado. Sin embargo, no fue sino hasta principios del siglo XIX cuando los científicos obtuvieron un mayor entendimiento de las fuentes y efectos de los contaminantes del agua (Pontius y Clark, 2002). El incidente de la bomba de Broad Street en 1854 (Londres) en el cual una epidemia de cólera causó gran cantidad de muertos, permitió al epidemiólogo John Snow probar que las muertes fueron producidas por el consumo del agua contaminada con agua residual. Quedó comprobado que el cólera era una enfermedad infecciosa de origen feco-hídrico introducida en el cuerpo vía oral (Clapham, 2004).

Se tiene constancia de otros casos en donde el agua está ligada directamente con enfermedades mortales en otras grandes ciudades. Varios brotes de fiebre amarilla entre el siglo XVIII y XIX palearon en gran media la población de la ciudad de Nueva York (Kane y Ericsson, 2007). En 1892, William Budd demostró el contagio natural de la fiebre tifoidea y cómo la infección era difundida por el agua (Clapham, 2004). A finales de los ochenta del mismo siglo, Louis Pasteur demostró la teoría del origen de las enfermedades por los

gérmenes patógenos, que fue la base de la nueva ciencia de la bacteriología (Pontius y Clack, 2002).

Durante la parte final del siglo XIX y principios del siglo XX, como consecuencia de los avances científicos, los diseños de la mayoría de sistemas de tratamiento de agua para el consumo humano fueron fabricados dada la necesidad de eliminar la turbidez, y por ende, eliminar los microorganismos que estaban causando brotes de fiebre tifoidea, disentería y cólera entre otras (Clapman, 1999). Pero, fueron los desinfectantes como el cloro los que jugaron un papel muy importante, reduciendo el número de brotes de enfermedades entre los siglos XIX y XX. Así, hacia 1825 en Francia se aplica el agua de Javelle (cloro gas, disuelto en una solución alcalina de potasio) para el tratamiento de residuos (Baker, 1926), durante la epidemia de cólera en 1831 el cloro fue usado como agente profiláctico (Belohlav y McBee, 1966) y en 1846 fue usado como germicida en el hospital general de Viena (White, 1999). El uso del cloro dentro de un proceso continuo de tratamiento de aguas fue llevado a cabo por primera vez en Bélgica en 1902, usando cloruro férrico mezclado con hipoclorito de calcio (White, 1999), mientras que la introducción de la cloración en los Estados Unidos como método de desinfección tuvo lugar por primera vez en 1908 en Bubbly Creek (Chicago) y en la compañía de agua de Jersey City (Kane y Ericsson, 2007). En dos años el cloro se introdujo como desinfectante en la ciudad de Nueva York, Montreal, Milwaukee, Cleveland, Nashville, Baltimore y Cincinnati, así como en otras plantas más pequeñas (Haas, 2002) y se tienen datos de que hacia 1918, más de mil ciudades, tratando un caudal de 110 millones de $\text{Hm}^3/\text{año}$ de agua, estaban empleando el cloro como desinfectante (Race, 1918).

El uso como desinfectantes del agua de otro tipo de oxidantes diferentes al cloro también ha sido estudiado y actualmente se tienen otras alternativas diferentes a la cloración como método de desinfección sin su completa exclusión del tratamiento. El Ozono es conocido desde hace más de 130 años como una especie química (Clapman, 1999) empleándose a principios del siglo XX en Francia para el tratamiento del agua (White, 1999). Durante el siglo XX su uso se extendió en Estados Unidos, Canadá, muchas ciudades de Francia, Suiza, Inglaterra, Alemania entre otras. La radiación ultravioleta, otro método útil en desinfección, ha sido usado desde 1905 para la esterilización de agua (White, 1999). Por esta misma época algunas plantas integraron en su línea de tratamiento la desinfección con radiación UV pero debido a su alto coste fue sustituido. Sin embargo, durante el último cuarto del siglo XX, el método de desinfección por medio de rayos ultravioletas (UV)

comenzó a ser usado en el tratamiento terciario de aguas residuales y en potabilización de agua en los Estados Unidos y Europa (Haas, 2002) dado que los costos de operación y mantenimiento habían disminuido mediante el desarrollo de nuevas tecnologías (White, 1999).

Aunque en la actualidad no se presentan las pandemias como en el pasado, no puede ocultarse el hecho de que hoy en día se siguen presentando brotes y sigue siendo una prioridad en salud pública el control de las enfermedades cuyo origen se debe al consumo de agua sin desinfectar. La contaminación del agua es la principal causa de muerte a nivel mundial y la principal responsable de la propagación de enfermedades gastrointestinales que afectan poblaciones y regiones completas. Hoy día, cerca de 1.1 billones de personas en el mundo no tienen acceso a agua potable y 2.6 billones no poseen servicios sanitarios (Jury y Vaux, 2007). Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) 1.8 millones de personas mueren al año por enfermedades gastrointestinales (incluido el cólera) de las cuales el 90% son niños de menos de 5 años; alrededor de 133 millones de personas sufren problemas intestinales graves a causa del consumo de aguas contaminadas con Helminetos; cada año son reportados 1.5 millones de casos clínicos de Hepatitis A; en Bangladesh entre 28 y 35 millones de personas consumen agua con elevadas concentraciones de arsénico y cerca de 26 millones de personas en China presentan fluorosis dental debido al consumo de aguas con concentraciones elevadas de fluor.

Este fenómeno es poco común en países desarrollados aunque no se encuentran del todo exentos de riesgo. Dos brotes de cryptosporidiosis y un incidente de gastroenteritis química ocurrieron en el Reino Unido entre 1937 y 1986 (Galbraith *et. al.*, 1987). En los Estados Unidos hubo unos 248 brotes de gastroenteritis entre 1981 y 1988.

Desde mediados del siglo XX se ha producido un gran desarrollo en el campo del tratamiento de aguas y una creciente comprensión de nuevos efectos sobre la salud. Garantizar en el agua bajos niveles de compuestos orgánicos, libre de coliformes y de baja turbidez ya no es suficiente. Nuevas informaciones relativas a contaminantes orgánicos e inorgánicos, la identificación en los suministros de agua de nuevos grupos de microorganismos patógenos (*Legionella*, *Cryptosporidium*, *Giardia*) y contaminantes (cadmio, plomo, fertilizantes), la identificación en el agua de agentes cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos como los trihalometanos y los ácidos haloacéticos,

subproductos de la desinfección con cloro y ozono, están forzando a los suministradores y a la comunidad investigadora a mejorar el control de la calidad del agua dentro de los sistemas de distribución y a buscar nuevas alternativas de tratamiento (Cohn, *et. al.*, 2002). La legislación por tanto ha tenido que ir adaptándose y haciéndose más estricta con respecto a los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano. Es por tal motivo que la selección correcta de un proceso de tratamiento del agua es una necesidad imperiosa y una tarea compleja. Las circunstancias suelen ser bastante diferentes para cada instalación de agua y quizá sean distintas para cada fuente usada en la misma instalación. La selección de uno o más procesos es algo que está determinado por las condiciones iniciales del recurso, por las características del agua a entregar en cuanto a: cumplir los objetivos de calidad reglamentada por la ley, el deseo de la instalación de entregar un agua buena al menor coste posible y la conformidad de sus clientes.

1.2. TECNOLOGÍAS APLICADAS A LA DESINFECCIÓN DE AGUAS

La desinfección del agua potable acapara el mayor interés en salud pública en el mundo entero cuya agenda está encaminada a la prevención de enfermedades infecciosas (Bull *et. al.*, 1995). Una amplia gama de enfermedades producidas por virus (virus de la Hepatitis A, virus de la Poliomiélitis, etc.), bacterias (*Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio cholerae*, *Yersinia*, *E. coli*, etc.), protozoos (*Amoeba*, *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium*) y trematodos (*Shistosoma manzini*, *Dracunculus medinensis*, *Ascaris*) pueden ser transmitidas por el consumo de aguas contaminadas (Arboleda, 2000). La primera regla necesaria para prevenir este tipo de enfermedades es la selección del agua con mejor calidad. Con un buen recurso, la desinfección y demás tratamientos de agua potable sirven como seguro contra un cambio en su calidad (Craun, 1986). Sin embargo, un incremento en la demanda de recursos hídricos, sumado a que cada vez las aguas disponibles son de peor calidad, trae como consecuencia un aumento en la demanda de la desinfección y otros tratamientos para eliminar e inactivar los agentes causantes de enfermedades.

La desinfección del agua significa la extracción, inactivación o eliminación de los microorganismos patógenos existentes. La efectividad de un proceso de desinfección se mide por el porcentaje de organismos muertos o inactivados dentro de un tiempo, y

condiciones de pH y temperatura prefijados. Pero la resistencia de estos microorganismos varía según sus propias características morfológicas (Johnson *et. al.*, 2003) y es un factor que influye directamente sobre la eficiencia de los procesos de desinfección. Un amplio número de bacterias, hongos, protozoos y trematodos, desarrollan una fase especial de resistencia ambiental (espora y quistes) que las hace difíciles de eliminar durante el tratamiento y desinfección convencional (Arboleda, 2000; John *et. al.*, 2003). Se han detectado alrededor de 1000 especies de patógenos oportunistas que desarrollan este tipo de condición (Nwachukuy y Gerba, 2004). Los quistes de protozoarios son capaces de soportar un pH entre 1 y 13 (Arboleda, 2000). *Giardia* y *Cryptosporidium* son dos de los protozoos que hoy en día presentan mayor interés por su resistencia a los procesos de desinfección convencionales (Johnson *et. al.*, 2003), pudiendo existir en presencia de elevadas concentraciones de cloro libre (Corbitt, 1999).

Otros aspectos a tener en cuenta en la eficiencia del proceso son los factores físicos, ya que los microorganismos pueden también protegerse parcialmente contra la acción de los desinfectantes por adsorción o enmallamiento en partículas sólidas presentes en el agua (Hass, 2002).

La desinfección puede dividirse en natural y artificial. La primera se refiere a la muerte o eliminación progresiva de microorganismos patógenos, producida por agentes naturales como la luz solar, la sedimentación, la filtración, o la estabilización de la materia orgánica (Romero, 1999). La desinfección artificial puede realizarse mediante agentes físicos y químicos. La evaluación de la eficiencia de distintas técnicas demuestra que cada una de ellas presenta tanto ventajas como desventajas.

1.2.1. Métodos Físicos de Desinfección.

Existen varios métodos de desinfección física como son: Desinfección por calor, desinfección por irradiación de luz solar natural, desinfección por irradiación de luz ultravioleta, ultrasonidos y desinfección mediante filtración por membranas. Hay que destacar en estos procesos que por la naturaleza física de funcionamiento no requieren de la adición de productos químicos al agua y por tanto se evita la producción de ciertos compuestos no deseados y alteración de características organolépticas. También se debe

hacer referencia a que su gran desventaja es que no pueden aportar un carácter residual al agua y de esta manera evitar la contaminación microbiológica dentro del sistema de distribución.

Debido a que ninguna de las enfermedades hídricas peligrosas más comunes es transmitida por agentes patógenos que desarrollen esporas o sean resistentes al calor, la elevación de la temperatura del agua hasta el punto de ebullición le proporcionará la desinfección. Constituye una práctica segura y recomendable cuando hay dudas sobre la calidad del agua (Fair *et. al.*, 1994). Se considera principalmente un método para uso doméstico no aplicable a plantas de purificación. Quince o veinte minutos son suficientes para destruir cualquier patógeno. Sin embargo, el agua adquiere un sabor peculiar debido a la expulsión de gases por el incremento en el gradiente térmico (Arboleda, 2000).

En los últimos años ha sido comprobado que el ultrasonido es una efectiva técnica para la desinfección de agua, toda vez que es capaz de producir lisis en las células y otro tipo de deterioros en la membrana, alteraciones en el ADN, y un número grande de cambios funcionales y bioquímicos (Tsukamoto *et. al.*, 2004). El proceso de desinfección con ondas ultrasónicas genera un aumento en la transferencia de radicales libres como el OH[•], O^{•-} etc, del agua hacia las células, produciéndose un deterioro de ellas por la acción oxidante de dichos radicales y produciéndose finalmente la desinfección (Olvera *et. al.*, 2007). Las investigaciones recientes están encaminadas a la evaluación de la eficacia de esta tecnología en la eliminación de microorganismos particularmente resistentes como *Cryptosporidium parvum* y *Microcystis aeruginosa* (Zhang *et. al.*, 2006).

La luz solar es un desinfectante natural, principalmente como agente desecante. La energía calórica de la luz del sol y sus propiedades germicidas están siendo investigadas y utilizadas para desinfección (McGuigan *et. al.*, 2005). El proceso ha sido llamado SODIS, siglas en ingles de desinfección solar (Sichel *et. al.*, 2007) y ha sido probado con éxito para un amplio rango de microorganismos incluyendo bacterias, esporas de hongos, quistes, protozoos, entre otros (McGuigan *et. al.*, 2006; Berney *et. al.*, 2006). El proceso convencional adecuado de inactivación es exponer el agua en depósitos transparentes a la luz solar durante un periodo de 3-8 horas con una radiación disponible de 500 W/m² (Oates *et. al.*, 2003). Esta tecnología es útil para volúmenes pequeños de hasta 1.5 l, sin embargo este tipo de desinfección está limitada para su posible aplicación con altos volúmenes de agua y

patógenos más resistentes (Sichel *et. al.*, 2007). Recientemente se han realizado múltiples investigaciones encaminadas a mejorar dichas desventajas por medio de tecnologías de oxidación avanzadas utilizando el TiO₂ como foto-catalizador (Sichel *et. al.*, 2007; Lonnen *et. al.*, 2005). Según los autores, el TiO₂ es excitado por la energía de la luz solar y éste reacciona en presencia del oxígeno del agua produciendo una gran cantidad de radicales hidroxilo (OH) los cuales son conocidos por ser agentes oxidantes fuertes y éstos a su vez reaccionan con la materia orgánica presente en el agua.

La aplicación de la radiación ultravioleta (UV) en agua potable como proceso de desinfección en principio se vio obstaculizada por los altos costos, poca fiabilidad en los equipos, problemas de mantenimiento y las ventajas competitivas de otros desinfectantes (Hoyer, 2004). Sin embargo, a partir de los años 80 la aplicación de esta tecnología como proceso de desinfección de agua potable ha sido muy popular en Europa y Estados Unidos debido a: se ha probado su efectividad en contra de patógenos muy resistentes a otros desinfectantes, como *Giardia* y *Cryptosporidium* (Clancy *et. al.*, 1998; Shin *et. al.*, 2001); los costes de operación y mantenimiento han disminuido drásticamente y ha mejorado su competitividad; a la vez que se descubrió que la oxidación de la materia orgánica por parte de los desinfectantes más populares producía subproductos peligrosos no deseados (Hijnen *et. al.*, 2006).

Mucho se ha estudiado sobre la dosis necesaria, el tiempo de contacto y los factores externos que afectan la efectividad del proceso de desinfección con radiación UV, el cual está asociado a la capacidad que presentan bacterias, virus, levaduras, hongos y algas para su absorción. Causa cambios bioquímicos y alteraciones a nivel genético (dimerización de la timina) en las células que llegan a ser fatales para las mismas (Hijnen *et. al.*, 2006).

La efectividad desinfectante de la radiación ultravioleta está relacionada con el número de microorganismos que es capaz de irradiar y con la profundidad de irradiación. Mamane y Linden (2006), realizaron un estudio sobre el efecto de las partículas en suspensión en la desinfección del agua utilizando rayos ultravioletas. Concluyeron que entre el 30-50 % de los microorganismos agregados a la materia en suspensión fueron protegidos de los rayos UV. Passantino *et. al.* (2004) demostraron también el impacto negativo de las partículas en el agua sobre el rendimiento de los rayos UV, aunque también concluyó que aguas con turbidez de hasta 12 UNT no afectaba tal rendimiento. El inconveniente de la

profundidad de irradiación ha sido solucionado gracias al sistema de lámparas verticales, el cual usa de forma más eficiente la energía de la radiación de las lámparas de baja presión, a la vez que la desinfección se realiza hasta la profundidad que tenga como longitud cada lámpara, pudiendo de esta forma aumentar sustancialmente el volumen de agua a tratar. Según White (1999) este tipo de sistema puede tratar aguas con un flujo semi-turbulento con alto rendimiento en desinfección dado que el agua pasa a través de las lámparas, aumentando de forma exponencial la posibilidad de irradiación de todos los posibles patógenos presentes.

En cuanto a la dosis óptima y los tiempos de contacto, éstos deben ser objeto de estudio en cada caso y en función de la contaminación a eliminar (Aznar, 2000). No obstante se habla de que en promedio se requiere de 60 segundos para *Escherichia coli* y de 166 segundos para los *enterococos* con dosis comprendidas entre 15-50 mW.s/cm² a una longitud de onda de 254 nm (Lehtola *et. al.*, 2003). Este estudio concluyó además que de todas las bacterias presentes en el agua, el 90 % fueron inactivadas con dosis más bajas de 50 mW.s/cm². Esta tecnología presenta ciertos inconvenientes a la hora de su aplicación. Se ha comprobado recientemente que su actividad genera subproductos al reaccionar con los constituyentes del agua tratada siendo éstos potencialmente dañinos para la salud (Toor y Mohseni, 2007). Además de esto, tiene el inconveniente añadido de que no posee carácter residual, es decir, no puede proteger al agua de una posible contaminación tras ser tratada, por lo que su utilización se restringe al pre-tratamiento del recurso en asociación con otras operaciones de tratamiento y desinfección (Gong *et. al.*, 2007; Marquis y Baldeck, 2007).

El uso de membranas en el tratamiento de agua potable no es reciente. Durante la II Guerra mundial los alemanes usaron filtros de membrana para asegurarse de la calidad del agua después de los bombardeos (Madaeni, 1998). En 1957 el servicio de salud pública de Estados Unidos aceptó el uso de membranas para la eliminación de bacterias coliformes (Porter, 1983). Desde el último cuarto del siglo XX se ha venido estudiando con mayor interés el uso de las tecnologías de membrana en el tratamiento de agua potable. Hay autores que argumentan que esta tecnología debería catalogarse como un proceso de desinfección física dado que algunas de estas membranas eliminan agentes patógenos del agua (Clapman, 2004). De forma generalizada se ha descrito a la filtración por membranas como una tecnología de separación selectiva de dos fases que en este caso serían líquido-sólido. Una membrana es una película delgada de origen orgánico o inorgánico, la cual

puede causar una separación selectiva entre un fluido y sus componentes permitiendo el paso de algunos y reteniendo otros (Madaeni, 1998).

La producción de agua potable usando tecnologías de membranas es una excelente alternativa frente a las técnicas convencionales de tratamiento (Cabassud *et. al.*, 1991). Los procesos de membrana que más han interesado en el tratamiento de aguas son las ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y la microfiltración (MF) (Taylor y Wiesner, 2002). Estos procesos son capaces de eliminar diferentes materiales dependiendo de factores tales como el tamaño de partícula, el tamaño medio de poro de la membrana, la naturaleza química de los materiales a eliminar, materiales de la membrana, entre otros (Madaeni, 1998). Como puede apreciarse en la Figura 1 la microfiltración es efectiva en la separación de materias en suspensión y bacterias, la ultrafiltración permite además la separación de virus y algunas macromoléculas, la nanofiltración actúa frente a macromoléculas y un rango de componentes iónicos mientras que la ósmosis inversa es efectiva para la separación de los componentes iónicos (Madaeni, 1998). En esta característica de eliminar materiales por cribado sólo se tiene en cuenta el tamaño medio de poro en comparación con el tamaño de la partícula a eliminar, dado que es importante aclarar que no todas las membranas están facultadas para la eliminación de ciertos contaminantes y agentes químicos del agua.

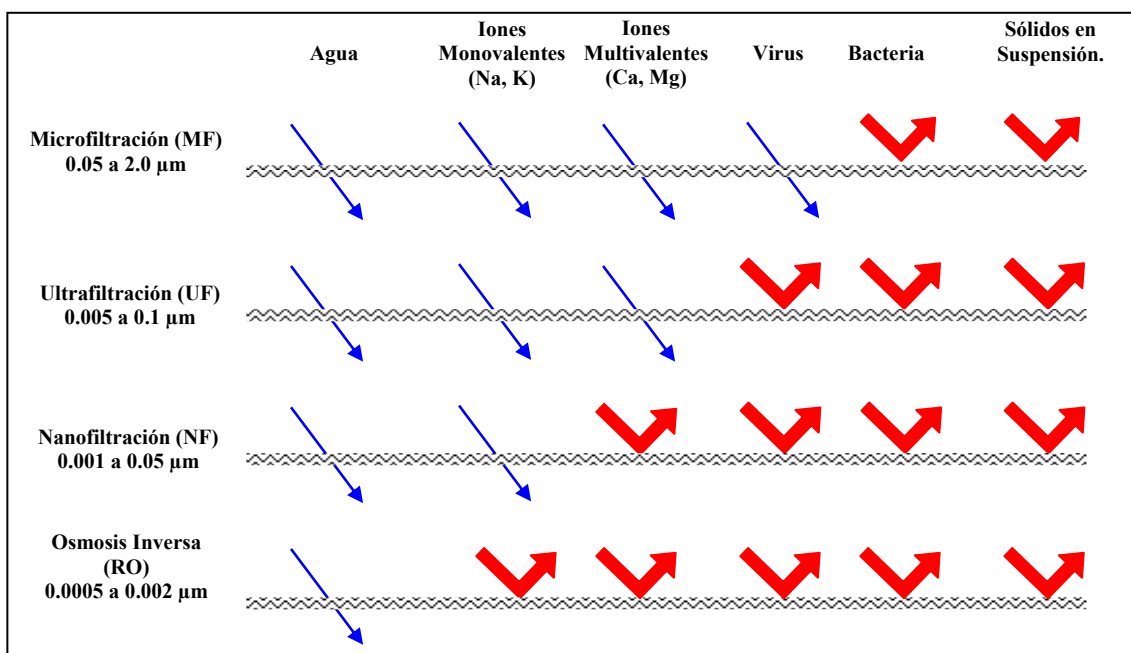


Figura 1. Rangos de eliminación de tamaños relativos de partículas a través de la filtración.

La ósmosis inversa es una operación de membrana en la que, por medio de la presión, el solvente de una solución se transfiere a través de una membrana de tipo densa fabricada expresamente para la retención de sales y solutos de bajo peso molecular. Debido a los tipos de materiales que por lo general son de acetato de celulosa, estas membranas son muy susceptibles a la degradación física, mecánica y química. Por tanto hay que eliminar completamente los materiales en suspensión así como microorganismos, pues se tiene constancia en varios estudios de que el material particulado puede rasgar con facilidad la membrana, al igual que el crecimiento microbiológico sobre las membranas afecta la calidad final del efluente (fritzman *et. al.*, 2007; Taylor y Jacobs, 1998).

Diferentes aplicaciones han sido encontradas para las membranas de nanofiltración, tales como eliminación de virus (Yahya *et. al.*, 1993), eliminación de pesticidas y otros micro contaminantes (Kiso *et. al.*, 2000; Mijatovic *et. al.*, 2004) así como trihalometanos y ácidos haloacéticos (Ducom y Cabassud., 1999). Una aplicación reciente es la reducción de la concentración de nitrato (Van der Bruggen y Vandecasteele, 2003; Fu *et. al.*, 1995) y claro está las membranas de nanofiltración son utilizadas para la eliminación parcial de iones como un pre-tratamiento de desalación por membranas de ósmosis inversa (Al-soft *et. al.*, 2001; Hassan *et. al.*, 2000). Debido a su naturaleza hidrofílica, al igual que las membranas de osmosis inversa, es susceptible de ser afectada con relativa facilidad por agentes físicos, químicos y microbiológicos; Además, dada su naturaleza intermedia entre membrana porosa y densa, son indispensables los requerimientos de pre-tratamientos para evitar que, por sus propiedades favorables al ensuciamiento, se presente una pérdida de carga demasiado rápida, haciendo inviable su utilización como una tecnología competitiva en el tratamiento de agua (Mijatovic *et. al.*, 2004; de la Rubia *et. al.*, 2007; Alborzfar *et. al.*, 1999; Uyak *et. al.*, 2007).

Dados los tipos de materiales y configuración de las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, la presencia de sólidos en suspensión y microorganismos provocará el deterioro acelerado y en muchas ocasiones la integridad física de la membrana se vería afectada, comprometiendo la calidad del agua tratada. Es por esto que son las membranas de microfiltración y particularmente las de ultrafiltración, las idóneas para cumplir esta actividad de tratamiento.

La separación, como se ha dicho anteriormente, se realiza por medio de la exclusión por tamaño. Es por esto que los mecanismos de separación en la microfiltración no garantizan una calidad microbiológica y físico-química constantes debido al tamaño medio de poro de la misma, aspecto en el que concuerdan la mayoría de las investigaciones. Aunque algunos estudios realizados han demostrado como son eficaces en la retención de materiales con tamaños menores al tamaño medio de poro de la membrana (Gray *et al.*, 2007; Weng *et al.*, 2006), también concluyeron que este fenómeno no era constante y sujeto a ciertas condiciones específicas y puntuales. Se ha sugerido que bajo ciertas condiciones especiales es capaz de eliminar microorganismos como *Giardia* y *Cryptosporidium* (Jacangelo *et al.*, 1995) y *E. coli* y colifagos somáticos en un alto porcentaje de aguas residuales (Fiksdal y Leiknes, 2006; Gómez *et al.*, 2006) pero también se ha demostrado que no garantizan la calidad requerida para su consumo.

Es por todo lo anterior que la tecnología de filtración por membranas de ultrafiltración se presenta como una solución para el tratamiento de las aguas para el consumo humano: posee ventajas competitivas respecto de las demás tecnologías nombradas, es eficaz en la eliminación de todos los indicadores de contaminación microbiológica como ha quedado demostrado en múltiples investigaciones realizadas (Schaep *et al.*, 1998b; Cho *et al.* 1999; Kosutic *et al.*, 2002) y su resistencia mecánica y física, gracias a los materiales de los cuales esta hecha, a quedado plenamente evidenciada. La interacción entre partículas y la absorción sobre la membrana puede hacer efectiva la eliminación de partículas de tamaño inferior al poro de la membrana de ultrafiltración (Ho y Sirkar, 1992). Una gran cantidad de investigaciones han sido realizadas con el objetivo de corroborar la eficiencia de las membranas de ultrafiltración en la eliminación total o parcial de los materiales orgánicos disueltos, sustancias precursoras de subproductos de desinfección. En muchos de los casos se ha estudiado el proceso de ultrafiltración singularmente y en muchos otros asociado con actividades y procesos con carbón activado granular (GAC), carbón activado en partículas (PAC), coagulación, ozonización, entre otros (Sánchez-polo *et al.*, 2006; Schaep *et al.*, 1998; Siddiqui *et al.*, 2000).

1.2.2. Métodos Químicos de Desinfección.

La exposición del agua a productos químicos oxidantes, durante un tiempo suficiente y en concentraciones adecuadas, dará como resultado la desinfección. Estos productos químicos comprenden por lo general los Halógenos (cloro, bromo, fluor y yodo) aplicados en sus formas adecuadas, el ozono y otros oxidantes como el permanganato de potasio, el peróxido de hidrogeno, entre otros (Fair *et. al.*, 1994).

Los desinfectantes químicos no solo deben matar o inactivar a los microorganismos sino que deben además cumplir ciertas condiciones para su posible utilización durante esta operación. En concentraciones adecuadas no deben ser tóxicos para el hombre y no aportar sabor, color u olor al agua tratada. En lo posible deben ser de fácil manejo, transporte, almacenamiento y además su concentración en el agua debe ser determinable con facilidad y rapidez (Maskew, 1994). Debe realizar la labor de desinfección a la temperatura del lugar y en un tiempo adecuado y en lo posible debe persistir en el agua desinfectada con la concentración suficiente para proporcionar un efecto residual razonable contra la posible contaminación del agua en el sistema de distribución (Arboleda, 2000).

El mecanismo de desinfección de los agentes químicos, está basado en que éstos reaccionan con las enzimas esenciales para los procesos metabólicos de las células vivientes (patógenos) destruyéndolas o inactivándolas. En la desinfección química, la eliminación de microorganismos patógenos, objeto del tratamiento, depende entre otros, de los siguientes factores:

- a) La naturaleza, concentración y tipo de los microorganismos.
- b) Características y concentración del agente desinfectante utilizado.
- c) Características del agua a tratar, composición, pH, temperatura etc.
- d) Tiempo de contacto.

Tanto el pH, como la temperatura son factores importantes debido a que la mayoría de los desinfectantes químicos presentan una fuerte dependencia hacia éstos (Aznar, 2000; Sadiq y Rodríguez, 2004). La temperatura del agua actúa de dos formas diferentes, de una parte controla la actividad del desinfectante y de otra, influye en el desarrollo bacteriano. Si la velocidad de desinfección se determina por la velocidad de difusión del desinfectante a

través de la pared celular o por la velocidad de reacción con una enzima, los efectos de la temperatura se rigen por la ecuación de van't Hoff-Arrhenius.

$$\text{Log} \frac{t_1}{t_2} = E \frac{(T_1 - T_2)}{4.36 \times T_1 \times T_2}$$

Donde T_1 y T_2 son las dos temperaturas absolutas (en grados kelvin) para las que se comparan las velocidades; t_1 y t_2 son los tiempos requeridos para los porcentajes iguales de destrucción a concentraciones fijas de desinfectante; E es la energía de activación y una constante característica de la reacción (Fair et. al., 1994).

Si los factores mencionados anteriormente presentan una fuerte influencia sobre la efectividad de los desinfectantes químicos, es el tiempo de contacto el principal determinante del tratamiento (Gates, 1998). Cuando una célula expuesta contiene, bajo condiciones ideales, un solo centro activo vulnerable a una sola unidad de desinfectante, la rapidez de la destrucción se apega a la ley de la desinfección de Chick (Fair et. al., 1994). Ésta establece que la velocidad de destrucción de las bacterias es proporcional al número de las mismas que permanecen vivas, en un tiempo dado. La expresión matemática sería:

$$\text{Log} \frac{N_1}{N_2} = -k \times t$$

Siendo N_1 el numero inicial de organismos presentes, N_2 el numero final, t el tiempo transcurrido y k una constante que tiene un valor que dependerá del desinfectante y de muchos otros factores entre ellos los ambientales (Aznar, 2000).

Muy interesante desde el punto de vista práctico es poder relacionar la concentración de desinfectante con el tiempo de contacto. Para concentraciones cambiantes de desinfectantes, la eficiencia observada de desinfección es generalmente aproximada por la siguiente relación que puede escribirse de la siguiente forma:

$$C^n \times T_p = -k$$

Siendo C la concentración de desinfectante, T_p el tiempo necesario para obtener un porcentaje constante de muerte de bacterias y n una constante de dilución que mide el orden de la reacción, y que es característica del desinfectante utilizado (Aznar, 2000).

Clásicamente los productos más utilizados para los tratamientos de desinfección química del agua han sido el cloro y sus derivados, el bromo, el yodo, el ozono, el permanganato potásico y en menor medida el peróxido de hidrógeno, iones metálicos y el ácido peracético (Aznar, 2000).

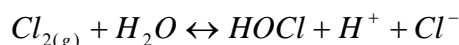
1.2.2.1. Cloro:

El cloro y sus componentes son los desinfectantes más utilizados para el tratamiento del agua potable y su popularidad se debe al alto potencial de oxidación y a que provee el nivel necesario de concentración residual en el agua tratada, necesaria para evitar que se produzca una contaminación microbiológica dentro del sistema de distribución (Sadiq y Rodríguez, 2004). Además, se ha encontrado que el cloro también es útil para otros propósitos distintos al de la desinfección (White, 1999; US EPA, 1999a), tales como:

- a) Control del olor y el sabor en el agua.
- b) Evita el crecimiento de algas manteniendo limpios los sistemas de tratamiento.
- c) Eliminación de hierro y manganeso por precipitación.
- d) La oxidación de sulfuro de hidrógeno.
- e) Mejora la eficiencia de la coagulación y la filtración.

El cloro adicionado al agua se transforma en varias formas diferentes a la especie elemental. Estas diversas formas incluyen el ácido hipocloroso y el ion hipoclorito. En la actualidad su uso más frecuente es como gas, $Cl_{2(g)}$, generado por vaporización de cloro líquido almacenado bajo presión. También se utilizan sales como el hipoclorito de sodio, $NaOCl$, e hipoclorito de calcio, $Ca(OCl)_2$ (Snoeyink y Jenkins, 2000).

La forma en la que se adiciona el cloro al agua influye sobre ciertas propiedades químicas de ésta. La adición de cloro gaseoso a un agua disminuirá su alcalinidad por la producción del ácido fuerte y de ácido hipocloroso como se muestra en la siguiente reacción:



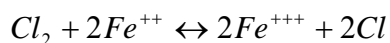
Sin embargo, si el cloro se dosifica como sal de ácido hipocloroso se tendrá:



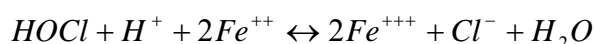
y habrá un aumento de la alcalinidad de acuerdo con el grado en el que el OCl^- reaccione con el H_2O . Por tanto, la cantidad relativa de las distintas especies cloradas oxidadas varía en función del pH del agua. Así, se tiene que para $pH < 4$ el Cl_2 se encuentra en la forma molecular; para $4 < pH < 5.6$ predomina el ácido hipocloroso y para $pH > 9$ predomina el ión hipoclorito. No obstante la literatura especializada establece que para valores de $pH < 7.5$ la especie predominante es el ácido hipocloroso el cual es alrededor de 80 a 100 veces más efectivo en la eliminación de bacterias indicadoras de contaminación fecal que el ión hipoclorito (Snoeyink y Jenkins, 2000).

Las reacciones del cloro se pueden agrupar en forma conveniente en dos grupos: las reacciones de hidrólisis en las que el cloro como se explicó anteriormente reacciona con el agua; y las de “oxidación-reducción” en las que el cloro se combina o asocia. Teniendo en cuenta el tipo de materiales que reaccionan con el cloro podemos agrupar las reacciones de “oxidación-reducción” en los siguientes grupos:

1) Reacciones que se producen con compuestos inorgánicos: las reacciones del cloro y los compuestos inorgánicos reducidos (Mn(II), Fe(II), S(-II)) son por lo general rápidas. Su uso se centra principalmente en tratamiento de aguas freáticas para oxidar hierro ferroso (Snoeyink y Jenkins, 2000) como se muestra en las siguientes reacciones:

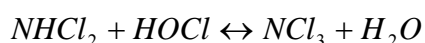
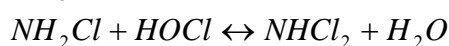
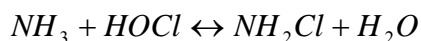


y



Las reacciones del cloro con S^{2-} y Mn^{2+} siguen prácticamente la misma tendencia que la reacción con Fe^{2+} , con la única diferencia de que la reacción con el Mn^{++} ocurre a valores de pH más elevados (Romero, 1999).

2) Reacciones que se producen con el nitrógeno amoniacal: El cloro reacciona con el nitrógeno amoniacal para producir una serie de compuestos denominados cloraminas. Las que más frecuentemente aparecen son la monocloramina y la dicloramina.



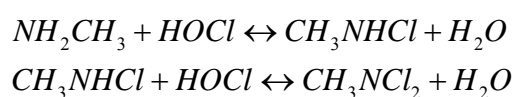
Tanto la monocloramina como la dicloramina tienen un poder bactericida menor que el del ácido hipocloroso (Fallad y Al-Sheikh, 2001), pero en cambio son mucho más estables y por consiguiente su efecto dura más tiempo en el agua (Arboleda, 2000).

El mecanismo de reacción es complejo, no se ha comprendido en su totalidad y los productos varían con las condiciones de pH, relación de Cl_2 añadido al amoníaco presente y tiempo de contacto (Donnermair y Ernest, 2003). Según Donnermair y Ernest (2003), la monocloramina puede existir con una relativa estabilidad combinada con cloro en soluciones neutrales o ligeramente alcalinas, y está generalmente presente como la especie química dominante en las operaciones de cloración. Cuando la concentración de cloro en el agua va aumentando es cuando se da la producción de dicloramina que es fácilmente oxidable a N_2 y NO_3^- . Algunos subproductos finales resultantes de la oxidación del Cl_2 con el amoníaco son: hidracina, hidroxilamina, óxido nitroso, tetróxido de nitrógeno entre otros.

3) Reacciones correspondientes con compuestos orgánicos y otros compuestos químicos: El cloro reacciona con el nitrógeno orgánico y con ciertas sustancias químicas perdiendo su poder oxidante para producir cloruros, ácido clorhídrico, óxidos de nitrógeno, cloro-orgánicos y una gran variedad de compuestos más, aún no bien identificados (Arboleda, 2000).

El nitrógeno orgánico, que está formado básicamente por proteínas, peptonas, aminoácidos y materia orgánica en general, reacciona de forma mucho más lenta con el cloro de lo que lo hace por ejemplo el nitrógeno amoniacal cuya reacción se

completa por lo general en menos de una hora (Arboleda, 2000). El cloro reacciona fácilmente con muchos compuestos orgánicos de nitrógeno de la misma forma que lo hace con el amoníaco. Son comunes las reacciones con las aminas orgánicas o compuestos con el grupo $-NH_2$, $-NH-$, o $-N=$ como parte de su molécula (Romero, 1999). Estos compuestos clorados formados no pierden completamente su poder oxidante, aunque dejan de ser tan efectivos como el ácido hipocloroso o la monocloramina en la desinfección. Un ejemplo típico de reacción del cloro con un compuesto orgánico de nitrógeno es el de la metilamina para formar clorometilamina o diclorometilamina.



La reacción del cloro con el nitrógeno orgánico es importante por muchas razones. El nitrógeno orgánico ejerce una alta demanda de cloro y de esta forma reduce la concentración de cloro libre y de cloro combinado disminuyendo la acción desinfectante (Hureiki *et. al.*, 1994). Otro asunto que concierne es la formación de subproductos halogenados algunos de los cuales pueden ser potencialmente peligrosos para la salud. Un número grande de investigaciones han sido conducidas para identificar subproductos de las reacciones entre el cloro y el nitrógeno orgánico entre ellos los amino ácidos

Los compuestos orgánicos que contienen el grupo fenolito también pueden reaccionar con el cloro produciendo generalmente un compuesto denominado clorofenol que tiene un sabor y olor muy desagradables, y que es tóxico para el ser humano, siendo imprescindible evitar su formación (Aznar, 2000; Yang y Shang, 2004). La reacción se presenta cuando el cloro en presencia del compuesto fenolito, reemplaza a uno de los hidrógenos dentro de su distribución química como se muestra en la siguiente ecuación:



El grupo fenol forma parte de un conjunto significativo de compuestos orgánicos tóxicos, ampliamente usados en la producción de pesticidas, medicamentos, plásticos, en la industria de la madera, textiles y en la preservación del cuero (Vermuelen *et. al.*, 2005). Muchos estudios han sido realizados y se ha comprobado que los fenoles son los constituyentes principales de las sustancias húmicas, los cuales son caracterizadas como el grupo de compuestos más importante de la materia orgánica disuelta natural presente en el agua destinada para el consumo humano (Larson y Rockwell., 1979; Watt *et. al.*, 1996).

En cuanto a la concentración necesaria de cloro para garantizar la desinfección se habla de “demanda de cloro”. La demanda de cloro es el resultado de todas las reacciones en que el cloro se consume por acción de diversos constituyentes del agua y por descomposición como se expuso anteriormente. La demanda de cloro está definida como la diferencia entre la concentración de cloro inicial adicionada y la concentración de cloro después de un tiempo específico de contacto (Helbling, *et. al.*, 2007). Ésta puede calcularse mediante la determinación de la curva de cloración (Figura 2) en la cual se observa que inicialmente al ir incrementando la dosis de cloro va aumentando el residual hasta llegar a un punto en que la curva comienza a descender, y a mayor cantidad de cloro aplicado se obtiene menor residual. Se llega de esta forma a un mínimo (punto de ruptura) a partir del cual la curva vuelve a ascender y el residual aumenta de nuevo en proporción directa de la dosis de cloro aplicada (Romero, 1999).

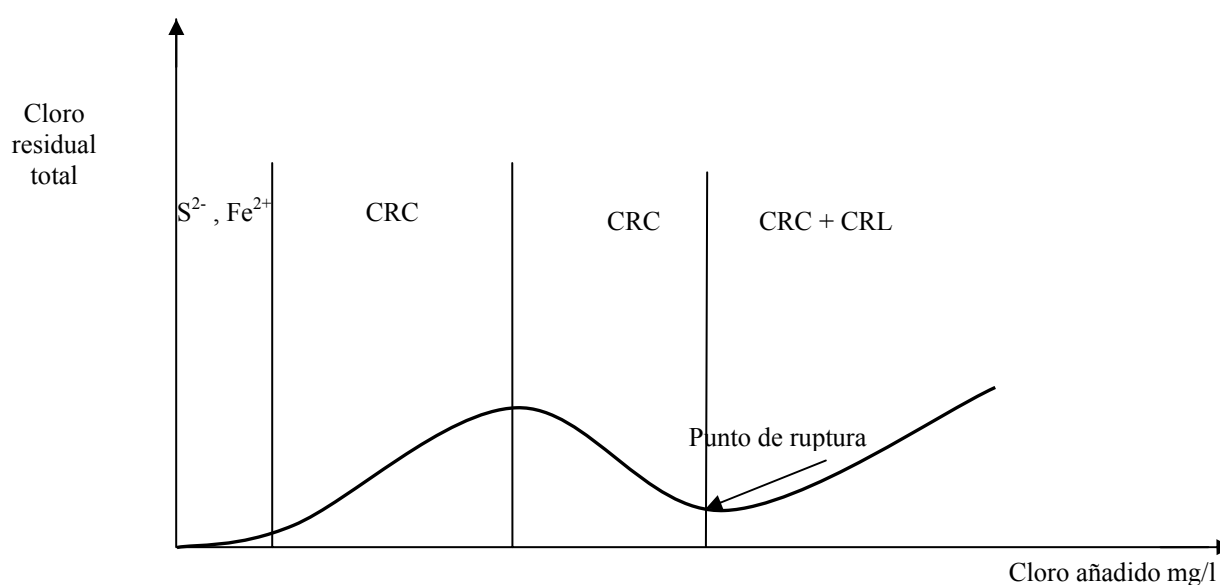


Figura 2. Curva de demanda de cloro.

1.2.2.2. Otros desinfectantes.

Debido a su elevado potencial redox, el ozono es un oxidante químico muy potente, propiedad que puede ser usada para la degradación de compuestos contaminantes o para la desinfección del agua (Chand, *et. al.*, 2007). En la Tabla 1 se hace una comparación del potencial redox del ozono con otros agentes oxidantes. Sin embargo, presenta la desventaja de ser relativamente inestable en disolución acuosa, cuyos valores de vida media en agua destilada (pH=7.0 y 20°C) varían entre 20-30 minutos y 160 minutos en medio básico (Rodríguez, 2003). Según Gottschalk *et. al.* (2000) la estabilidad del ozono depende principalmente de las características del agua, entre ellas las más importantes corresponden al tipo y contenido de materia orgánica natural, el pH y la alcalinidad. De acuerdo con sus resultados, la iniciación de la descomposición del ozono es más rápida y efectiva al aumentar el pH.

Tabla 1. Potencial redox de algunos agentes oxidantes. (Rodríguez, 2003)

Compuesto	F ₂	O ₃	H ₂ O ₂	MnO ₄ ⁻	Cl ₂	ClO ₂
Pot. Redox	2.85	2.07	1.76	1.68	1.36	0.95

Al igual que el cloro y sus derivados, el ozono es un oxidante inestable y al entrar en contacto con el agua se produce una gran cantidad de reacciones (von Gunten, 2003). Sin embargo, solo el ozono se descompone en forma de radical libre OH⁻ el cual es el oxidante más fuerte en agua (Staeling, y Hoigne, 1985). Según Facile *et. al.* (2000) mientras la desinfección ocurre principalmente por acción del ozono, los procesos de oxidación pueden ocurrir a través de ambos oxidantes el ozono y los radicales libre OH⁻, siendo el ozono un oxidante muy selectivo, mientras que los radicales OH⁻ reaccionan indistintamente con la mayoría de los constituyentes del agua. Para el ozono se tiene constancia de unas 500 constantes de reacción, en comparación con un par de miles para los radicales hidroxilos (Richardson *et. al.*, 1999). Existen varios factores que favorecen que las reacciones vayan preferentemente por cada una de estas dos vías según Rodríguez (2003) que son:

- Factores que favorecen la vía radicalaria (promueven la descomposición del ozono): medio básico (OH⁻), H₂O₂, radiación UV (253,7 nm). Las combinaciones de compuestos que se denominan “procesos de oxidación avanzada” como O₃/H₂O₂ y O₃/UV.

- Factores que favorecen la vía molecular (inhiben la descomposición del ozono): medio ácido, presencia de secuestradores de radicales como CO_3^{2-} , HCO_3^- (alcalinidad).

Debido a su alta reactividad el O_3 , tiene que ser generado in situ (Clapman, 2004). Los principales métodos de generación de ozono son: electrólisis, generación fotoquímica, generación radioquímica y descarga eléctrica de alto voltaje. La utilización de ozono en el tratamiento de agua potable está ampliamente difundida por el mundo (Geering, 1999; Rice, 1999).

El uso del ozono como tratamiento de agua potable posee ciertas características destacables que realiza junto a la desinfección: el control de algas en el sistema de tratamiento, oxida micro contaminantes orgánicos (eliminación de fenoles, olores, sabores y pesticidas), oxida micro contaminantes inorgánicos (Fe^{2+} y Mn^{2+}), oxida la materia orgánica natural (eliminación del color, incremento de la biodegradabilidad de la materia orgánica disuelta y reduce el potencial de formación de subproductos de la desinfección) y mejora el proceso de la coagulación.

La efectividad desinfectante de los diferentes productos químicos utilizados normalmente se puede medir en función de la concentración requerida durante un tiempo determinado para eliminar o inactivar el mayor porcentaje de microorganismos presentes en el agua. Este concepto está basado en el modelo desarrollado por Chick-Watson donde, valores bajos de C^*t indican una mayor eficiencia desinfectante como se muestra en la Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 2. Coeficientes de letalidad para varios desinfectantes (l/mg/min). (Rodríguez, 2003)

Desinfectante	Enterobacterias	Virus	Esporas bacterianas	Ameba
O_3	500	5	2	0.5
HOCl	20	1	0.05	0.05
OCl^-	0.2	< 0.02	< 0.0005	< 0.0005
NH_2Cl	0.1	0.005	0.001	0.02

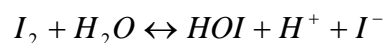
Tabla 3. Valores de C*t (mg*min/l) para un 99% de inactivación de microorganismos a 5°C. (Rodríguez, 2003)

Microorganismo	Cloro libre (pH 6-7)	Cloramina (pH 8-9)	Dióxido de cloro (pH 6-7)	Ozono (pH 6-7)
E. coli	0.034-0.05	95-180	0.4-0.75	0.02
Polio 1	1.1-2.5	770-3740	0.2-6.7	0.1-0.2
Rotavirus	0.01-0.05	3810-6480	0.2-2.1	0.006-0.06
Colifago f2	0.08-0.18	-	-	-
G.lambliia	47>150	-	-	0.5-0.6
G. muris	30-630	1400	7.2-18.5	1.8-2.0

Como queda comprobado el ozono es el desinfectante con los valores más pequeños, por tanto el compuesto desinfectante más eficaz. Pero posee algunas limitaciones. La principal de ellas es la inestabilidad en solución acuosa, por lo que no puede usarse como desinfectante residual en la red de distribución. La temperatura del agua es otro factor limitante. Aunque el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de reacción del ozono con los constituyentes del agua, también incrementa la inestabilidad natural del ozono en el agua. Como se dijo también anteriormente, tiene la dificultad de que debe ser producido *in-situ* (Rodríguez, 2003).

Debe tenerse muy presente que al igual que los desinfectante provenientes del cloro, el ozono también posee el problema de la producción de subproductos no deseados durante su acción desinfectante.

En los últimos años se ha venido hablando de yodo como posible alternativa para el cloro como desinfectante. El yodo (I_2) es el halógeno de mayor peso atómico y que por su bajo poder de oxidación resulta el más estable (Arboleda, 2000) y es por esto que sus residuos se conservan mucho más tiempo que los del cloro. El yodo al igual que el cloro, al mezclarse con el agua se disocia formando ácido hipoyodoso de acuerdo a la siguiente reacción:



Tanto el yodo no disociado como el ácido hipoyoso poseen apreciables propiedades germicidas, aunque es el yodo molecular el que posee la mejor capacidad. Taylor y Butler (1982) encontraron que el yodo en estado molecular era el más efectivo en contra de

microorganismos en estado esporular y en forma de quistes, mientras que el ácido hipoyodoso era el más efectivo en contra de virus

El bromo al igual que otros halógenos, tiene propiedades desinfectantes, reacciona con el amoníaco para producir brominas y presenta un fenómeno de punto de quiebre a una relación teórica $Br:N$ de 17:1 (Arboleda, 2000). La siguiente expresión define la hidrolización del bromo en agua:



Si bien se tiene constancia, por algunos estudios realizados, que la eficacia del bromo es comparable con la del cloro y el yodo en la destrucción de microorganismos, aunque en el estudio realizado por Thomas *et. al.* (1999) indicó que el bromo era menos efectivo que el cloro en contra de *pneumophila*; su costo es muy elevado con diferencia y su manejo (bromo líquido) crea problemas. Es por eso que su uso en algunos casos se limita a la desinfección de piscinas pues produce menor irritación en los ojos que el cloro (Haas, 2002).

Los iones metálicos y en particular los de plata, son desinfectantes utilizados en algunos países europeos especialmente en plantas de purificación para usos industriales. Ha sido ampliamente utilizado como desinfectante durante varias décadas (Kim *et. al.*, 2007). La acción antimicrobiana de la plata ha sido ampliamente demostrada para un gran número de microorganismos entre ellos *E. coli* y virus (colifagos y polivirus) (Yamanaka *et. al.*, 2005; Yahya *et. al.*, 1992). También ha sido comprobado que la combinación de los iones de plata con otros biocidas como el peróxido de hidrogeno, cobre y cloro mejora su reactividad frente a utilizarlo solo.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un producto químico disponible comercialmente en soluciones del 35%, 50% y 70%. Es un reactivo inestable, especialmente sensible a los efectos de la temperatura, radiación, pH alcalino y algunos metales pesados (Sánchez-Polo *et. al.*, 2006). En la actualidad un número grande de investigaciones están encaminadas a probar el efecto desinfectante del H_2O_2 junto con otros métodos de desinfección como la ozonización y las aplicaciones de radiación ultravioleta como parte de

los procesos de oxidación avanzados (Alkan *et. al.*, 2007). Pedahzur *et. al.*, (1995) evaluaron la eficiencia de la aplicación del peróxido de hidrógeno juntos con la plata en la desinfección de agua potable, comprobando como la combinación de los dos aumentaba considerablemente el efecto desinfectante por separado en la inactivación de *E. coli* y que la mayor ventaja que posee este sistema de desinfección es su baja toxicidad, un cierto efecto residual y baja producción de subproductos.

El permanganato de potasio es un reactivo relativamente costoso, el cual es posible usar como un pre-tratamiento para la eliminación de sales de manganeso, el cual es mucho más eficiente que el cloro (Roccaro *et. al.*, 2007). Ha sido usado ocasionalmente como un pre-tratamiento para oxidar la materia orgánica presente en el agua a tratar, pero es difícil de determinar la dosis correcta a aplicar y hay siempre un riesgo de que se presente un remanente de manganeso disuelto en el agua (Bernard, 1991). Ha sido utilizado también como pre-tratamiento en el control de algas con buenos resultados ya que el permanganato bajo ciertas dosis favorecía la agregación de las células de las algas haciendo que se incrementara su densidad específica siendo de esta forma más fáciles de eliminar (Chen y Yeh, 2005).

El ácido peracético es un fuerte oxidante y desinfectante, con un amplio espectro de actividad antimicrobiana. Su uso en los últimos años se ha incrementado en el tratamiento de efluentes de depuradoras de agua residual (Kitis, 2003). Sus ventajas comparativas con otros desinfectantes son: necesita poco tiempo, posee un amplio rango de actividad, posee muy poca dependencia del pH del agua, etc. Aunque presenta también ciertas desventajas pues incrementa el contenido orgánico del efluente debido al ácido acético, el cual favorece el crecimiento de microorganismos contaminando de nuevo al agua tratada y al igual que otros desinfectantes presenta el inconveniente de la producción de subproductos no deseados (Dell'Erba *et. al.*, 2006). Su utilización en tratamiento de agua potable se ha limitado a la investigación y a la identificación de posibles subproductos generados durante su actividad oxidante en comparación con otros agentes oxidantes (Monarca *et. al.*, 2004).

1.3. GENERACION DE SUBPRODUCTOS EN LA DESINFECCIÓN

Millones de personas en el mundo entero reciben cada día agua potable de calidad de sus sistemas públicos de abastecimiento, gracias al tratamiento inicial del recurso hídrico y en gran medida, gracias a la desinfección que es uno de los avances más importantes en salud pública en los últimos cien años (Ohanian *et. al.*, 1989). Los oxidantes/desinfectantes derivan su efectividad de su reactividad química general. Así, los mismos atributos que dan a los desinfectantes la capacidad para reaccionar con las membranas de las células, material del núcleo y proteínas celulares, también llevan a reacciones con la materia orgánica abiótica presentes (Singer y Reckhow, 2002). Como consecuencia de estas reacciones se pueden generar ciertos compuestos químicos denominados subproductos de desinfección (DBPs).

La primera vez que los científicos se percataron de la presencia de estos compuestos fue en la década de los 70. En 1974 dos grupos de investigación trabajando por vías diferentes identificaron los primeros subproductos de desinfección en agua potable clorada, el cloroformo y otros trihalometanos (THMs), a la vez que se descubrió su actividad cancerígena (Rock, 1974; Bellar *et. al.* 1974). En 1976 la agencia de protección ambiental de Estados Unidos de América (U.S. EPA) publicó los resultados de cómo el cloroformo y otros compuestos químicos habían sido hallados en agua clorada (Singer y Reckhow, 2002). Como resultado de estos descubrimientos, un importante cambio de rumbo en salud pública fue promovido. Así, nuevas investigaciones y descubrimientos se fueron dando. Se descubrieron entonces los ácidos haloacéticos (Quimby *et. al.*, 1980; Chistman *et. al.*, 1983) y tiempo después haloacetnitrilos, halocetonas, cloropicrin, etc. (Barry, 1983).

Desde el descubrimiento de los THMs como DBPs en agua potable en el último tercio del siglo XX, todos los esfuerzos en investigación se han enfocado de forma directa al entendimiento de la formación, presencia y efectos que sobre la salud tienen estos compuestos (Muellner *et. al.*, 2007; Cemeli *et. al.*, 2006) y es así como han sido identificados y publicados en literatura especializada más de 600 compuestos caracterizados como DBPs (Boorman *et. al.*, 1999). Algunos de los más representativos y estudiados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Relación de los grupos de DBPs más relevantes y sus compuestos constituyentes

Grupo DBP	Compuestos constituyentes
Trihalometanos (THMs)	Cloroformo Bromodichlorometano Clorodibromometano Bromoformo
Ácidos haloacéticos (HAAs)	Ácido cloroacético Ácido bromoacético Ácido dicloroacético Ácido dibromoacético Ácido tricloroacético
Oxihalogenuros	Bromatos Cloritos
Halonitrometanos	Cloronitrometano Bromonitrometano Dicloronitrometano Dibromonitrometano Bromocloronitrometano Tricloronitrometano (cloropicrin) Bromodichloronitrometano Dibromocloronitrometano Tribromonitrometano
Haloácidos	Ácido iodoacético Ácido bromoiodoacético Ácido bromocloroacético Ácido bromodicloroacético Ácido dibromocloroacético Ácido tribromoacético
Haloamidas	Cloroacetamida Bromoacetamida Iodoacetamina Dicloroacetamidas Bromocloroacetamida Dibromoacetamida Bromoiodoacetamida Tricloroacetamida Bromodicloroacetamida Dibromocloroacetamida Tribromoacetamida Cloroiodoacetamida
Haloacetnitrilos	Cloroacetnitrilo Bromoacetnitrilo Iodoacetnitrilo Dicloroacetnitrilo Bromocloroacetnitrilo Dibromoacetnitrilo Tricloroacetnitrilo Bromodicloroacetnitrilo Dibromocloroacetnitrilo Tribromoacetnitrilo
Nitrosaminas	NDMA N- Nitrosopiperidina N- Nitrosomorfilina N- Nitrosopiperidina N- Nitrosodifenilamina
Aldehídos	Formaldehído Acetaldehído Cloroacetaldehído (Cloral hidrato) Dicloroacetaldehído Dicloroacetaldehído Bromocloroacetaldehído Tricloroacetaldehído Tribromoacetaldehído
Halopiroles	2,3,5-tribromopírol
Halofuranonas	MX [3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2(2H)-furanona]. Acido mucoclórico Compuestos MX brominados

1.3.1. Subproductos de la cloración.

Los THMs junto con los HAAs son los DBPs más representativos y las especies químicas más comúnmente encontradas en aguas destinadas al consumo humano (Gopal *et al.*, 2007; Hua y Reckhow, 2007). Los THMs son compuestos químicos orgánicos, subproductos finales de reacción entre el cloro y los precursores presentes en el agua. Tienen la fórmula CHX_3 , formados por un átomo de hidrógeno, un átomo de carbono y tres átomos de cloro o bromo (X). Se forman cuando tres de los cuatro átomos de hidrógeno que componen la molécula del metano son reemplazados por uno o varios de los compuestos halógenos nombrados anteriormente (Romero, 1999). Los trihalometanos incluyen al Cloroformo (CHCl_3), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), bromodichlorometano (CHBrCl_2) y bromoformo (CHBr_3). El cloroformo es el compuesto más comúnmente encontrado en agua potable y cuyas concentraciones son generalmente las más altas, por lo que es el trihalometano más estudiado y de mayor interés (Ivancev-Turbas *et al.*, 1999; Bodzek *et al.*, 2002). Algunas de las reacciones implicadas en la formación de cloroformo durante el tratamiento de agua con cloro se pueden ver en la Figura 3:

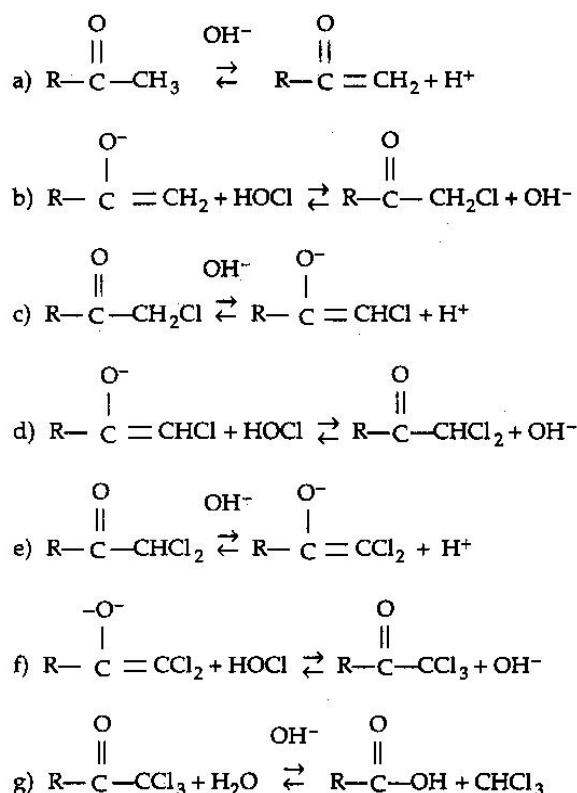


Figura 3. Reacciones para la formación de Cloroformo (Romero, 1999).

Los trihalometanos han sido ampliamente estudiados en los últimos 30 años debido a que son producidos durante la cloración, el método de desinfección más extendido por el mundo, y a los potenciales efectos adversos que pueden tener para la salud (Richardson *et. al.*, 2007). Múltiples estudios toxicológicos y epidemiológicos en torno a los subproductos de la cloración de agua potable han sido realizados y recibido una considerable atención debido a su posible asociación con el cáncer, particularmente de colon, vejiga y recto; así como efectos adversos en la reproducción y desarrollo tales como abortos espontáneos y anomalías fetales en ratas (Cantor *et. al.*, 2006; Mills *et. al.*, 1998; Nieuwenhuijsen *et. al.*, 2000;).

Los cuatro THMs son cancerígenos en roedores (Richardson *et. al.*, 2007). Nagano *et. al.*, (2006), comprobaron como el cloroformo y el bromodiclorometano produjeron cáncer hepático en ratas al ser administrados vía oral. Al ser administrados por vía oral y por inhalación, produjeron cánceres renales y tumores intestinales a la vez. Villanueva *et. al.*, (2001) realizaron una investigación sobre la asociación entre los THMs y el riesgo de contraer cáncer de vejiga urinaria en cuatro regiones diferente de España. Analizaron los niveles de trihalometanos en 111 muestras y se dividieron en tres categorías; áreas de exposición bajas con niveles de 7.5-25 µg/l (Tenerife y Asturias), áreas de exposición intermedia con niveles de 52,4-60.8 µg/l (Barcelona y Manresa) y áreas de exposición elevada con mas de 60.8 µg /l (Alicante y Sabadell). Los porcentajes de riesgo de contraer cáncer fueron 5,8%; 20.9-23.5 %, y 23.5-28.9 % respectivamente, evidenciándose que el riesgo de contraer la enfermedad está asociado, posiblemente, al incremento de los niveles de trihalometanos presentes en las muestras de agua. King *et. al.* (2000) estudiaron la relación entre los subproductos de cloración en el agua potable y el cáncer de colon y recto. Utilizando 767 casos de cáncer de colon, 661 de cáncer de recto y 1545 casos de control de los que se tenía información de los últimos 30 años, concluyeron que la población masculina que contrajo cáncer de colon estaba fuertemente asociado con una exposición acumulativa de trihalomentanos a niveles de 50 y 70 µg/litro. Los hombres expuestos a aguas cloradas durante un tiempo de 35-40 años presentaban el doble de riesgo de contraer cáncer de colon comparado con otros expuestos a un periodo menor de 10 años. En contraste ninguna de las relaciones anteriores fue evidenciada en la población femenina.

Algunos estudios realizados han concentrado sus esfuerzos en conocer si el riesgo de contraer cáncer está más o menos asociado a diferentes actividades cotidianas que se

llevan a cabo con agua clorada. Lee *et. al.* (2004) calcularon el riesgo de contraer cáncer a través de distintas rutas de contaminación utilizando agua clorada en la ciudad de Hong Kong, y concluyeron que la exposición a través de la ingestión por vía oral tenía los riesgos más elevados en comparación con la absorción cutánea o inhalación. Resultados similares fueron obtenidos por Tokmak *et. al.* (2004) quienes concluyeron que el riesgo más alto era la exposición al cloroformo a través de la ingestión oral. Aunque Nuckols *et. al.* (2005) cuantificaron la concentración de THMs en sangre y en aliento en individuos antes y después de ser expuestos a diferentes concentraciones y diferentes vías de exposición, y se concluyó que los mayores incrementos en los análisis de sangre y aliento eran producto de la exposición durante el baño y lavado de manos, es decir absorción por la piel. Villanueva *et. al.* (2006) determinó que las tres vía de exposición como son oral, absorción por la piel e inhalación presentaban diferentes características de acumulación, pero que generalmente el cuerpo absorbía, metabolizaba y eliminaba mejor los THMs después de la exposición por vía oral e inhalación.

Mientras la mayoría de las investigaciones se han centrado en los efectos cancerígenos de los THMs, los efectos reproductivos de éstos han recibido una reciente atención (Nieuwenhuijsen *et. al.*, 2000; Wrigth *et. al.*, 2003). Actualmente las investigaciones tienden hacia la comprobación de la asociación entre la exposición a los THMs y probables riesgos durante el embarazo o el desarrollo fetal incluido abortos espontáneos (Yang *et. al.*, 2007), partos donde el feto nace muerto (Toledano *et. al.*, 2005), partos prematuros (Wrigth *et. al.*, 2003; Hinkley *et. al.*, 2005), bajo peso fetal (Wrigth *et. al.*, 2003, 2004; Lewis *et. al.*, 2006), bebés con tallas mucho más bajas de la media normal (Lewis *et. al.*, 2007) o con específicos defectos de nacimiento (Dodds y King., 2001; Cendergren *et. al.*, 2002). Los estudios son tanto de carácter toxicológico como epidemiológico, pero ninguno de ellos ha llegado a ser absolutamente contundente a la hora de relacionar estos compuestos con las consecuencias anteriormente nombradas sobre humanos debido a muchos factores en contra como: la falta de datos suficientes, las bajas concentraciones de estos compuestos en el agua y a una gran cantidad de variables a tener en cuenta que podrían favorecer o atenuar el posible efecto sobre los humanos (Nieuwenhuijsen *et. al.*, 2000).

Los ácidos haloacéticos (HAAs) después de los THMs, representan el segundo más abundante subproducto de la cloración presente en agua potable (Malliarou *et. al.*, 2005).

Fueron detectados por primera vez en aguas cloradas por Chistman *et. al.* (1983), nueve años después de que fueron descubiertos los trihalometanos. Los HAAs incluyen nueve tipos diferentes de sustancias: ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético (Wang *et. al.*, 2007; Rodríguez *et. al.*, 2004; Villanueva *et. al.*, 2002; Kim *et. al.*, 2002), de las cuales cinco son las más comunes en aguas cloradas por lo tanto las que mayor interés han tenido en investigación. Al igual que los THMs los HAAs son producto de la acción oxidante del cloro con las sustancias húmicas precursoras, pero el potencial de formación aumenta considerablemente cuando están compuestos por estructuras aromáticas (Reckhow *et. al.*, 1990; Kanokkantapong *et. al.*, 2006).

En general todos los estudios advierten de las deficiencias y del cuidado que debería tenerse con los resultados que arrojan sus investigaciones debido a que ninguno aporta resultados absolutamente contundentes sobre la relación directa entre la exposición a THMs y HAAs y sus efectos nocivos sobre la salud de las personas. Por otra parte, todos los estudios toxicológicos han usado en sus estudios concentraciones de THMs y HAAs que sobrepasan hasta en 40 veces las concentraciones normales en aguas cloradas para poder evidenciar consecuencias. En cuanto a los estudios epidemiológicos son aproximaciones matemáticas y estadísticas de los pocos casos, en general, que tienen datos y se comparan muchas veces sin tener en cuenta otras variables de riesgo tales como raza, hábitos alimenticios, personas fumadoras o no, consumo de alcohol, estatus socioeconómico, nivel de educación entre muchos otros, que podrían atenuar o aumentar el problema de los trihalometanos en concreto. Poco es conocido sobre la dosis de exposición a la cual se evidenciaría claramente consecuencias sobre la salud de las personas. Sin embargo, con la evidencia disponible hasta el momento, sería cierto el afirmar que, de acuerdo al número tan grande de personas expuestas a aguas cloradas en los sistemas de abastecimiento, el riesgo potencial es significativamente alto.

Pero no solo los THMs y los HAAs son los únicos subproductos de la cloración. Se tiene constancia de la presencia de más de 300 diferentes DBPs en el agua tras la cloración, pero solo un pequeño número de ellos han sido cuantificados y analizado su implicación y riesgo para la salud humana (Richardson, 2003). Estos otros subproductos halogenados no normalizados son los clorofenoles, halopropanonas, los haloacetosnitrilos, cloropicrin, cloracetaldéhdos (cloral hidrato), clorofuranonas (MX), principalmente (Singer y

Reckhow, 2002). Los clorofenoles son compuestos tóxicos muy olorosos y que aportan sabor al agua, que se producen al reaccionar el cloro con el fenol o compuestos que contienen el grupo fenólico presentes en el agua de forma natural o por contaminación industrial (Romero, 1999). Se tiene constancia de que las halopropanonas son producidas por la oxidación de los aminoácidos y materiales proteínicos (Shiraishi *et. al.*, 1985). Los precursores con estructuras nitrogenadas son los responsables de la presencia de haloacetos nitrilos (Backlund *et. al.*, 1988). Los haloacetos nitrilos constituyen un importante grupo químico, de los que se ha comprobado sus efectos mutagénicos, y teratogénicos, así como existen claros indicios de ser responsables por iniciar tumores y daños celulares en ratones (Nouraldeen y Ahmad, 1995; Smith *et. al.*, 1987). El MX [3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2(2H)-furanona], fue encontrado en la década de 1980 como subproducto de la cloración de aguas naturales y se comprobó que era uno de los más potentes compuestos mutagénicos nunca comprobados en agua potable (Hemming *et. al.*, 1985; Francén y Kronberg, 1994). Numm y Chipman, (1994) y Marteinstedt *et. al.*, (1997) concluyeron en sus respectivas investigaciones que el MX furanona era, además de un potente agente mutagénico de células bacterianas, causante de múltiples daños sobre la línea celular blanca de la sangre humana. Woodruff *et. al.*, 2001, también demostró que el MX era un fuerte agente mutagénico de células humanas al comprobar los daños causados sobre la línea blanca al igual que la línea roja sanguínea de humanos. El cloropicrin es un compuesto que comercialmente se ha usado como agente lacrimógeno y como pesticida, sin embargo se ha detectado su presencia en aguas cloradas (Rodríguez, 2003). Se han propuesto como precursores de este compuesto materiales orgánicos nitrogenados (aminoácidos, nitrofenoles y nitritos) (Thibaud *et. al.*, 1988).

1.3.1.1. Factores que afectan la formación de subproductos durante la cloración

La formación de subproductos de la cloración depende principalmente de la calidad del recurso hídrico y de la configuración del proceso de tratamiento (donde es adicionado el desinfectante). Los parámetros más importantes de la calidad del agua que influyen en la generación de subproductos incluyen la naturaleza y concentración de los materiales precursores, la temperatura, el pH y la concentración del ión Bromuro. (Nikolaou, 2004; Rodríguez *et. al.*, 2004; Malliarou *et. al.*, 2005). En cuanto a las condiciones bajo las cuales

el desinfectante es usado tenemos la dosis, el punto de adición, el tiempo de contacto y la concentración residual (Liang *et. al.*, 2003).

a. Naturaleza y concentración de materiales precursores.

Los precursores de los subproductos de la desinfección son compuestos orgánicos naturales (Norwood *et. al.*, 1980; Blatchley *et. al.*, 2003) y algunos contaminantes orgánicos encontrados en aguas superficiales y subterráneas tales como gasolina, bencenos, xilenos y algunos solventes halogenados como el tricloroetileno, pero son las sustancias húmicas los compuestos reconocidos por múltiples investigadores, como los principales precursores de subproductos de desinfección (Zhao *et. al.*, 2006).

Las sustancias húmicas están formadas por los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos (Manahan, 2005, Corin *et. al.*, 1996). Son una importante y compleja clase de compuestos que se producen de forma natural por reacciones químicas, fotoquímicas y microbiológicas durante la degradación y descomposición de materiales vegetales, suelo y cualquier clase de vegetación dispuesta para descomposición, tienen un alto peso molecular y son macromoléculas poli-electrolíticas (Alkan *et. al.*, 2007). Las sustancias húmicas constituyen generalmente entre un tercio y la mitad del carbón orgánico disuelto en aguas naturales (Westerhoff *et. al.*, 2004), aunque de acuerdo con Corin *et. al.*, (1996) las sustancias húmicas forman el 90% del carbono orgánico disuelto. Las principales propiedades fisico-químicas de las sustancias húmicas son:

- Son responsables en parte del color en aguas naturales y su intensidad aumenta conforme aumenta el pH.
- Presentan una especial reactividad con los halógenos (desinfectantes/oxidantes) comúnmente usados en purificación de agua de consumo (Watt *et. al.*, 1996).
- Tienen una gran capacidad de adsorción sobre carbón activo, alúmina y coloides minerales. Existe un especial interés en comprobar como materiales insolubles como los anteriormente nombrados, tienen el potencial de eliminar estas sustancias del agua (Vreysen y Maes, 2006a,b). Según Vreysen y Maes (2007) son las sustancias con más bajo peso molecular las que mejor se adsorben y que el mecanismo por el cual lo hacen es por intercambio iónico.
- Forman complejos con diversos cationes metálicos, como el Fe^{3+} , Al^{3+} y Cu^{2+} , aumentando la solubilidad de éstos en el agua. Esta propiedad ha sido útil ya que se

tiene constancia de que esta solubilidad enriquece los lodos de algunas plantas de tratamiento de aguas, haciéndolos aptos para su uso en varias actividades agrícolas (Pérez-Sanz *et. al.*, 2006).

- Presentan una baja biodegradabilidad, por lo que la vida media de estos compuestos en el agua es elevada.

Las dos fracciones que conforman las sustancias húmicas presentan ciertas características que las diferencian. Los ácidos fúlvicos son más abundantes que los húmicos. De acuerdo con Corin *et. al.*, (1996) los ácidos fúlvicos podrían representar el 80% del total de las sustancias húmicas. Los ácidos fúlvicos son más solubles que los ácidos húmicos y estos últimos pueden presentarse en forma coloidal por su mayor tamaño y peso molecular. Marhaba *et al.*, 2000, determinó por el contrario seis fracciones diferentes de materiales orgánicos e inorgánicos constituyentes de tres aguas superficiales distintas caracterizándolas así: base hidrofílica (materiales proteínicos anfoteritos (amino ácidos, amino azúcares, pépticos)), ácidos hidrofílicos (compuestos orgánicos del grupo de los ácidos carboxílicos), sustancias hidrofílicas neutrales (compuestos orgánicos constituidos principalmente por polisacáridos), base hidrofóbica (parte de las sustancias húmicas), ácidos hidrofóbicos (sustancias fúlvicas) y sustancias hidrofóbicas neutrales (mezcla de carbohidratos y compuestos carbonilo). Los ácidos fúlvicos presentan generalmente un menor peso molecular medio que los ácidos húmicos ya que para los ácidos fúlvicos se establece un rango de pesos moleculares entre 500 y 2000 Da, mientras que para los húmicos dicho rango es de 2000 y 5000 Da.(Chin *et. al.*, 1994).

Por tratarse de una mezcla de compuestos de características similares, no se puede hablar de una estructura molecular completa para las sustancias húmicas, y mucho menos para los ácidos húmicos y para los fúlvicos, sin embargo, sí se conocen diversos grupos funcionales y estructurales que forman parte de dichas macromolécula (Rodríguez, 2003). Dichos grupos estructurales son clasificados en tres diferentes grupos:

- Derivados bencénicos, entre los que destacan cadenas alquílicas y grupos carboxílicos, cetónicos e hidroxílicos.
- Compuestos alifáticos de cadena corta y ramificados, principalmente ácidos y ésteres.

- Compuestos aromáticos policíclicos y compuestos heterocíclicos (derivados del furano y de la piridina).

Aunque se conoce claramente que los subproductos de la cloración se producen al ser oxidados los materiales húmicos del agua, el entendimiento de las reacciones de formación de los THMs y HAAs son muy limitados, y múltiples estudios han tratado de determinar los grupos funcionales implicados en su formación (Leenheer, 1981; Marhaba y Pu, 2000). Singer y Reckhow (2002), han mostrado que la formación de los subproductos halogenados incrementa con la “actividad aromática” de la materia orgánica, pero es de general acuerdo que la relativa distribución de THMs y HAAs está directamente vinculada con la distribución de los compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos del agua para cloración (Liang *et. al.*, 2003). Algunas investigaciones han concluido que la fracción hidrofílica de la materia orgánica disuelta es el precursor mas importante de los THMs frente a los HAAs, basándose en el hecho de que en el agua donde esta fracción era la dominante, mayores concentraciones de THMs fueron encontradas en comparación con los HAAs (Wong *et. al.*, 2007; White *et. al.*, 2003). Chang *et. al.*, (2001) determinaron que los principales precursores de los HAAs en comparación con los THMs eran los materiales hidrofílicos presentes en el agua. Marhaba y Van (1999) y Kanokkantapong *et. al.*, (2006), determinaron que los materiales hidrofóbicos fueron el principal precursor de los HAAs en comparación con los THMs.

En muchas investigaciones se ha estudiado el efecto de la materia orgánica, sin realizar una exhaustiva caracterización, en la formación de subproductos. Estos experimentos han encontrado de forma generalizada que cuando los niveles de los compuestos de origen orgánico aumentan, la formación de subproductos también lo hace. White *et. al.*, (2003) realizaron un estudio en Alaska tomando 17 muestras, 13 eran aguas superficiales y 4 subterráneas, y hallaron que para concentraciones de COT entre 8,5 y 18 mg/l, se alcanzaron niveles de trihalometanos entre 327 y 1050 µg/l y de ácidos haloacéticos entre 337 y 1200 µg/l. Estos resultados evidentemente concluyen que el aumento en las cantidades de materia orgánica en las aguas tiene una relación directa con el aumento en las concentraciones de subproductos. Siguiendo la línea de trabajo y obteniendo resultados similares Sorlini y Collivignarelli, (2004); Westerhoff *et. al.*, (2003) concluyeron que el aumento en la formación de trihalometanos y ácidos haloacéticos era directamente dependiente de la presencia de materia orgánica en aguas superficiales.

b. Temperatura:

Cuando aumenta la temperatura, las reacciones suceden a mayor velocidad incrementándose así la formación de subproductos. Por consiguiente, durante cada una de las estaciones del año se espera una variación en las concentraciones de los subproductos de la cloración (Willians *et. al.*, 1997; LeBel *et. al.*, 1997; Sadiq *et. al.*, 2002). Por otra parte se ha determinado que la mayor variabilidad en cuanto a la concentración entre períodos de tiempo estacionales durante un año afecta principalmente a los trihalometanos, mientras que para los ácidos haloacéticos y otros subproductos estas variaciones fueron casi despreciables (Lebel *et. al.*, 1997). Debe destacarse que la temperatura también sería un factor a tener en cuenta en la disminución de los subproductos de la cloración, debido a que como éstos son compuestos volátiles, es lógico suponer que al aumentar la temperatura la pérdida de éstos en el agua aumentaría, obteniéndose concentraciones de subproductos menores.

c. pH.

Autores como Krasner *et. al.*, (1989); Pourmoghaddas y Stevens, (1995), concluyen que cuando se incrementa el pH, se incrementa la formación de trihalometanos, mientras que la concentración de HAAs y subproductos minoritarios disminuye. Diehl *et. al.*, (2000) condujeron una serie de experimentos para determinar el efecto del pH en la formación de subproductos de la desinfección en aguas tratadas con cloraminas. Los trihalometanos fueron medidos bajo condiciones de pH de 6, 8 y 10 y los resultados fueron 161, 259 y 295 µg/l respectivamente. En cuanto a los HAAs en las mismas condiciones los resultados fueron 74.5, 74.3 y 55.5 µg/l; se pudo así concluir que los trihalometanos aumentan en la medida que lo hace el pH y contrariamente lo hacen los HAAs. Resultados acordes con el estudio anterior arrojó el trabajo de Nieminski *et. al.*, (1993) donde concluía que bajo condiciones de pH altas, las concentraciones de trihalometanos aumentaban y de HAAs decrecían. El papel del pH sobre la formación de THMs queda descrito por la influencia que los iones OH⁻ tienen en el proceso. Yang *et. al.*, (2007) describió como la concentración de subproductos de la cloraminación de aguas variaba de acuerdo al pH del agua, demostrando que a pH entre 5 y 7 se presentaba la mayor cantidad de compuestos tales como THMs, haloopropanonas, los haloacetosnitrilos y cloropicrín.

d. Concentración de bromuro.

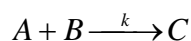
Los subproductos de desinfección bromados son otros compuestos formados también en aguas con presencia del ión bromuro. De acuerdo con Clark *et al.*, (2001) la presencia y concentración del ión bromuro afecta directamente a la producción de subproductos. Según Richardson y Thruston, (2003), aguas naturales contaminadas con bromuro y tratadas con cloro y dióxido de cloro, presentaron una alta concentración de bromuros causando cambios significativos en los subproductos clorados y bromados. Básicamente se concluye que, cuando las aguas con el ión bromuro en exceso son cloradas, la reacción del ácido hipobromoso (HOBr) ocurre primero que la del ácido hipocloroso (HOCl) (Westerhoff *et al.*, 2003) y teniendo en cuenta que el potencial de oxidación del HOBr es mayor que el del HOCl, resulta en una primera reacción del HOBr con la materia orgánica y formando una concentración más alta de subproductos bromados.

Sorlini y Collivignarelli, (2004) concluyeron que los trihalometanos que contenían compuestos de bromo aumentaron de un 40% a más del 80% del total de los trihalometanos totales cuando las concentraciones de bromuro aumentaban en aguas naturales así: el bromodiclorometano representó el 30% del total de trihalometanos independientemente del valor del bromuro, y el bromoformo, que no fue detectado en bajas concentraciones de bromuro, pudo representar cerca del 35% del total de trihalometanos para altas concentraciones del ión.

e. Reactividad, dosis y punto de adición del desinfectante.

Según Niewenhuisen *et al.*, (2000), el cloro reacciona con los compuestos orgánicos naturales como ácidos húmicos y fúlvicos presentes en el agua, para formar un amplio rango de compuestos orgánicos halogenados. Es bien conocido el hecho de que el cloro al ser adicionado al agua se hidroliza casi en el momento, produciendo ácido hipocloroso, que es el desinfectante más efectivo pero a la vez el que mayor cantidad de subproductos produce en comparación con otros compuestos químicos provenientes del cloro. La dosis de desinfectante tiene un impacto variable en la formación de DBPs. Los pequeños cambios en la dosis usada para la desinfección residual, por lo general, no tiene efectos significativos sobre la formación de subproductos, debido a que en este punto del tratamiento, a menudo, existe un exceso de desinfectante y los precursores son limitados (Guay *et al.*, 2005). Como regla general, la dosis de desinfectante juega un mayor papel en

la formación de subproductos durante la pre-cloración que durante la post-cloración. Esto es porque durante la primera el limitante de la reacción es el desinfectante y no los precursores (Singer y Reckhow, 2002). La relación entre la dosis de desinfectante y formación de DBPs puede ilustrarse con una reacción simple de segundo orden como sigue:



donde A representa el material precursor, B es el desinfectante, C es la concentración de los subproductos y k es la constante de velocidad de segundo orden. Si el nivel precursor inicial (A_0) es mantenido constante, y escogen una velocidad constante y un tiempo de reacción arbitrariamente seleccionado, la formación de subproductos puede calcularse en función de la dosis de desinfectante. La concentración de desinfectante por tanto es un factor importante debido a que a mayor demanda de cloro, la formación de subproductos será mayor también.

f. Tiempo de contacto.

Cuando se incrementa el tiempo de contacto, la formación de trihalometanos y de ácidos haloacéticos incrementa. Por otra parte en un estudio realizado por Singer, (1994) algunos subproductos tales como las halocetonas y los acetonitrilos, formados al comienzo de los experimentos, descienden su concentración como resultado de la hidrólisis y reacciones con el cloro residual. En otras investigaciones realizadas por LeBel *et. al.*, (1997), se obtuvieron resultados similares, detectando un incremento en la concentración de trihalometanos con el tiempo pero también arrojó datos opuestos, detectando una disminución en la concentración del ácido haloacético.

1.3.2. Subproductos de otros métodos desinfectantes.

Como se ha comentado, la utilización del ozono como desinfectante se ha aplicado desde hace mas de cien años (von Gunten, 2003). Se han expuesto sus ventajas comparativas con otros desinfectantes/oxidantes ampliamente utilizados, tales como su efectividad desinfectante y que en principio se pensaba daría una solución a la producción de compuestos no deseados como los THMs y HAAs (Huang *et. al.*, 2005). Sin embargo, el incremento en el uso como agente desinfectante de agua potable, ha permitido también una profunda evaluación de la química envuelta en la ozonización de aguas con contenidos

elevados de materia orgánica y bromuro (von Gunten, 2003a). Durante la ozonización una variedad de subproductos orgánicos son generados por la oxidación de la materia orgánica natural. Se han llegado a identificar unos 60 diferentes tipos de subproductos orgánicos en agua tras ozonización (Huang *et. al.*, 2005). Aldehídos, cetonas, cetoaldehídos, ácidos carboxílicos, alcoholes y ésteres han sido encontrados por ser los principales subproductos en ausencia del bromuro (Singer y Reckhow, 2002).

En presencia del ión bromuro, la ozonización de aguas naturales produce subproductos bromados, tanto inorgánicos (Bromatos) como orgánicos (bromoformo, ácidos carboxílicos bromados, bromoacetnitrilos, etc). El ozono oxida en una primera reacción el Br^- hasta el ácido hipobromoso (HBrO) y el ión hipobromito (BrO^-) responsables de la formación de los DBPs bromados. La aparición de los DBPs orgánicos se produce a partir de la reacción del HBrO con la materia orgánica natural, mientras que la aparición del bromato (BrO_3^-) tiene de precursor principal el BrO^- . Esta conversión puede llevarse a cabo mediante la vía molecular del ozono o mediante la vía radicalaria (OH^\cdot).

Los principales DBPs bromados encontrados son: bromato, bromoformo, bromuro de cianógeno, dibromoacetnitrilo, dibromoacetona, ácidos acéticos bromados y bromohidracinas, y algunos de estos compuestos orgánicos e inorgánicos son potencialmente cancerígenos (Siddiqui *et. al.*, 1995; von Gunten, 2003a). El subproducto bromado que más interés recaba actualmente es el bromato debido a su elevado poder carcinogénico (Delker *et. al.*, 2006; Moore y Chen, 2006). Los aldehídos son producidos por la oxidación de la materia orgánica cuya abundancia sigue el siguiente orden: formaldehído » glioxal » acetaldehído » metilglioxal » aldehídos alifáticos (Rodríguez, 2003). Por otra parte los ácidos carboxílicos y cetoácidos han sido detectados tras la ozonización procedente de ácidos grasos de alto peso molecular y de la oxidación de aldehídos. Debido a su inestabilidad los peróxidos y epóxidos generados por la acción del ozono presenta una vida media muy corta descomponiéndose rápidamente.

Últimamente la irradiación con rayos UV combinada con otros desinfectantes está siendo utilizada como alternativa de la desinfección convencional (Liu *et. al.*, 2006). Es conocido que la desinfección con irradiación UV no genera subproductos no deseados aunque bajo ciertas condiciones la generación de estos podría ser significativa. En presencia de nitratos y nitritos, elevados niveles de sustancias mutagénicas son formadas (Kulovaara

et. al., 1996). Corin *et. al.* (1996) mostraron que un amplio número de compuestos aromáticos y alifáticos fueron generados al irradiar con rayos UV aguas con diferentes contenidos de materiales orgánicos naturales. Concluyo también que la concentración de ácidos carboxílicos y de hidroxialdehidos era mayor con bajas dosis de UV que con las dosis mas elevadas. Richardson *et. al.* (1996) encontraron trazas en el agua, del compuesto MX furanona así como haloacetoneitrilos y halometanos tras ser irradiada con rayos UV.

El uso de la cloraminación para la desinfección es utilizada ampliamente especialmente en los Estados Unidos, donde el 20% de las plantas de tratamiento usan algún sistema basado en la cloraminas. Se usan principalmente por que generan menor concentración de subproductos que el cloro pero su poder bactericida es mucho menor (Rodríguez, 2003). Aunque no están exentas de generar otro tipo de compuestos, pues debido a su proceso lento de auto descomposición, generalmente se producen nitritos y nitratos, compuestos que estan regulados en el agua de consumo humano. Algunos estudios han mostrado como la descomposición de las cloraminas puede generar también subproductos como el dicloroacetoneitrilo, algunos HAAs como los ácidos di y tricloroacético y cloroformo (Yang y Shang, 2004; Shang *et. al.*, 2000)

1.3.3. Legislación referente a subproductos de la desinfección.

La mayoría de los países desarrollados han creado reglamentaciones específicas para el control de los DBPs para minimizar el riesgo de exposición de los consumidores a estos compuestos peligrosos, mientras que se obliga a mantener una adecuada desinfección y control de agentes patógenos.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) ha desarrollado una estrategia sofisticada con el fin de crear un balance en el control de los desinfectantes y los subproductos de esta desinfección. La USEPA prestó atención por primera vez al control de los subproductos de la desinfección en 1974, después de que la generación de trihalometanos en agua potable fue identificada como un subproducto de la cloración. Debido a los supuestos efectos sobre la salud humana y al gran numero potencial de consumidores expuestos a estos compuestos, fue promulgada el 29 de noviembre de 1979 la primera regulación sobre la concentración total de trihalometanos establecida en

100 µg/l (Corbitt, 1998). Conforme los trabajos de investigación han ido aumentando y nuevas evidencias se han comprobado, también lo han estado haciendo las reglamentaciones. La USEPA elaboró una norma en 1998 que pertenece a todos los sistemas públicos de agua que desinfectan y fue dirigida a reducir los riesgos de los desinfectantes y los DBPs (USEPA 1998h). Bajo esta norma, a los sistemas públicos de agua se les exigía alcanzar nuevos límites para todos los trihalometanos y para la suma de concentraciones de los 5 ácidos haloacéticos, bromatos y cloritos como se resume en la Tabla 6. Debido a los riesgos cancerígenos que presentan algunos compuestos presentes en el agua potable entre ellos los subproductos de la desinfección, la USEPA ha realizado una clasificación cancerígena así:

- Categoría I: Contaminantes para los que existe suficiente evidencia de cáncer en el ser humano y los animales como para garantizar la clasificación como “reconocida su probable acción cancerígena humana vía ingestión”.
- Categoría II: Contaminantes para los cuales existe una limitada evidencia de cáncer en animales y que están regulados como “posible acción cancerígena en el ser humano vía ingestión”.
- Categoría III: Sustancias para las que existe insuficiente o ninguna evidencia de cáncer vía ingestión. En la Tabla 5 puede apreciarse la categoría asignada por la USEPA para algunos de los subproductos de la desinfección presentes en el agua potable, aunque no todos tienen asignada una concentración máxima permitida por la legislación.

Tabla 5. Categoría asignada por la USEPA para algunos DBPs (U.S. EPA).

Subproducto	Categoría
Trihalometanos	I
Ácidos haloacéticos	I
Haloacetaldehídos	III
Formaldehído	Sin categoría
Halocetonas	Sin categoría
Haloacetónitrilos	Sin categoría
Cloropicrín	Sin categoría
Cloruro cianógeno	Sin categoría
Clorofenoles	III
Furanona (MX)	I

Sin categoría: Aunque no se hallan incluido en la normativa de posibles cancerígenos por ingesta en agua potable, se tiene plena constancia de los efectos adversos sobre la salud humana.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) presentó la Tercera Edición de las Guías para la calidad del agua potable. Estas normativas, aunque no tienen efecto legal alguno, son una especie de referentes internacionales para formular normas que aseguren la calidad del agua potable. Las guías se basan en publicaciones que explican cómo se establecen los criterios de calidad y sirven de orientación para implementar actividades relacionadas con el agua segura. Entre los criterios formulados están incluidos los subproductos de la desinfección cuyos límites recomendados se resumen en la Tabla 6. Los trihalometanos son los DBPs que más han sido objeto de legislación por algunos países e instituciones. En Europa hay normativas que establecen concentraciones máximas de THMs totales que van desde 20 µg/l (Bélgica) hasta 100 µg/l (Reino Unido). La Unión Europea publicó la Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, en la que se establece un valor máximo permisible para el total de trihalometanos (suma de los 4 trihalometanos individuales) de 100 µg/l. En resumen dicha Directiva insta a los estados miembros, sin ir en perjuicio de la calidad del agua, procurar obtener un valor más bajo que el indicado. En 1998, en los Estados Unidos la normativa sobre Desinfectantes/Subproductos de desinfección fue promulgada, estableciendo el valor máximo permitido en 80 µg/l para THMs e incluye valores límites para 5 de los HAAs, bromatos y clorito como se resume en la Tabla 6. En España por su parte se transpone la normativa comunitaria mediante el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Según la propia ley, y dada la importancia del tema para la salud humana, estos criterios serán aplicados a todas aquellas aguas sin importar el origen o tratamiento, sean utilizadas en la industria alimentaria o se suministren a través de redes de distribución públicas o privadas. Como se muestra en la Tabla 6, a partir de 2009 los niveles máximos permitidos en aguas para el consumo humano no podrán sobrepasar los 100 µg/l de concentración. Es importante anotar que, aunque están claramente reglamentados, ninguno de los productos utilizados en desinfección tiene una concentración máxima permitida durante el tratamiento de potabilización. Esto es importante dado que uno de los factores, como anteriormente se expuso, que afectan a la producción de subproductos es la concentración del desinfectante y no existe control alguno al respecto, como si lo hay en otras legislaciones de países tales como Estados Unidos y Canadá.

Tabla 6 Valores máximos fijados para DBPs en las reglamentaciones de los Estados Unidos de América, Unión Europea, Organización mundial de la Salud y España. (Elaboración propia)

País	DBP	Valor µg/l
US EPA	THMs totales	80
	5 Ácidos haloacéticos	60
	Bromatos	10
	Clorito	1
Organización mundial de la salud (OMS)	Cloroformo	200
	Bromodichlorometano	60
	Dibromoclorometano	100
	Bromoformo	100
	Ácido dicloroacético	50
	Ácido tricloroacético	100
	Bromato	25
	Clorito	200
	Tricloroacetaldehído (cloral hidrato)	10
	Dicloroacetnitrilo	90
	Dibromoacetnitrilo	100
	Tricloroacetnitrilo	1
	2,4,6-Triclorofenol	200
Formaldehído	900	
Unión Europea	THMs totales	100
	Bromato	10
España	Trihalometanos	
	De 01/01/2004 hasta 31/12/2008	150
	A partir de 01/01/2009	100
	Bromato	25

1.4. TENDENCIAS FUTURAS EN LOS TRATAMIENTOS DE POTABILIZACIÓN

En la actualidad el desarrollo de normas en cuanto a desinfección y control de subproductos de cloración son de igual importancia y ambas regulaciones deben ir evolucionando simultáneamente. En los pasados 30 años, los países más desarrollados y en general la comunidad científica internacional, han conducido investigaciones y desarrollado métodos que buscan mejorar y compaginar la obtención de un agua de calidad óptima para el consumo y la minimización de los subproductos que se originan durante su tratamiento (Siddiqui *et. al.*, 1999) . Hay tres métodos básicos para el control de los subproductos de desinfección en los sistemas de agua potable: (1) reducir la formación de subproductos disminuyendo la concentración de los materiales orgánicos precursores antes del punto de desinfección, (2) reducir la formación de subproductos disminuyendo la dosis de desinfectante aplicada, cambiando el tipo de desinfectante utilizado u optimizando el

ambiente de desinfección, y (3) eliminar los subproductos del agua una vez que durante el proceso ya se hayan formado (Clark *et. al.*, 1993). Claro está que estos métodos muchas veces pueden complementarse unos con otros creando tratamientos híbridos que en la mayoría de los casos mejora el tratamiento en múltiples aspectos.

La alteración de las condiciones de desinfección y el uso de otros desinfectantes distintos al cloro es una posibilidad para el control de la concentración de subproductos halogenados y una tendencia atractiva encaminada hacia el tratamiento de agua potable. Nissinen *et. al.*, (2002) llevaron a cabo una investigación cuyo objetivo principal era cuantificar los subproductos de desinfección en un sistema de tratamiento y distribución de agua potable. Este estudio encontró que las aguas cloradas por medio de un tratamiento convencional presentaba una concentración de 108 µg/l de ácidos haloacéticos y 26 µg/l de trihalometanos. Sin embargo, cuando la misma agua fue tratada con el mismo tratamiento convencional y cloraminada, se alcanzó una concentración de 20 µg/l de ácidos haloacéticos y 2.1 µg/l de trihalometanos.

Guay *et. al.*, (2004) llevaron a cabo un proyecto de investigación cuyo objetivo principal era evaluar el uso de ozonización en la pre-desinfección y el uso de cloraminas en la desinfección secundaria como una alternativa en el tratamiento para reducir la formación de subproductos de cloración. Los niveles de trihalometanos y ácidos haloacéticos en el sistema de distribución con el tratamiento convencional fueron 140 µg/l y 171 µg/l, respectivamente. Cuando el escenario de ozonización y cloraminación fue puesto en funcionamiento los valores obtenidos para trihalometanos y ácidos haloacéticos fueron 3 µg/l y 10 µg/l respectivamente, determinándose una reducción en la producción de estos subproductos no deseados del 98 % y 93 % respectivamente.

Sorlini y Collivignarelli, (2004) investigaron el efecto de la oxidación química de tres compuestos, el cloro, dióxido de cloro y el ozono, en la formación de subproductos durante la desinfección de agua potable. Se evidenció que al ser reemplazado el cloro como desinfectante por dióxido de cloro y por ozono, la reducción en la cantidad de trihalometanos formados durante el proceso fue del orden de un 98%.

Por otra parte, los procesos de oxidación avanzada son una tecnología innovadora y prometedora en el tratamiento de agua para el consumo humano. Se basa en el uso de

potentes radicales hidroxilos (OH^\cdot) para la oxidación de la materia orgánica natural y otros precursores de los subproductos de la desinfección (Beltran *et. al.*, 1993). En particular, el uso de radiación ultravioleta junto con el peróxido de hidrógeno basándose en un proceso de oxidación ofrece un gran potencial en el tratamiento de agua, ya que al realizar una completa oxidación de los compuestos presentes en el agua actúa como agente desinfectante a la vez que reduce los niveles de los precursores de los compuestos halogenados durante la cloración (Toor y Mohseni, 2007). Richarson *et. al.*, (1996) demostraron en su investigación que, al usar fotocátalisis con rayos UV actuando como catalizador de la reacción el dióxido de titanio (TiO_2), podía eliminar todos los microorganismos que contenía el agua y simultáneamente contribuía a la degradación de compuestas orgánicos clorados y precursores de subproductos. Wang *et. al.*, (2000) observaron como el uso de la fotocátalisis con rayos UV disminuía considerablemente el contenido de carbono orgánico natural y como consecuencia se reducía la cantidad de cloro utilizado durante la post-cloración del agua.

Se han publicado investigaciones que incluyen la combinación de rayos UV y ozonización para el tratamiento de aguas con elevadas concentraciones de ácidos húmicos (Kusakabe *et. al.*, 1990), y compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Takahashi, 1990). Magbanua *et. al.*, (2006) usando ozono seguido de rayos UV concluyeron que la inactivación de indicadores de contaminación fecal era del 100%, y que su simultánea utilización eliminaba más del 90% de la materia tanto orgánica como inorgánica presente en el agua tratada. La combinación de ultrasonificación y ozonización para la degradación de compuestos aromáticos (Weavers y Hoffmann, 1998) e inactivación de microorganismos difíciles de eliminar con desinfección convencional (Burleson *et. al.*, 1995) ha sido estudiada también.

Existe una tecnología usada en algunos estudios denominada cavitación hidrodinámica, fenómeno que consiste en la generación, crecimiento y colapso de microburbujas dentro de un líquido. Este fenómeno ocurre al hacer incidir ondas sonoras de alta frecuencia (ultrasonificación) a través de un líquido, haciendo pasar el fluido a través de diferentes variaciones geométricas para generar diferencias de presión y conseguir la cavitación hidrodinámica (Jyoti y Pandit, 2004). Jyoti y Pandit (2002) han realizado experimentos y concluido la efectividad de esta técnica en la desinfección de agua para el consumo. Dentro de las tecnologías de separación por burbujas encontramos la sublación de

solventes la cual ha demostrado ser una promesa en la eliminación de compuestos moleculares hidrofóbicos (Lu *et. al.*, 2005). La tecnología de sublimación de solventes ha sido estudiada por algunos investigadores, centrada principalmente en la eliminación de micro-contaminantes como compuestos alifáticos, diclorobencenos, clorofenoles, pesticidas organoclorados entre otros (Thoma *et. al.*, 1999; Bryson y Valsalraj, 2001).

Uno de los métodos mas efectivos y económicos para el control de los subproductos de la desinfección en procesos convencionales de tratamiento de agua es el de eliminar los precursores antes de que reaccionen con el desinfectante. Una técnica muy utilizada con este objetivo es la adsorción sobre carbón activado granular (GAC) y carbón activado particulado (PAC) (Kim y Kang, 2008). En general, los precursores como la materia orgánica natural son mejor adsorbidos que los subproductos una vez generados, por lo que la adsorción sobre carbón activo es aplicada antes de la desinfección (Kim y Kang, 2008). Un gran numero de estudios han sido realizados con el objetivo de comprobar la efectividad de eliminación de sustancias húmicas del agua destinada para el consumo humano (Kim y Kang, 2008), así como la eliminación de otros tipos de precursores como el carbono orgánico disuelto (Gur-Reznik *et. al.*, 2008), algunos compuestos aromáticos fenólicos y organoclorados (Farhadian *et. al.*, 2008), metales pesados como el arsénico y el manganeso (Mondal *et. al.*, 2008). También se ha investigado su efectividad para la eliminación de los subproductos una vez han sido generados como los trihalometanos y los ácidos haloacéticos (Babi *et al.*, 2007). Uyak *et. al.* (2007) estudiaron el efecto de la coagulación como pre-tratamiento a la utilización de carbón activo particulado para la producción de agua potable. Concluyó que la máxima eficiencia en la eliminación de carbono orgánico disuelto se presentó cuando se utilizó la coagulación junto con el carbón activo, mejorando de un 45% a un 76% de rendimiento. Se pudo determinar que gracias a la coagulación, materiales de bajo peso molecular podían ser eliminados en tratamientos posteriores con mayor facilidad.

Desde la década de los 60, el interés en los procesos de membrana para el tratamiento de agua potable y residual ha crecido rápidamente; estas tecnologías son ahora objeto de importantes investigaciones y desarrollos a nivel internacional, así como de gran actividad comercial y aplicaciones a gran escala (Mallevalle *et. al.*, 1998). Esta tecnología de tratamiento posee diversas ventajas que la diferencian de otras tecnologías utilizadas con similares objetivos tales como: a) tiene una mayor fiabilidad y producen una efluente de mejor calidad comparativa, b) no se utiliza ningún tipo de agente químico durante su

operación, c) es de muy fácil utilización además de que dada su automatización es muy fácil de operar, d) debido a su diseño compacto reduce considerablemente la necesidad de espacio necesario para su montaje y funcionamiento, e) su competitividad económica ha mejorado considerablemente en los últimos 10 años de investigación (Mallevalle *et. al.*, 1998). Múltiples investigaciones han sido realizadas con el objetivo de utilizar las tecnologías de membrana en el tratamiento de agua potable así como un amplia rango de aplicación (Cabbassud *et. al.*, 2001; Arnal *et. al.*, 2002; Marquet *et. al.*, 1998; Vickers *et. al.*, 1995; Gomez *et. al.*, 2007).

1.5. TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA A LA POTABILIZACIÓN

Desde el siglo XVIII los procesos de filtración han ido evolucionando a medida que la necesidad de mejorar la calidad del recurso aumentaba. El separar partículas y microorganismos no deseados del agua es el objetivo básico de los procesos y operaciones de filtración. Recientemente la eliminación de los materiales precursores de los subproductos de la desinfección, es el punto de mayor interés para los estudios encaminados a mejorar las condiciones y la operación de tratamiento de aguas para el consumo humano.

En los últimos 15 años se ha experimentado un creciente interés en cuanto al uso en tratamiento de aguas de la tecnología de membranas a la que se puede catalogar como una técnica avanzada de filtración por mallas (Aznar, 2000). Una membrana es una película delgada de origen orgánico o inorgánico que causa una separación selectiva entre un fluido y sus componentes (Madaeni, 1998). La acción de separación como se aprecia en la Figura 4 tiene lugar como consecuencia de aplicar una fuerza exterior (presión) que provoca que el medio (la membrana) sea atravesado por diversas especies químicas (permeado) (Aznar, 2000). Se trata de una técnica entre cuyas ventajas tenemos:

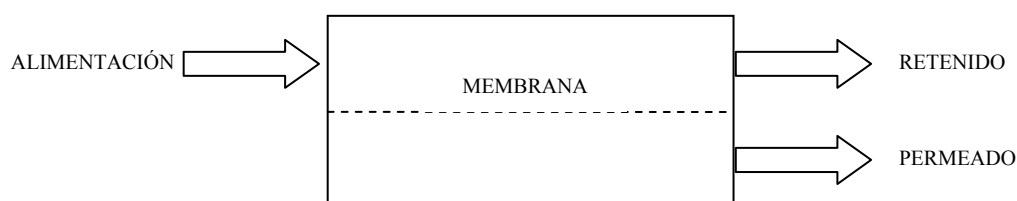


Figura 4. Principio de una operación de membrana.

- No aporta ningún tipo de sustancia química al agua, debido a que es una operación netamente física, pues la separación se lleva a cabo mediante exclusión por tamaño.
- La producción es constante y la calidad del efluente es independiente de la calidad del agua de alimentación para la mayoría de parámetros medidos en agua potable.
- Los módulos son compactos, de fácil adaptación y su proceso es de fácil automatización (Arnal *et. al.*, 2002).
- Puede eliminar tanto precursores orgánicos como inorgánicos de los subproductos de desinfección, además de realizar funciones desinfectantes ya que elimina una gran variedad de microorganismos dependiendo del tamaño de poro de la membrana usada (Madaeni, 1998).

La producción de agua potable de una alta calidad usando tecnologías de membranas es una buena alternativa para las técnicas convencionales de tratamiento (Cabassud *et. al.*, 1991). Su tremendo potencial resulta de las cualidades antes descritas, además de que su coste hoy por hoy es muy competitivo (Taylor y Wiesner, 2002). Ahora bien, el crecimiento global del uso de la membrana en aplicaciones de ingeniería medioambiental puede ser atribuido por otra parte a tres factores adicionales:

- 1) El incremento en la presión jurídica que regula el tratamiento tanto para aguas potables como para residuales.
- 2) El incremento en la demanda de agua, lo que implica explotar recursos de menor calidad que los utilizados previamente.
- 3) Las fuerzas de mercado que rodean el desarrollo y comercialización de las tecnologías de membrana (Mallevialle *et. al.*, 1998).

Las operaciones de membrana que más han interesado en el tratamiento de aguas y en las que la fuerza actuante es una diferencia de presión son la ósmosis inversa (OI), la nanofiltración (NF), la ultrafiltración (UF) y la microfiltración (MF). En la Tabla 7 puede observarse la clasificación general de las operaciones de membrana considerando los siguientes parámetros: fuerza directora, mecanismo de separación y estructura de membrana.

Tabla 7. Operaciones básicas de membrana técnicamente relevantes en el tratamiento de agua (des Eaux, 1998).

Operación de membrana	Fuerza directora	Mecanismo de separación	Estructura de membrana
Microfiltración	Presión	Cribado	Macroporos
Ultrafiltración	Presión	Cribado	Mesoporos
Nanofiltración	Presión	Cribado+(solución/difusión+exclusión)	Microporos
Osmosis inversa	Presión	Solución/difusión+exclusión	Densa
Electrodialisis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico	Intercambio iónico

1.5.1. Clasificaciones y configuraciones de los procesos de membrana.

Las membranas selectivas semipermeables pueden clasificarse de acuerdo a diferentes criterios tales como mecanismo de separación, morfología física, naturaleza química y geometría.

1.5.1.1. Según el mecanismo de separación.

Fundamentalmente hay tres mecanismos de separación que dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán eliminados o retenidos selectivamente por la membrana: a) separación fundamentada en grandes diferencias de tamaño, cuyas operaciones fundamentales son la microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración, b) separación basada en las diferencias de solubilidad y difusividad de los materiales de la membrana (solución-difusión), caso típico de la osmosis inversa, y c) separación fundada en diferencias de cargas de las especies a separar (efecto electroquímico) como en la electrodiálisis. Por lo tanto, la clasificación de las membranas según su mecanismo de separación se reduce a tres clases principales:

1. Membranas porosas. Poseen poros finos de diferentes tamaños: macroporos, mayores de 50 nm pertenecientes a la microfiltración; mesoporos, en el rango de 2 a 50 nm correspondientes a la ultrafiltración; y microporos, menores de 2nm referidos a la nanofiltración. Realizan la filtración por medio del efecto criba.

2. Membranas no porosas. Estas membranas pueden considerarse como medios densos. La difusión de especies tiene lugar en el volumen libre que esté presente entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana. La ósmosis inversa y la pervaporación utilizan este tipo de membrana.
3. Membranas de intercambio iónico: Son un tipo especial de membranas no porosas. La electrodiálisis utiliza este tipo de membranas para la eliminación de especies electro-cargadas (iones). Es una membrana de separación electroquímica en la que los iones se transfieren a través de la membrana por medio de una tensión o corriente eléctrica continua (Taylor y Wiesner, 2002).

1.5.1.2. Según el tamaño de los poros.

Las membranas pueden clasificarse por el tamaño de exclusión del soluto, que se denomina diámetro de poro, de la siguiente manera:

Nanofiltración: $<0.001\mu\text{m}$.

Ultrafiltración: $0.1-0.01\mu\text{m}$.

Microfiltración: $2-0.1\mu\text{m}$.

1.5.1.3. Según la morfología:

Para las operaciones de membrana conducidas por presión, el flujo del permeado es inversamente proporcional al espesor de la membrana. El desarrollo de las membranas anisotrópicas para diversas aplicaciones industriales abrió el camino hacia su uso en tratamiento de agua. Estas membranas constan de una capa muy fina, llamada película o superficie activa, soportada por otra capa subyacente más espesa y porosa. La capa pelicular es responsable de las funciones principales de la membrana, ya que el flujo y la selectividad dependen de la estructura de esta capa. La capa soportante sólo cumple la función de dar estabilidad mecánica a la membrana. Pueden diferenciarse dos tipos de membrana anisotrópicas:

1. Membranas asimétricas: Son un tipo de membranas producidas a partir de una solución de polímero. Entre los muchos materiales utilizados para la fabricación de este tipo de membranas encontramos varias formas modificadas de materiales de acetato de celulosa natural y una amplia variedad de materiales sintéticos. Su

característica principal es que son unas membranas preparadas en base a un mismo material.

2. Membranas compuestas: En este tipo de membranas, los materiales que componen la superficie activa son distintos de los del material de soporte. Estas membranas se consideran generalmente como una mejora de diseño en los que se pueden utilizar los mejores materiales para la capa activa superficial y para la capa soporte y así optimizarlas independientemente.

1.5.1.4. Según su naturaleza química:

Atendiendo a la clasificación según su composición química, se pueden dividir como membranas orgánicas e inorgánicas.

1. Membranas orgánicas: Son aquellas en las que la capa activa del proceso se fabrica a partir de polímeros o co-polímeros de tipo orgánico. Por necesidades del proceso y vida de la membrana los más ampliamente utilizados son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos tiene bajo coste, poca tendencia a la absorción y un amplio rango de aplicabilidad (Aptel y Bucle, 1998). Otra clase importante de membranas poliméricas hidrófilas son las hechas de poliamidas, polietileno y alúmina inorgánica. El poliacrilonitrilo se utiliza también comúnmente en las membranas de tratamiento de agua, pero es menos hidrófilo que los anteriores. Otra clase de polímeros ampliamente utilizados, son las polivinildienfloruro, polipropileno, polisulfonas y las polietersulfonas. Estos polímeros no son hidrofílicos, por el contrario son hidrofóbicos, y tienen una tendencia relativamente alta a la adsorción pero en compensación tiene una elevada estabilidad química, mecánica y térmica (Aptel y Bucle, 1998). Se usan normalmente como membranas de ultrafiltración, y/o como soporte de membranas mixtas. En algunos casos son modificadas mezclándolas con otros materiales hidrófilos para dotarlas de mejores propiedades anti-ensuciamiento. Algunos ejemplos de estos polímeros utilizados en la fabricación y de utilización práctica son: Acetato de celulosa, triacetato de celulosa, poliamidas aromáticas, polieter-urea, polímeros de vinilo, poliacrilonitrilo, polibencimidazol, polipiperacidamidas, polifurano sulfonado, polisulfona sulfonada, polifurano, policarbonato y polioletinas (Taylor y Wiesner, 2002).

2. Membranas inorgánicas: Son un tipo de membranas que se pueden agrupar en cuatro grupos en función del material del cual estén fabricados:
 - Membranas cerámicas: Fabricadas por lo general de alúmina (Al_2O_3) en sus variedades alfa, beta y gamma. Se han realizado investigaciones donde son utilizadas para la eliminación de metales pesados tóxicos como el arsénico, cromo y cadmio, en aguas (Pagana *et. al.*, 2007)
 - Membranas de vidrio: Se obtienen de una mezcla de cuarzo, ácido bórico y carbonato sódico a la que se le añade, para aumentar la resistencia a los álcalis, óxido potásico, calcio y alúmina (Duke *et al.*, 2007).
 - Fosfocenos: Son membranas que soportan temperaturas superiores a los 250°C .
 - Carbonos: Se denominan de esta forma dado que su lecho soporte esta hecho de carbonato sinterizado, aunque la capa filtrante este constituida por óxidos metálicos a base de circonio (ZrO_2).

1.5.1.5. Según su geometría.

Los módulos de membrana son diseños de empaquetamientos que se requieren para poder usar industrialmente las ventajas que esta tecnología puede brindar. Son métodos diseñados para hacer un uso más eficiente de las membranas y que al mismo tiempo sean viables económicamente para el fabricante y para el usuario. El área contenida en estos módulos está en el rango de $1\text{-}20\text{ m}^2$. Estos módulos pueden ser conectados en serie o en paralelo de acuerdo a los requerimientos. Los cuatro módulos de membrana más comunes son:

1. Módulo de membrana tubular: Éstos son ampliamente usados en casos en los que es ventajoso tener un flujo en régimen turbulento, por ejemplo cuando el agua presenta una alta concentración de sólidos. La membrana esta contenida dentro de un tubo poroso que sirve de soporte que por lo general está hecho de acero. La principal desventaja es que posee una pequeña área superficial de filtrado, por lo tanto se ve reducido el flujo de agua filtrada y se aumenta el número de módulos necesarios.
2. Módulos de membrana placa bastidor: Estos módulos están hechos de membranas de cara plana y placas de soporte y su diseño se deriva de los filtros prensa. La alimentación circula entre las membranas de dos placas adyacentes. Las placas

aseguran soporte mecánico para la membrana, y, al mismo tiempo, el drenaje del permeado. La configuración “tipo cassette” es la principal configuración utilizada.

3. Módulo de membrana arrollado en espiral: una envolvente de dos membranas planas encerrando una hoja flexible porosa (Colector permeado) que está sellada por tres de sus bordes. El borde abierto está conectado y enrollado sobre un tubo perforado que transporta el permeado. .
4. Módulos de membrana de fibra hueca: Consiste en un fardo de finas fibras, entre 0.1-2.0 mm de diámetro. El flujo de alimentación tiene lugar por dentro de las fibras (dentro-afuera) o bien por fuera de las fibras (exterior-interior). Son un tipo de módulo dispuesto en unidades muy compactas dado el diámetro tan pequeño de las fibras. Las velocidades de estos módulos por lo general son bajas siendo una gran desventaja por el bajo caudal de producción.

1.5.2. Membranas de ultrafiltración aplicables a la potabilización de aguas.

Hacia los años treinta ya se habían desarrollado las membranas de ultrafiltración (UF) de polímero con poros de varios tamaños (Gregor y Gregor, 1978) y los alemanes durante la segunda guerra mundial también usaron este tipo de membranas para el tratamiento y desinfección del agua de consumo (Amselme y Jacobs, 1998).

El proceso de tratamiento de agua con membranas de ultrafiltración (UF) puede ser definido como una operación intermedia entre la microfiltración y la nanofiltración, con un tamaño medio de poro entre 0.1-0.01 μm . Las membranas de ultrafiltración por lo general poseen estructuras asimétricas, con una capa activa mucho más densa que la utilizada en microfiltración, para poder garantizar un tamaño de poro y una permeabilidad mucho menor y de esta forma generar una mayor resistencia hidrodinámica (Rajindar, 2005).

En principio la UF fue utilizada a nivel industrial en el procesamiento de alimentos, biotecnología y procesos químicos; luego su rango de aplicación fue desarrollado para el tratamiento de agua potable y reutilización de aguas residuales a reutilizar eliminando material particulado y macromoléculas (Taylor y Wiesner, 2002). Debido a las propiedades antes descritas y a ventajas tales como la estabilidad química de la membrana, la resistencia

a las variaciones de temperatura y pH y a la flexibilidad en su uso, tiene aplicaciones muy variadas. Entre ellas tenemos su uso en la industria de la leche, las bebidas frescas y alcohólicas, en la industria farmacéutica para poder eliminar virus en la producción de proteínas y vacunas, en la industria textil y del papel etc. La ultrafiltración entonces es utilizada para la eliminación de macromoléculas, partículas coloidales, endotoxinas, virus y bacterias. Pero es su uso en el tratamiento de agua potable la más reciente aplicación.

Las principales ventajas de los procesos de ultrafiltración por membranas a baja presión en comparación con los procesos convencionales de tratamiento y desinfección son: a) ninguna necesidad de adición de productos químicos al agua, b) filtración por exclusión de tamaño en oposición a la filtración por medio de profundidad, c) adecuada y constante calidad del agua tratada en cuanto a eliminación de partículas y microorganismos, independiente de la calidad del agua, d) compacidad del proceso y de la planta de tratamiento, y e) automatización sencilla (Anselmo y Jacobs, 1998). La ultrafiltración es un proceso conducido por presión, por lo cual los coloides, las partículas y las especies solubles de elevada masa molecular son retenidas por un mecanismo de exclusión por tamaño, y como tal, suministra medios para concentrar, fraccionar o filtrar especies disueltas o en suspensión (Amy *et. al.*, 1997). Una gran cantidad de investigaciones han sido realizadas con el objetivo de evidenciar la eficiencia de las membranas de ultrafiltración en la eliminación total o parcial de material particulado y coloidal, de microorganismos patógenos, de las sustancias precursoras de subproductos de desinfección (sustancias húmicas y carbono orgánico natural) y de los subproductos mismos una vez generados. En muchos casos sólo se ha estudiado el proceso de membrana singularmente y en muchos otros asociado con actividades y operaciones como la adición carbón activado granular (GAC), carbón activado en partículas (PAC), coagulación-floculación y ozonización (Uyak *et. al.*, 2007; Sheng-ji *et. al.*, 2007; Oh *et. al.*, 2007; Schlichter *et. al.*, 2004).

1.5.2.1. Mecanismos de actuación típicos para las membranas de ultrafiltración.

La eliminación de partículas suspendidas, coloidales y disueltas del agua, depende de muchos factores entre ellos la porosidad (diámetro medio del poro y distribución del tamaño del poro en la superficie de la membrana), la conformación del macrosoluto que

está siendo probado, las condiciones operativas durante la evaluación, entre otras (Anselmo y Jacobs, 1998). Por otra parte, se puede distinguir el mecanismo puramente físico del cribado de partículas referido a las características de la membrana estudiada, las propiedades fisicoquímicas del fluido a filtrar y las propiedades fisicoquímicas del material de la membrana. La Tabla 8 resume diferentes parámetros que pueden influir en la determinación de la tasa de rechazo de una membrana de ultrafiltración y los mecanismos fisicoquímicos que conducen a este rechazo.

Tabla 8 Factores fisicoquímicos que contribuyen al mecanismo de rechazo por una membrana de ultrafiltración (Anselmo y Jacobs, 1998).

Factores relativos a la membrana	Mecanismo de rechazo
Corte de la membrana	Arrastre físico
Tamaño medio de poro	Por la membrana
Distribución del tamaño medio de poro	Por la “película formada”
Carga superficial de la membrana	Por la película de gel
Rugosidad de la membrana	Repulsión electrostática
Adsorción del material de la membrana	Absorción
Capacidad	Hidrodinámica
Factores relativos a la solución de alimentación	
pH, contenido mineral, sales de tensión iónica y precipitación de óxidos metálicos.	
Contenido orgánico, ensuciamiento, polarización, formación de “película”, adsorción sobre o en la membrana	
Contenido de partículas, formación de “película”, bloqueo de poros	
Factores relativos al régimen hidráulico	
Velocidad de flujo cruzado	
Presión a través de la membrana	
Flujo laminar o turbulento	

Múltiples investigaciones se han realizado para evaluar la utilización de la tecnología de membranas de ultrafiltración en la eliminación de todo tipo de materiales orgánicos disueltos como los ácidos húmicos y fúlvicos que despiertan el mayor interés por ser los principales precursores de los subproductos de la desinfección. Arnal *et. al.* (2002) usó una planta piloto de ultrafiltración para tratar agua con un alto grado de contaminación orgánica, midiendo la eficiencia en la mejora de las características físico-químicas como DQO, DBO₅, S.S. y microbiológicas. La membrana eliminó el 100% de los

microorganismos y presentó un rendimiento en la eliminación de S.S. y de DQO del 95% y 78% respectivamente, parámetros asociados con los precursores de los DBPs. Domany *et. al.* (2002) llevaron a cabo pruebas con un agua artificial y otra natural, utilizando cuatro diferentes tipos de membranas de ultrafiltración midiendo la turbidez, carbono orgánico total (COT) y carbono orgánico disuelto (COD) y obtuvieron una eficiencia de eliminación entre un 85 y 90 % en el agua preparada; mientras que en el agua natural fue relativamente menor entre un 50 y 60 %, resultados similares fueron obtenidos por Wong *et. al.*, (2007) Este fenómeno según los autores se debe a las diferencias en la composición y distribución de pesos moleculares de las sustancias que conformaban las muestras. Choi *et. al.*, (2005) usando membranas tubulares de polisulfona pudieron demostrar como el rendimiento de eliminación de la materia orgánica disuelta presente en una muestra de agua natural oscilaba entre un 49% y un 58%, mientras que la turbidez y los sólidos en suspensión fueron eliminados en un 100%. Siddiqui *et. al.*, (1999) concluyó que el rendimiento de la tecnología de ultrafiltración en la eliminación de la materia orgánica disuelta era muy bajo, y que nunca en sus experimentos superó el 35%, aunque Lowe y Hossain (2008) usando membranas planas de celulosa concluyeron que bajo ciertas condiciones especiales de caudal y tiempo de producción podía eliminar hasta un 90% de la materia orgánica natural disuelta en las muestras.

Los microorganismos en el agua son un gran problema tanto vivos como muertos: Vivos se multiplican exponencialmente y son causantes de un amplio grupo de enfermedades y muertos son un recurso potencial de materia orgánica que puede servir tanto para alimento como precursores de subproductos durante la desinfección (Madaeni, 1998). Teóricamente la eliminación de los indicadores de contaminación microbiológica deben ser completa por las membranas de ultrafiltración, afirmación que queda comprobada por multitud de estudios que han sido realizados con el objetivo de conocer el rendimiento de eliminación de bacterias, virus y en general de agentes de contaminación microbiológica del agua, encontrándose en la gran mayoría un porcentaje de eliminación del 100 % de microorganismos patógenos usando membranas de fibra hueca (Hagen, 1998), membranas planas (Arnal *et. al.*, 2004; Gómez *et. al.*, 2007) o membranas arrolladas en espiral (Rojas *et. al.*, 2008). Madeeni *et. al.* (1995) encontraron que por medio de membranas de microfiltración y ultrafiltración puestas en serie se eliminaba en un 100% cualquier microorganismo indicador de contaminación viral usando un agua artificial preparada con una suspensión de polivirus. Hagen, (1998) realizó un estudio con el objetivo de determinar

la seguridad y rendimiento de eliminación de *Cryptosporidioum*, *Giardia* y Coliformes fecales obteniendo resultados completamente satisfactorios, con una eliminación del 100 % en todos los grupos microbianos. Por lo tanto la ultrafiltración ha sido considerada por la comunidad científica en general como una técnica de desinfección física, dado que su eficacia es teórica y prácticamente independiente de los microorganismos encontrados en el agua de alimentación y de sus características y tamaños.

Otro factor importante en la eliminación de partículas en la ultrafiltración es el tipo de material del que está fabricada la membrana así como de la naturaleza de las partículas presentes en el agua tratada. Muchos investigadores han optado por utilizar “el peso molecular de corte” como un medida estándar para cuantificar la eliminación de partículas por la membrana, término que se refiere a la masa molecular de un macro soluto para el que la membrana tiene una capacidad de retención mayor del 90% (Cheremisinoff, 2002). Múltiples investigaciones se han realizado usando membranas de ultrafiltración con un amplio rango entre 3kDa-10kDa de peso molecular de corte y en general el rendimiento en la eliminación aumenta al disminuir el peso molecular (Lowe y Hossain 2008; Costa y Pinho, 2006; de la Rubia *et. al.*, 2007).

En otras investigaciones para un peso molecular estándar se ha concluido que la naturaleza de la molécula es el factor determinante, pues las moléculas rígidas son mas fácilmente retenibles por la membrana que las flexibles así tengan el mismo peso molecular. Thorsen (2004) demostró cómo membranas fabricadas a partir de compuestos polisulfonados tendían a adsorber más compuestos orgánicos, favoreciendo la retención de compuestos sobre la membrana más pequeños que su tamaño molecular de corte. Aunque Cho *et. al.* (2000) utilizando tres diferentes membranas de celulosa y polisulfona con diferentes pesos moleculares de corte no encontró ninguna diferencia significativa en la retención de sustancias entre los dos tipos de materiales de las membranas. Ahora bien, algunos estudios sin demasiado éxito se han realizado con la finalidad de comprobar la posible utilización de las membranas de ultrafiltración para la eliminación de los subproductos de la desinfección una vez generados en la línea de tratamiento de agua (Waniek *et. al.*, 2001). Bodzek *et. al.* (2002) llevaron a cabo una investigación haciendo uso de membranas de ultrafiltración para retener cloroformo del agua y concluyeron que no era posible su eliminación dado que el rendimiento nunca superó el 5%.

Ahora bien, el fenómeno más limitante responsable de la mayoría de las dificultades halladas en la generación de la tecnología de membrana para el tratamiento de agua es el ensuciamiento (fouling). Ya que los mecanismos de acción de la ultrafiltración no están ciertamente exentos de ser afectados o condicionados por este problema, el control del ensuciamiento, y por ende, la productividad de la membrana son temas suficientemente importantes a tener en cuenta. El ensuciamiento interfiere con la operación de filtrado reduciendo la carga de producción, alterando la selectividad de la membrana, aumentando los costos de operación, haciendo menos viable la utilización en tratamiento de agua (Cheremisinoff, 2002).

El término ensuciamiento comprende la totalidad de los fenómenos responsables de la disminución de caudal permeado en un cierto periodo de tiempo. Este fenómeno puede ser deseado o no deseado, reversible o irreversible y diferentes términos técnicos son utilizados para cada posibilidad. La reversibilidad de estos fenómenos es uno de los puntos críticos a resolver y sobre el cual han centrado sus objetivos múltiples investigaciones (Cornelissen *et. al.*, 2007; Vrouwenvelder *et. al.*, 2007; Dong *et. al.*, 2006)). Aún cuando la totalidad de los fenómenos conductores no están claramente entendidos hoy en día, la comprensión de estos mecanismos es suficiente para permitir la definición de los principales fenómenos fisicoquímicos responsables del ensuciamiento de una membrana.

Concentración de polarización: En términos estrictos, la polarización no es un fenómeno de ensuciamiento, es sólo la consecuencia de que el soluto esté siendo dirigido hacia la barrera física de la membrana que detiene estos solutos. Se refiere al fenómeno de carácter reversible que se genera cerca o sobre la membrana de formación de película. El termino “aglomeración” en sentido general, puede describir este fenómeno, refiriéndose a precipitados de origen coloidal que resultan de la atracción soluto-soluto que pueden formarse cerca de la membrana.

Formación de película: La acumulación de partículas sobre la superficie de la membrana lleva a la formación de una película que se puede considerar como una segunda membrana, cuya resistencia hidráulica se añade a la resistencia inicial de la membrana y eventualmente conduce a la reducción de caudal. Generalmente, este tipo de ensuciamiento es parcialmente reversible por medio de técnicas de lavado hidráulico. Sin embargo, si la concentración sobre la pared de la membrana no es muy grande, puede generarse un

fenómeno que en algunos casos ha resultado ser beneficioso para el proceso de filtración. El proceso de separación líquido-sólido que tiene lugar en la membrana por la acción de cribado, en algunas investigaciones se ve incrementada por la concentración de soluto que se va acumulando cerca o sobre la superficie de la membrana, consiguiendo así retener partículas con tamaños menores al tamaño medio de poro (Najafpour, 2007). El término “membrana dinámica” hace referencia a los depósitos de materiales que benefician el proceso de separación, debido a la reducción del peso molecular de corte para conseguir que un soluto de un tamaño mucho menor al poro de la membrana sea bien retenido.

Adsorción: La materia orgánica natural en las aguas puede conducir al ensuciamiento de la membrana, bien por adsorción superficial sobre las partículas que forman la película, o bien por la adsorción en la masa de la membrana (poros, subestructura). Este fenómeno es generado por la atracción electrostática (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno) entre los solutos y la membrana que causa un taponamiento externo “película” o interno “colmatación” de los poros reduciendo su diámetro natural, favoreciendo la pérdida de carga y el aumento en la presión transmembrana (PTM). Este tipo de ensuciamiento es difícil de invertir o es lentamente reversible porque requiere de la desorción de las moléculas orgánicas (Nig y Elimelech, 2004). En la Figura 5 se puede apreciar gráficamente los fenómenos anteriormente descritos.

El ensuciamiento en la membrana es afectado por las condiciones propias de operación tales como el caudal de diseño de la membrana, la temperatura y la velocidad del flujo cruzado durante la producción. Song (1998) llevó a cabo una investigación con membrana de ultrafiltración y microfiltración y concluyó que en ambas membranas la pérdida de carga era producto de dos distintas razones: el bloqueo de los poros de las membranas y la formación de una película por lo general biológica cerca o sobre la membrana ambas generadas por adsorción. Similares resultados han sido obtenidos por otros autores, donde la pérdida de carga está directamente relacionada con el caudal de producción e inversamente proporcional al peso molecular de corte de diseño de la membrana (Bowen *et. al.*, 1996, Field *et. al.*, 1995).

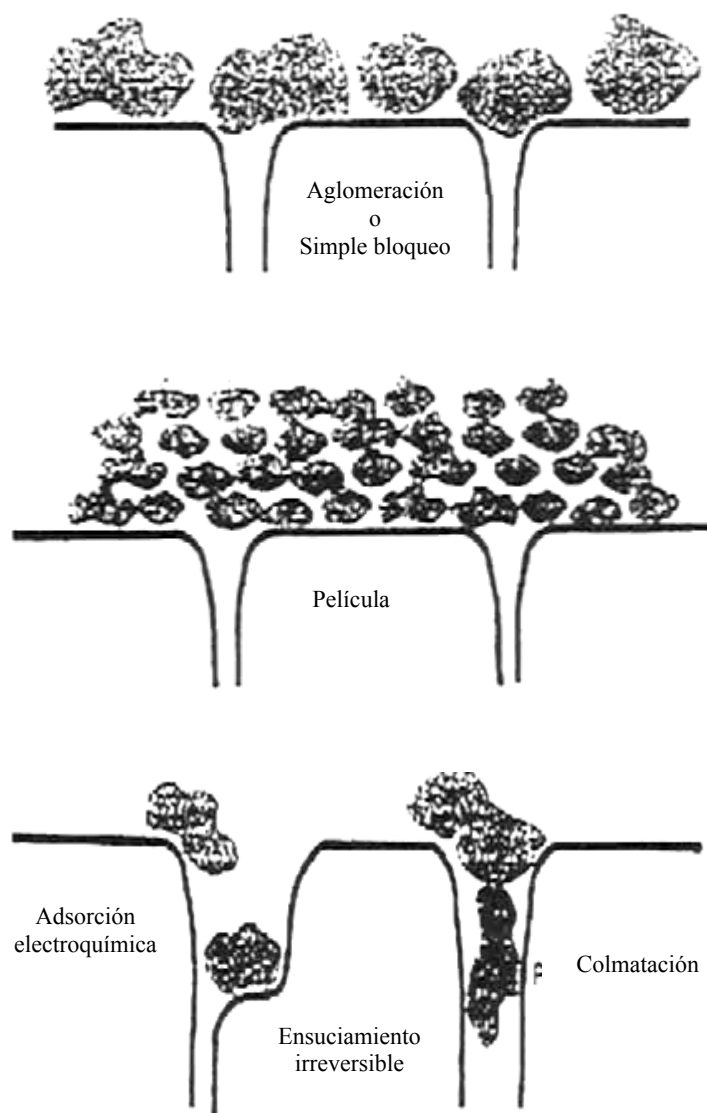


Figura 5. Tipos de ensuciamiento en el tratamiento de aguas por medio de membranas (Chereminoff, 2002).

Pero en general las investigación concuerdan que la causa principal del ensuciamiento de la membrana y de sus distintas variaciones son: las características del agua de alimentación, las condiciones ambientales (pH, temperatura, fuerza iónica) y las propiedades físico-químicas de la membrana (material, tamaño de poro, hidrofobicidad/hidrofilia y geometría) (Jucker y Clark, 1994; Cho *et. al.*, 2000). La fracción orgánica coloidal, incluidos polisacáridos, proteínas, aminoácidos y algunas sustancias húmicas son identificados por ser los principales responsables del ensuciamiento y pérdida de carga en la operación de ultrafiltración (Park *et. al.*, 2006). Las sustancias húmicas en general son las responsables del ensuciamiento de la membrana pero muchos autores

concuerdan en asegurar que son los ácidos húmicos los mayores responsables (Jucker y Clark, 1994). Jones y O'Melia (2000) estudiaron el efecto de adsorción de los ácidos húmicos sobre una membrana de celulosa de ultrafiltración y concluyeron que la velocidad de adsorción y por tanto el ensuciamiento disminuía conforme aumentaba el pH del agua y aumentaba conforme lo hacía el contenido de sales disueltas o fuerza iónica. Braghetta *et. al.*, (1997) obtuvieron resultados similares y además explicaron que este fenómeno se debía a que los ácidos húmicos son más solubles a pH elevados y a que los componentes ácidos de las sustancias húmicas tiene una densidad de carga negativa mayor a pH altos, de esta manera evitan la adsorción sobre la membrana por la repulsión electrostática de cargas iguales. Jermann *et. al.*, (2007) demostró cómo la formación de la “película” sobre la membrana por parte de los ácidos húmicos, se veía incrementada en presencia de iones de calcio, es decir de la dureza del agua. Sin embargo, otros estudios han revelado que los materiales hidrofílicos del agua, materiales orgánicos coloidales y disueltos no húmicos, podrían conseguir aun más el ensuciamiento de las membranas y en particular las de ultrafiltración y nanofiltración (Ye *et. al.*, 2005; Kimura *et. al.*, 2004).

En cuanto a las características de las membranas es obviamente más rápido el ensuciamiento cuanto más pequeño es el tamaño de poro o el peso molecular de corte de la membrana, como ha sido demostrado en múltiples investigaciones (Park *et. al.*, 2006; Park *et. al.*, 2006; Mozia *et. al.*, 2005). Aunque no es del todo concluyente y algunos autores discrepan en sus resultados, es de acuerdo mayoritario que las membranas con características hidrofóbicas tienden más al ensuciamiento que las de características hidrofílicas (Combe *et. al.*, 1999; Hong *et. al.*, 1997; Jucker y Clark, 1994). Las membranas de polímeros hidrofílicos (acrilonitrilo, derivados celulósicos etc) son menos sensibles al ensuciamiento, que las membranas hidrofóbicas (polisulfona, polipropileno etc). Esto es debido a que en el caso del segundo tipo de membranas, los enlaces químicos involucrados en el proceso de adsorción son de mayor energía y, por otra parte, más difíciles de romper (Anselme y Jacobs, 1998).

1.5.2.2. Pre-tratamientos aplicables a las membranas de ultrafiltración empleadas en potabilización.

Las distintas tecnologías de membrana, pero en particular las membranas de ultrafiltración, se emplean para eliminar sólidos en suspensión y macromoléculas disueltas en el agua como anteriormente se explicó. Aunque los estudios piloto se dirigen fundamentalmente a probar la adecuación de una corriente acuosa a la UF directa, la asociación entre uno o más procesos, ligados en la mayoría de los casos a los procesos de membranas, se está convirtiendo en una tendencia importante en el estudio del tratamiento de agua potable (des Eaux, 1998). Se ha demostrado que las membranas de ultrafiltración son muy eficientes en los casos donde el agua de entrada no está muy contaminada, pero cuando el agua posee contenidos elevados de material orgánico disuelto el proceso como único tratamiento es insuficiente en la eliminación de color, materia orgánica disuelta de bajo peso molecular y algunos químicos orgánicos, para garantizar la calidad de agua requerida (Laine *et. al.*, 2000; Mozia *et. al.*, 2005). Más aun, el proceso de ensuciamiento es acelerado por la materia orgánica disuelta disminuyendo la permeabilidad e incrementando la pérdida de carga (Cho *et. al.*, 1998). Dado el hecho de que las regulaciones cada vez se hacen más exigentes como anteriormente se mencionó, los procesos para el tratamiento deben tender siempre hacia el mejoramiento continuo. Es por esto que el combinar tratamientos convencionales (absorción, coagulación, oxidación, carbón activo particulado) a la tecnología de membrana y en particular a la ultrafiltración mejora considerablemente las condiciones de trabajo para la membrana, traduciéndose en una mejor calidad del efluente obtenido, incrementando el tiempo de producción de la membrana, aumentando el promedio de vida media de la membrana, entre otras ventajas (Laine *et. al.*, 2000).

El uso y adición de carbón activo particulado al agua dentro de una línea de tratamiento de agua potable con membranas de ultrafiltración, ha sido estudiado por muchos investigadores y en algunos casos se ha demostrado cómo reduce el ensuciamiento de las membranas previniendo la adsorción de compuestos orgánicos sobre y dentro de la membrana (Campos *et. al.*, 1998) y mejora considerablemente el contenido de materia orgánica natural eliminada por la membrana (Mavrov *et. al.*, 1998; Pianta *et. al.*, 1998). Este mejoramiento del flujo de permeado reduce la frecuencia de las limpiezas químicas de la membrana y prolonga la vida útil de la misma. Sin embargo, Lin *et. al.*, (1999) encontraron que la combinación de la adsorción-ultrafiltración (carbón activo

particulado/UF), hacía disminuir considerablemente el flujo de permeado del sistemas. Mozia *et. al.* (2005) realizaron un estudio probando tres diferentes membranas poliméricas de UF en un proceso combinado con carbón activo particulado y concluyeron que las membranas de polisulfona (PSF) y acetato de celulosa (CA) eran mucho más susceptibles de ensuciamiento que la tercera membrana de poliacrilonitrilo donde ningún efecto fue detectado, aunque apreciaron también cómo la materia orgánica disuelta de bajo peso molecular era retenida más eficientemente por la membrana. Dedujo que este efecto se debía al carácter hidrofóbico de las dos primeras en comparación con el carácter hidrofílico de la tercera. Similares resultados fueron obtenidos por Tomaszewska y Mozia (2002) quienes encontraron que la aplicación de un sistema PAC/UF era muy efectivo en la eliminación de sustancias orgánicas de bajo y alto peso molecular, siendo eliminados los ácidos húmicos en un 90% y en un 100% compuestos fenólicos. El proceso de filtración sin la adición de carbón activo particulado evidenció la debilidad de la tecnología al eliminar sólo en un 40% en contenido de ácidos húmicos y permitiendo el paso de los compuestos fenólicos en su totalidad. Sheng-ji *et. al.* (2007) usando una membrana de fibra hueca de polivinilcloruro también comprobaron la mejora del proceso usando carbón activo particulado como pre-tratamiento de la ultrafiltración.

Se ha expuesto hasta el momento cómo las tecnologías de membranas son un técnica de tratamiento de agua muy atractiva y ventajosa en comparación con los sistemas convencionales de tratamiento. Aunque la ultrafiltración, en particular, ha sido usada y aceptada por más de una década como una operación de tratamiento de agua potable muy importante y eficaz, todavía muestra ciertas deficiencias para garantizar la calidad exigida por la actual legislación y en muchas ocasiones haciéndola económicamente inviable, dados los problemas del ensuciamiento y sus consecuencias (Vigneswaran *et. al.*, 2004). El uso en conjunto de la coagulación –floculación y de la tecnología de membranas está convirtiéndose en una atractiva línea de investigación en tratamiento de agua potable con el objetivo de disminuir tanto el ensuciamiento de la membrana, como la pérdida de carga y mejorar la calidad del permeado en aguas de calidad intermedia o baja (Sakol y Konieczny, 2004).

La coagulación es el proceso químico en el cual la adición, por lo general, de una sal metálica al agua, genera una desestabilización de la carga de las partículas coloidales presentes, con el fin de eliminar el balance natural entre las fuerzas de atracción y repulsión;

mientras que la floculación es el proceso físico de aglomeración de estas partículas desestabilizadas (muy pequeñas para ser sedimentadas por gravedad y eliminadas por la filtración a través de membranas) para poder eliminarlas con éxito durante tratamientos posteriores. La floculación usualmente ocurre por una agitación mecánica, la cual genera un movimiento lento del agua que promueve el contacto y las colisiones de las partículas coloidales desestabilizadas para generar otras de mayor tamaño llamadas floculos. La floculación es producida fundamentalmente por dos mecanismos: a) floculación pericínética, que resulta de las colisiones al azar de las partículas como consecuencia del movimiento térmico de las moléculas del fluido, común en materiales de menos de $1\mu\text{m}$ y b) floculación orto-cinética, que es inducida por el gradiente de velocidad del fluido; Es así como la generación de fluctuaciones de la velocidad del agua favorece el contacto y por ende la agregación de las partículas (Corbitt, 1998).

Bajo ciertas condiciones, el pre-tratamiento por coagulación puede mejorar la calidad del permeado producido, aumentar el flujo de filtración de la membrana, así como puede reducir la frecuencia de procedimientos de limpieza hidrodinámica o química empleados para mantener dicho flujo. El pre-tratamiento por coagulación-floculación puede mejorar el flujo de filtración al: 1) reducir la penetración de incrustantes en los poros de la membrana, 2) acondicionar la capa de materiales depositados en los poros de la membrana y 3) mejorar las características del transporte de partículas (Figura 6).

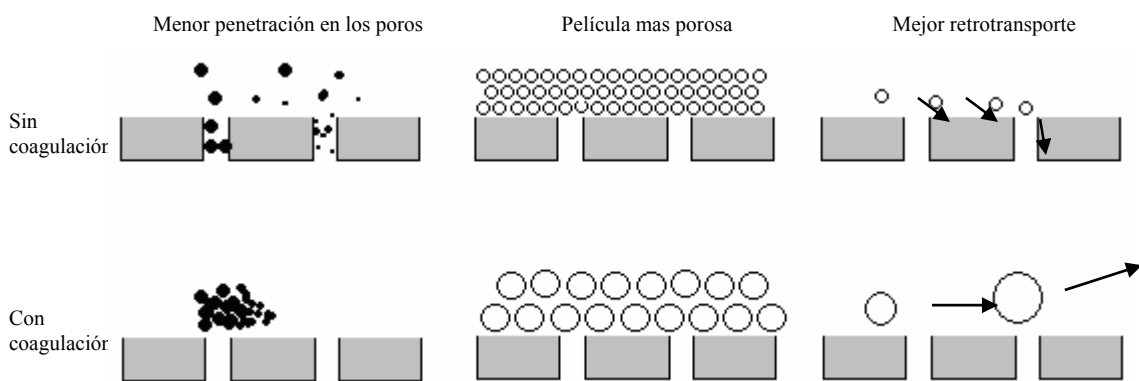


Figura 6. Posibles mecanismos por los que el pre-tratamiento por coagulación-floculación puede mejorar el flujo de filtración a través de la membrana. (Wiesner y Laine, 1998).

Multitud de investigaciones han sido realizadas durante los últimos años con el fin de comprobar cómo el uso de la coagulación-floculación como pretratamiento a la tecnología de filtración por membranas favorecía las condiciones de funcionamiento y operación, así como aumentaba el rendimiento en eliminación de contaminantes mejorando la calidad del agua tratada. Chen *et. al.* (2007) y Dong *et. al.* (2006) realizaron un estudio usando membranas de ultrafiltración con y sin coagulación-floculación como pretratamiento. Obtuvieron resultados similares concluyendo que, el uso de la coagulación-floculación mejoraba en el rendimiento de eliminación de la materia orgánica disuelta y en particular de la fracción neutral hidrofílica en el agua. También evidenciaron como el número de limpiezas químicas e hidrodinámicas necesarias para mantener un caudal constante de trabajo, disminuía al utilizar la coagulación. Aunque Carroll *et. al.* (2000) observaron que estos materiales disueltos que anteriormente eran pobremente eliminados, tras la coagulación podían ser eliminados con facilidad pero eran los responsables del ensuciamiento de la membrana. Otros estudios también han concluido que el ensuciamiento por adsorción y colmatación interna de los poros de la membrana disminuye con el uso de la coagulación, pero aumenta la acumulación de material coloidal eliminado por la membrana misma creándose una película más ancha aunque más porosa sobre la cara externa (Judd y Hillis, 2001; Maartens *et. al.*, 1999). Xia *et. al.* (2007) realizaron ensayos en una línea de tratamiento coagulación/ultrafiltración determinando la eficiencia de eliminación de la materia orgánica disuelta como COT y pudo comprobar como la eliminación de estos materiales mejoraba con la adición de coagulante desde un 8.5% hasta un 47.5% al mismo tiempo que mejoraba claramente las condiciones de operación de la membrana tales como la pérdida de carga, reducía el número de limpiezas requeridas y aumenta el tiempo de vida de la membrana.

Wang *et. al.* (2006) hicieron análisis experimentales para evaluar la eliminación de ácidos húmicos y el ensuciamiento de una membrana de fibra hueca de poliacrilonitrilo de ultrafiltración. Los resultados mostraron un incremento en la eliminación de COT desde un 40% hasta un 78% con y sin coagulación respectivamente como pre-tratamiento, así como una mejora significativa en la eliminación de sustancias húmicas de tamaños menores a los 6000 Da en particular. En algunos estudios en particular como el realizado por Vigneswaran *et. al.*, (2004) se utilizaron una línea de tratamiento coagulación-PAC-ultrafiltración para el tratamiento de aguas para el consumo humano y obtuvieron rendimientos de eliminación de COT de 43.6% para la ultrafiltración, del 70% junto con la coagulación y del 91% con la

línea completa de tratamiento propuesto y además concluyeron que prácticamente con este tratamiento no hubo pérdida de carga evitándose el ensuciamiento y colmatación interna de los poros de la membrana.

Dado que esta tecnología está apoyada tan solo en una metodología física, las condiciones de producción deben ajustarse lo mejor posible a fin de conseguir que el funcionamiento se acerque al modelo ideal. Por tanto, la correcta ingeniería de la instalación es un requisito fundamental, dado que, en caso de no estar correctamente diseñada puede dar lugar a un funcionamiento deficiente y lejano del propósito que se desea obtener. Teniendo en cuenta la idea anterior, se debe tener presente que, la materia prima del proceso es el agua, por lo que un conocimiento exhaustivo de sus características debe ser el punto de partida de toda operación que lleve consigo la utilización de membranas y de esta manera lograr optimizar el tratamiento en todas sus dimensiones tanto de operación como de funcionamiento y rendimiento de eliminación.

II. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Tras la publicación de la directiva 98/83 y su transposición a la reglamentación Española mediante el Real Decreto 140/03 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, surge la necesidad de adaptar las instalaciones de potabilización para evitar la presencia de subproductos de la desinfección en el agua tratada sin comprometer la eficacia en la desinfección. Una de las vías para cumplir con los requisitos marcados en la normativa es sustituir los procesos de desinfección mediante cloración, por otros igualmente eficaces en la eliminación de microorganismos patógenos, pero sin la problemática de la generación de subproductos de la desinfección.

Una de las tecnologías más prometedoras es el empleo de membranas de ultrafiltración, las cuales realizan una desinfección física al actuar como barrera al paso de microorganismos, sin problemas como las resistencias o las necesidad de variar dosis de desinfectante. Esta ventaja se acompaña de una elevada capacidad para corregir en el agua características como el color o la turbidez, lo cual permite simplificar considerablemente las instalaciones de potabilización de aguas.

Estas características permitirían realizar un tratamiento integral de las aguas destinadas a consumo humano, reemplazando a otros tratamientos como la desinfección química, la decantación y la filtración en medio granular. Debido a esto se modificaría considerablemente la fisonomía de las potabilizadoras, donde la tecnología de membrana sería el centro de la instalación, debiéndose acompañar del proceso final de post-cloración para garantizar la desinfección del agua a lo largo de toda la red de distribución.

Teniendo esto en cuenta, es necesario conocer el comportamiento de este sistema frente a los principales contaminantes presentes en las aguas superficiales que se destinan a la producción de aguas de consumo humano, en especial frente a determinados compuestos orgánicos que pueden actuar como precursores de la generación de subproductos en la fase de postcloración o bien afectar a determinadas características del agua, especialmente del tipo organoléptico. Igualmente se hace necesario valorar las ventajas que pueden tener sobre

la eficacia de la tecnología de membrana la aplicación de pretratamientos como la coagulación-floculación, con el objetivo de obtener agua de la mejor calidad posible.

Son muchas las ventajas que ofrecería la aplicación de estas tecnologías en potabilización de aguas, pero también es necesario profundizar en muchos aspectos que nos permitirían definir un nuevo sistema de tratamiento de aguas destinadas a consumo humano, mejorando de este modo las instalaciones actuales.

Es por ello que nuestro objetivo principal es aplicar el proceso de ultrafiltración dentro de los tratamientos de aguas destinadas al consumo humano, valorando la eficacia del sistema y la necesidad de operaciones complementarias que nos llevarían a un nuevo tipo de instalación. Con ello podemos definir nuestro objetivo principal como la **aplicación de la tecnología de ultrafiltración para la obtención de aguas de consumo humano**. Este objetivo nos lleva a plantearnos el presente trabajo de investigación cuyo título es *“Potabilización de aguas superficiales mediante el proceso de ultrafiltración con membranas arrolladas en espiral”*.

Para la consecución del objetivo principal se plantean una serie de objetivos específicos a conseguir mediante la realización del trabajo de investigación. Estos objetivos son:

- a) Analizar la influencia de la calidad del influente a tratar en la eficacia del proceso de ultrafiltración como único tratamiento para la obtención de aguas de consumo humano, a partir de aguas superficiales.
- b) Aplicar coagulación y floculación hidráulica como pretratamiento a la membrana de ultrafiltración, en el proceso de obtención de agua de consumo humano a partir de agua superficial. Valorar las ventajas y desventajas sobre el proceso.
- c) Valorar la capacidad de retención de sustancias húmicas mediante la membrana de ultrafiltración, con o sin coagulación-floculación hidráulica y su influencia en la generación de trihalometanos en el proceso de post-cloración.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Como se ha expuesto anteriormente la tecnología de ultrafiltración se está convirtiendo en una operación interesante para la potabilización de aguas para el consumo humano. Aplicando una diferencia de presión a través de la membrana se produce el transporte del agua a través de ella, mientras que las partículas en el agua de entrada son rechazadas por la membrana en función del tamaño de poro y de otros factores. Una práctica que recientemente viene generando interés es la unión de varias operaciones unidas en serie con la tecnología de membrana como un tratamiento híbrido, con el objetivo de mejorar el rendimiento tanto en el funcionamiento de la membrana, como en la calidad del permeado producido. Es por este motivo que a continuación se describirá la instalación experimental, las fases de trabajo y las metodologías seguidas, como una propuesta innovadora para el tratamiento integral de aguas para el consumo humano.

3.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El montaje de la planta experimental se realizó en la estación de tratamiento de Aguas Potables (ETAP) de EMASAGRA, situada en Lancha de Cenes (Granada) que suministra agua a la ciudad de Granada y a algunos municipios del área metropolitana.

Para el montaje de la planta experimental se escogió un edificio cerrado, dotado de todos los elementos necesarios, tales como saneamiento, fluido eléctrico, toma de agua y aire para servicios auxiliares. Salvo la bomba de impulsión, el resto de elementos de la instalación se han ubicado en el edificio cerrado. La toma de agua se realizó desde el canal de conducción de entrada de agua proveniente del pantano de Canales, agua que abastece a la propia ETAP. La conducción se diseñó utilizando una tubería de 1" enterrada, aprovechando las instalaciones de la ETAP.

Para facilidad en el manejo de los diferentes equipos de los que consta la instalación experimental, así como de las recogidas de agua, la planta de ultrafiltración, con todos sus elementos auxiliares se ubicó sobre una estructura metálica, colocando en la zona central la planta, bombes y depósito de efluente. Bajo la planta se ubicó el depósito de rechazos de limpieza química, depósitos para el coagulante y otro tipo de compuestos utilizados durante

la investigación, la zona de acopio de reactivos, quedando éstos a pie de edificio, para facilitar los trabajos. La Figura 7 muestra imagen de la planta instalada.



Figura 7. Aspecto de la instalación experimental.

La instalación se compuso de diferentes elementos en función de los objetivos del proyecto y de los resultados alcanzados en las fases anteriores de la investigación. El conjunto de elementos de los que consta la instalación experimental, como se muestra en la Figura 9, fueron:

- Impulsión de agua.
- Pre-filtrado de protección.
- Coagulación.
- Sistema de ensuciamiento.
- Cámara de floculación.
- Planta de ultrafiltración.

3.1.1. Impulsión de agua

Para el transporte del agua hasta la instalación fue preciso salvar una distancia recta de 150 m, ubicándose la planta a 6 m bajo la cota de toma de agua. Para ello se utilizó una tubería de impulsión de 25 mm de diámetro para una longitud total aproximada de 180 m de recorrido. La impulsión se equiparó con una bomba con capacidad para 1 m³/h a 30 m.c.a., según las siguientes consideraciones:

Pérdida de carga en tubería (m)	entre 3.82 y 4.12 según material.
Pérdida de carga en filtro de seguridad (m)	0.5
Pérdida de carga en inyector (m)	20
Diferencia de cota (m)	-6
Margen de seguridad (m)	11
Total (m)	35.5

3.1.2. Prefiltrado de protección

Para ello se instalaron dos filtros de anillas de 100 µm de diámetro en la línea de conducción, los cuales cumplen la función de eliminar las partículas de mayor tamaño como gravas y arenas y así proteger la membrana de posibles daños y roturas por abrasión. Se instalaron en paralelo con el objetivo de que el flujo de agua nunca fuese interrumpido, así siempre estuvo trabajando uno mientras que el otro estaba siendo objeto de mantenimiento o reparación.

3.1.3. Coagulación

Para la adición de coagulante se utilizó una mezcla rápida mediante un mezclador estático ubicado en la conducción (Figura 8), dotado de puerto para inyección de reactivo. Dado el carácter opcional de este tratamiento, dicho mezclador contó con un “by pass” mediante llaves de corte. Las características del mezclador son las siguientes:

- Conexión en línea 1”
- Conexión puerto de reactivo ½ “

Longitud de mezcla 12''

Rango de aplicación 1 – 3.5 m³/h

Pérdida de carga 0.75 – 6.7 p.s.i.

Como reactivo coagulante se utilizó cloruro férrico (FeCl₃), dosificándose desde un depósito comercial de dimensión útil (Ø 480 mm, h 637 + 233 mm) y con una capacidad de almacenamiento de 115 l. El depósito cuenta con un agitador de hélice para preparación y mantenimiento del reactivo en la concentración deseada. Las características del agitador son:

Potencia motor	0.18 Kw
Diámetros de hélice	128 mm.
Velocidad	750 rpm.
Caudal de hélice	36 m ³ /h
Material	acero inoxidable 316

La dosificación del reactivo coagulante se realiza mediante bomba dosificadora tipo pistón regulable con capacidad para aportar 2.3 l/h.



Figura 8. Mezclador estático.

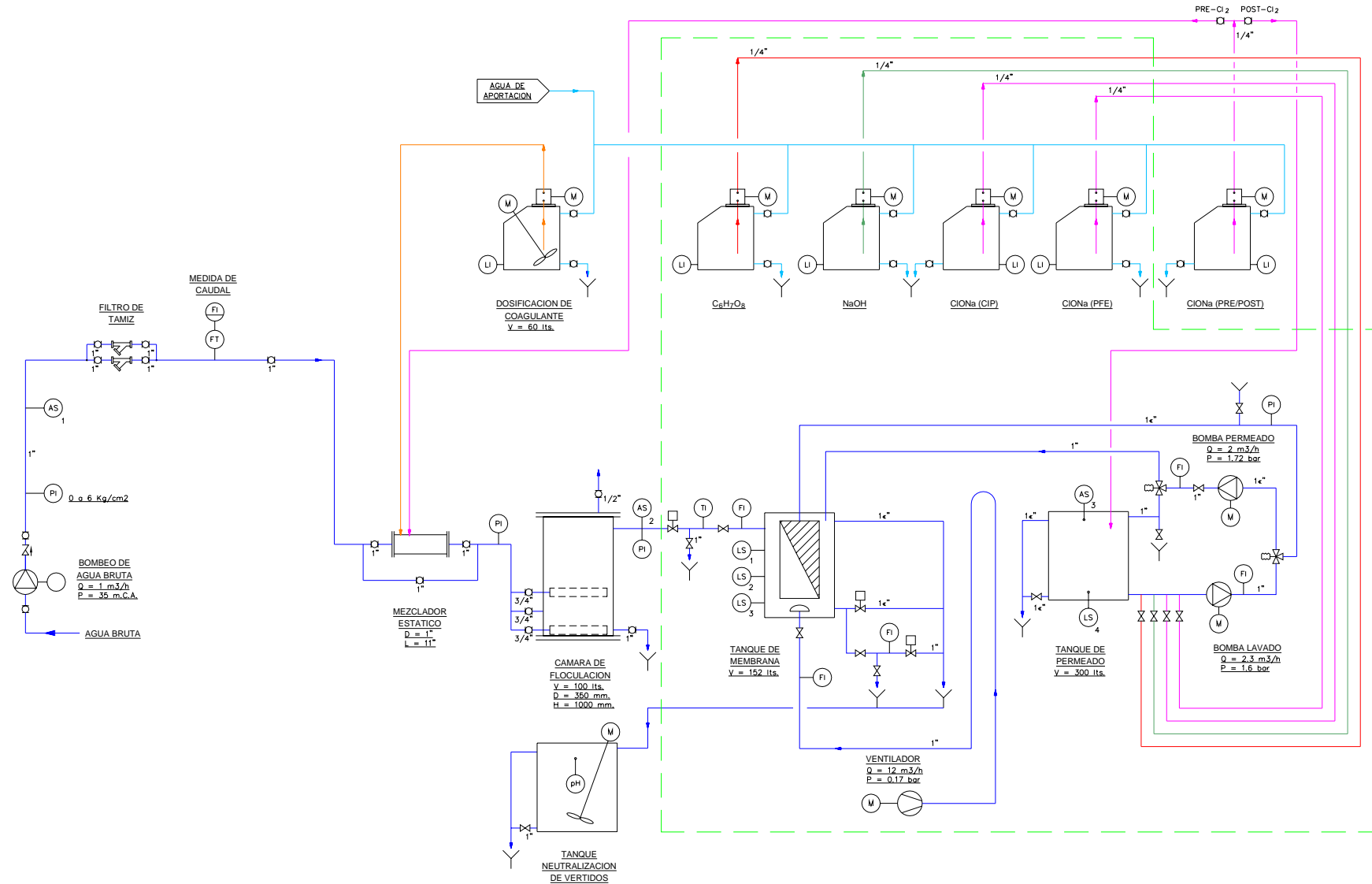


Figura 9. Diagrama de flujo instalación experimental.

3.1.4. Sistema de ensuciamiento.

El sistema de ensuciamiento está basado en la idea de inyectar de forma artificial cierto tipo de compuestos (ácidos húmicos o agua residual) dependiendo de los requerimientos y los objetivos de la investigación, razón por la cual y considerando una autonomía de trabajo adecuada, se optó por un depósito comercial de capacidad útil (\varnothing 480 mm, h 637 + 233 mm) de un volumen de 115 l. Dicho depósito cuenta con un agitador de hélice para preparación y mantenimiento de los compuestos en la concentración deseada. Las características del agitador son:

Potencia motor	0.18 Kw
Diámetros de hélice	128 mm.
Velocidad	750 rpm.
Caudal de hélice	36 m ³ /h
Material	acero inoxidable 316

La dosificación de dichos compuestos se realizó mediante bomba dosificadora con capacidad para aportar 2,2 l/h y la entrada del compuesto fue instalada directamente sobre la línea de conducción antes de la inyección del reactivo coagulante para garantizar la total homogenización en el influente.

3.1.5. Floculación

El proceso de floculación se realizó mediante floculación hidráulica, empleando para ello una cámara con un tiempo de retención hidráulica de 5.8 minutos (

Figura 10), precisándose un depósito de 96 l de capacidad. Para su construcción se empleó PVC PN10 de 400 mm \varnothing con una altura efectiva de 766 mm y total de 800 mm y

diseñado para soportar un presión de 4 bar. El depósito es cerrado y cuenta con mirillas para visualización interior y venteo de $\frac{1}{2}$ " en la parte superior tal como se refleja en la Figura 11.



Figura 10. Floculador hidráulico.

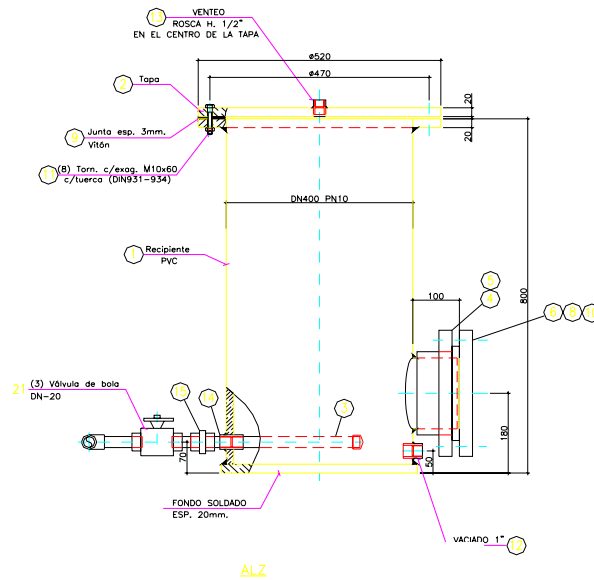


Figura 11. Diseño de la cámara para floculación hidráulica.

Sobre la tubería de entrada y de salida a la cámara de floculación, se colocó un medidor de presión diferencial para el control en el manejo del sistema de disipación de energía para conseguir la floculación hidráulica. La entrada de agua al depósito de floculación se realizó mediante tubería perforada (DN 20) para disipación de la energía. Se diseñó el sistema por medio de una entrada dividida en tres ramales de distribución de diámetro $\frac{3}{4}$ " , perforados cada uno con 12 orificios de un diámetro de 3mm, con una separación entre sí de 133 mm y con las paredes de 67 mm y con una longitud de 250 mm por ramal. El flujo en cada ramal está controlado por una válvula de bola de activación manual para la disipación de la energía y de esta manera conseguir la agregación de las partículas, lográndose un gradiente de velocidad máximo de 41 s^{-1} .

3.1.6. Sistema de Ultrafiltración

3.1.6.1. Descripción de la planta piloto de ultrafiltración

Para el proceso de ultrafiltración se ha utilizado la tecnología de la compañía TRISEP, quienes han desarrollado una nueva membrana de filtración, contralavable y aireada de forma permanente, a la que se le han unido, para una completa operación y autonomía, todos los elementos mecánicos e hidráulicos necesarios. Las características de la planta de ultrafiltración se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Principales características planta de ultrafiltración.

Planta UF	Características
Modelo planta de ultrafiltración	M100
% recuperación	90
Caudal permeado (m³/h)	0.9
Caudal de rechazo (m³/h)	0.1
Tanque de la membrana	
▪ Volumen (l)	150
▪ Rebose	1
▪ N° niveles	3
Membrana	
▪ Marca	SpiraSep 900
▪ Tamaño de poro (µm)	0.05
▪ Material	Polietersulfona
▪ N° membranas	1
▪ Disco de aireación (Burbuja gruesa)	1
▪ Rotámetro de aireación	1
▪ Válvula de ajuste de caudal de aire	1
Tanque de permeado	
▪ Volumen (l)	200
Bomba de permeado	Centrífuga, autocebante
▪ Capacidad (m ³ /l)	2
▪ Presión de aspiración (bar)	0.7
▪ Presión descarga (bar)	1.03
Bomba de lavado	Centrífuga, autocebante
▪ Capacidad (m ³ /l)	2
▪ Presión descarga (bar)	0.7
Ventilador	
▪ Caudal (m ³ /l)	12
▪ Presión descarga (bar)	0.17

La planta piloto M100 de diseño TRISEP está dotada de todos los elementos necesarios para el funcionamiento y filtración para el tratamiento de agua para consumo humano, contando con una unidad central de permeado, depósitos de almacenamiento para la membrana y el permeado, sistema de distribución de aire, bomba de permeado, bomba de contralavado, soplante y un sistema de adición de reactivos químicos dotado de todos los elementos indispensables para su correcto funcionamiento y dosificación y un panel táctil

de control (PLC) para el manejo y control de todas las funciones de la planta (Figura 12). A continuación se amplían con más detalle las características de dichos elementos.



Figura 12. Planta piloto de ultrafiltración con tecnología Trisep.

1. Sistema de válvulas: La planta está equipada con un sistema de válvulas neumáticas de bola en PVC de diferentes diámetros entre 40 mm y 25 mm, para cuyo accionamiento se ha dotado la instalación de un compresor de aire para un aporte mínimo de 200 NI/h a una presión de 6 bar. Dicho equipo está dotado de un sistema desecador frigorífico para evitar acumulación de agua en las válvulas. El funcionamiento de dichas válvulas puede ser de forma automática en cada operación o de forma manual, siendo controladas desde el Panel de control (PLC).
2. Depósito de la membrana: Construido en una estructura cilíndrica de una mezcla de polímeros resistentes a la corrosión como el polipropileno y polietileno. Sus

dimensiones son 1524 mm de altura por 355 mm de diámetro y un volumen de 0,15 m³. Estaba equipado con un rebose en la parte alta y tres indicadores de nivel L1 (bajo), L2 (intermedio) y L3 (alto).

3. Membrana de ultrafiltración: La membrana fue del tipo sumergida a presión negativa modelo SpiraSep900 de ultrafiltración, diseñada por TRISEP. La membrana era del tipo asimétrica y arrollada en espiral (Figura 13), fabricada en polietersulfona, con un tamaño medio de poro de 0,05 μm y un peso molecular de corte de 500 kDa. Sus dimensiones eran 1092 mm de altura y un diámetro de 238 mm en su forma arrollada, con una superficie específica activa de 16,6 m² y un flujo neto de 52 lm²h recomendado por el fabricante. Posee una excelente estabilidad física y química a pH entre 2 y 11, a una presión de vacío de entre -0,07 y -0,7 bar y a una temperatura de entre 2 y 45°C.
4. Deposito de permeado: El permeado de la planta fue almacenado en un tanque cerrado y a presión atmosférica, empleando esta agua para los contralavados de la membrana, y los procesos de limpiezas químicas. La capacidad de almacenamiento era de 300 l, con una línea de rebose en su parte más alta y una línea de desagüe dotada de los elementos necesarios para su funcionamiento, con un indicador de nivel L4 en la parte baja del mismo.



Figura 13. Membrana de ultrafiltración arrollada en espiral SpiraSep 900.

5. Bomba de permeado: Aportaba la presión negativa necesaria para hacer pasar el agua a través de la membrana. Consistió en una bomba centrífuga autocebante con capacidad para generar una presión de vacío de 0,7 bar, una capacidad de flujo de 2,0 m³/h. y una presión de descarga de 1.03 bar. El flujo de permeado fue

- determinado de forma manual por medio de una válvula de control y un medidor de caudal con un rango de 0,3 a 2 m³/h instalados en la línea de aguas. El funcionamiento de la bomba fue automático, controlándose también de forma manual directamente desde el PLC.
6. Bomba de contralavado: Bomba del tipo centrífuga autocebante que generaba una presión de vacío de 0,7 bar y una capacidad de flujo de 2,3 m³/h y una presión de descarga de 0,7 bar. El flujo fue controlado manualmente por medio del PLC al igual que la operación y contó con un medidor de caudal con un rango de 0,3 a 2 m³/h.
 7. Bomba soplante: Aportaba una continua aireación cuyo caudal fue regulable y controlado de forma manual por medio de una válvula manual y un rotámetro con un rango de 0,3 a 2 m³/h instalados en la línea de conducción de aire hacia el depósito de la membrana. La operación de la soplante fue controlada directamente desde el PLC. Generó una presión de aire de 1,18 bar absoluto y una capacidad de flujo de 12 m³/h.
 8. Sistema de difusión de aire: Se dispuso un difusor de burbuja gruesa ligado al tubo de aireación en la parte más baja de la membrana. El tubo de aireación estaba dotado de una válvula manual y de un rotámetro para el apropiado control del caudal.
 9. Sistema de control electrónico: El sistema estuvo controlado por un controlador lógico programable (PLC), con una pantalla plana táctil (LCD) modelo Allen Bradley SLC/05 Siemens.
 10. Sistema de dosificación química: Dado que para el funcionamiento de la instalación se precisaba realizar diferentes limpiezas químicas, la instalación se equipó con un total de 4 depósitos de reactivos, fabricados en polipropileno y con conexiones de PVC, de una capacidad de almacenamiento de 100 l, con su correspondiente bomba dosificadora tipo pistón con una capacidad de flujo de 2 l/h, todos de iguales características. Todos los depósitos contaron con toma de agua para preparación, así como de desagüe a drenaje y la velocidad de flujo de la dosificación fue determinada de forma manual.
 11. Otra instrumentación: La instalación fue dotada de un indicador de presión transmembrana con un rango de medida de -1 a 1 bar. y un indicador de la temperatura del agua con un rango de medida de 0 a 60°C, los cuales estaban en

funcionamiento continuo. Se dispusieron dos grifos manuales para la toma de muestra del agua de entrada y del permeado de la planta.

Para la neutralización de las descargas correspondientes a las limpiezas químicas se contó con un depósito en fibra de vidrio de 1 m³ de capacidad, con un tiempo máximo de almacenaje de dos días.

3.2. FASES EXPERIMENTALES

La planta de ultrafiltración se alimentó de agua procedente del pantano de Canales, el cual suministra el agua a la estación de tratamiento de agua potable de EMASAGRA. Según la fase del estudio, el agua se trató manteniendo sus características iniciales o bien se le aportó contaminante.

En la Tabla 10 se muestran las fases y el tiempo de duración en las que se dividió la investigación; todas y cada una de ellas fueron realizadas utilizando la planta piloto de ultrafiltración con tecnología TriSep, con o sin el proceso de coagulación y floculación hidráulica.

Tabla 10. Fases y duración de la investigación.

Fases de la investigación	Tratamiento
Fase I	Ultrafiltración.
Fase II	Ultrafiltración + Coagulación-floculación hidráulica.
Fase III	Valoración de la formación de subproductos de la cloración.

Durante la fase I se trabajó con el sistema de membrana de ultrafiltración como único tratamiento de potabilización. Se evaluó el funcionamiento y rendimiento de la membrana de ultrafiltración, en cuanto a la calidad microbiológica y físico-química del agua tratada, sin la adición de ningún tipo de compuesto al agua. Durante esta fase se ensayaron diferentes condiciones de funcionamiento.

- Producción de 30 minutos con contralavados de 2 minutos adicionando solución de cloro (10 mg Cl₂ /l). Limpieza con cloro diaria adicionando solución de cloro (100 mg Cl₂/l) y limpieza ácida semanal adicionando ácido cítrico (10 % p/v)

hasta pH 5.5. Según las indicaciones del fabricante, se estableció el caudal de trabajo de la bomba de producción de la membrana en 700 l/h. La duración de este proceso fue de un mes.

- Producción de 60 minutos con contralavados de 2 minutos sin adición de cloro. Limpieza con cloro diaria adicionando solución de cloro (100 mg Cl_2/l) y limpieza ácida semanal adicionando ácido cítrico (10 % p/v) hasta pH 5.5. Se estableció, y se mantuvo desde este punto de la fase I hasta el final de la fase III de la investigación, un caudal de producción de 900 l/h.
- Producción de 60 minutos con contralavados de 2 minutos sin adición de cloro. Limpieza con cloro dos veces al día adicionando solución de cloro (100 mg Cl_2/l) y limpieza ácida semanal adicionando ácido cítrico (10 % p/v) hasta pH 5.5. La duración de este proceso fue de un mes y medio.

La fase II corresponde al periodo de investigación en el cual el sistema de membrana de ultrafiltración utilizó como pre-tratamiento los procesos de coagulación y floculación hidráulica. En esta fase se trabajó con una producción de 60 minutos con contralavados de 2 minutos sin adición de cloro durante las tres primeras variaciones de presión diferencial y con un período de producción indefinido con contralavados cada 6 minutos, de 15 segundos de duración cada uno, durante las dos últimas variaciones de presión diferencial definidas. La limpieza se hizo con cloro dos veces al día adicionando 100 mg Cl_2/l y limpieza ácida diaria adicionando ácido cítrico (10 % p/v) hasta pH 5.5. Siguiendo las sugerencias de la casa TriSep se eligió como reactivo el tricloruro de hierro (FeCl_3). Previo a la puesta en funcionamiento del tratamiento en conjunto se procedió a la realización de varios ensayos Jar Test para conocer la dosificación necesaria del reactivo coagulante, estableciéndose una dosis óptima de 4 mg/l de tricloruro de hierro (FeCl_3). En estas condiciones se consideran las siguientes variantes:

- Presión diferencial en el floculador de 0.15 mbar (todas las válvulas abiertas).
- Presión diferencial en el floculador de 6.5 mbar (regulando la difusión de energía por medio de las tres válvulas).
- Presión diferencial en el floculador de 20 mbar (regulando la difusión de energía por medio de las tres válvulas).

- Presión diferencial en el floculador de 70 mbar (regulando la difusión de energía por medio de las tres válvulas).
- Presión diferencial en el floculador de 100 mbar (regulando la difusión de energía por medio de las tres válvulas).

Durante el proceso coagulación-floculación y ultrafiltración, se han realizado diferentes limpiezas CIP dado el excesivo ensuciamiento que mostró la membrana, produciendo varios inconvenientes como se expondrán en apartados posteriores. Estas limpiezas han consistido en:

- Limpieza alcalina adicionando solución de cloro (100 mg Cl_2/l) y de NaOH (10 % p/v) hasta pH 12.5. Los tiempos de aplicación han sido variables hasta conseguir recuperar la presión transmembrana.
- Limpieza ácida con ácido cítrico (10 % p/v) hasta pH 5.5.

La fase III de la investigación se correspondió con la valoración y comparación de la efectividad en la eliminación de los precursores de los subproductos de la cloración. Se han mantenido durante esta fase las condiciones de trabajo de las variaciones de presión diferencial de 70 y 100mbar con un tiempo indefinido de producción, con contralavados periódicos cada 6 min con un periodo de duración de 15s para cada uno sin la adición de cloro. Se realizó una limpieza con cloro dos veces al día adicionando 100 mg Cl_2/l y limpieza ácida diaria adicionando ácido cítrico (10 % p/v) hasta pH 5.5. Dadas las características del influente se procedió a la adición, de forma artificial, de precursores de los subproductos de la cloración. Dosis ascendentes como se aprecia en la Tabla 11 de una solución comercial de ácidos húmicos (ALDRICH) fueron suministradas al agua hasta conocer las concentraciones de precursores que comenzaron a plantear problemas de generación de subproductos durante la pre-cloración y la post-cloración. En estas condiciones se deben tener en cuenta las siguientes variantes:

- Utilización de la ultrafiltración como único tratamiento de potabilización.
- Utilización de la coagulación y la floculación hidráulica como pretratamiento al uso de la ultrafiltración. La presión diferencial utilizada en la floculación durante esta fase fue de 100 mbar, dado que como pudo evidenciarse en la fase II, presentó las mejores condiciones de eliminación de precursores de estos subproductos no deseados.

En cada una de las dos configuraciones de tratamiento, se realizaron las respectivas curvas de demanda de cloro para conocer el punto de ruptura de cada una de las muestras obtenidas tanto del agua de entrada como de salida de la planta de ultrafiltración con las distintas dosis de ácidos húmicos. Tras conocer a escala de laboratorio la concentración de cloro necesaria para la desinfección al punto de ruptura de las muestras, se procedió al análisis en cuanto al contenido de trihalometanos (cloroformo, bromoformo, clorodibromometano, bromodichlorometano) al considerarlos como los subproductos de la cloración más comunes (Yooh *et. al.*, 2003). Al mismo tiempo que se evaluó la evolución de estos subproductos bajo las dos configuraciones de tratamiento con distintas concentraciones de ácidos húmicos, se comprobó la influencia de la dosis de cloro suministrada al agua en la producción de estos subproductos bajo las mismas condiciones anteriores, partiendo desde el punto de demanda de cloro hasta una dosis de 30 mg/l de cloro como se puede ver en la Tabla 11.

Tabla 11. Punto de ruptura y distintas dosis de super-cloración para las muestras de entrada y salida de la planta de ultrafiltración en sus dos configuraciones de tratamiento

Proceso	Clase de muestra	Dosis de ácidos húmicos (mg/l)	Dosis de cloro(mg/l)
Ultrafiltración	Influente	Normal. (sin ácidos húmicos)	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		5	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		10	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		20	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		30	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
	Efluente	Normal. (sin ácidos húmicos)	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		5	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		10	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		20	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		30	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
Coagulación-floculación y ultrafiltración.	Influente	Normal. (sin ácidos húmicos)	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		5	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		10	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		20	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		30	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
	Efluente	Normal. (sin ácidos húmicos)	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		5	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
		10	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30

20	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30
30	Demanda de cloro (punto de ruptura), 10, 20 y 30

3.3. OPERACIONES DE FUNCIONAMIENTO

3.3.1. Descripción del proceso de ultrafiltración.

El proceso de funcionamiento de la operación de filtrado por medio de la ultrafiltración está basado en la separación de dos corrientes diferentes, permeado y concentrado. El sistema opera con un alto porcentaje de recuperación y dadas las características de baja presión de la membrana, el consumo energético es significativamente más bajo en comparación con otro tipo de membrana de similares condiciones.

La planta piloto de ultrafiltración cuenta con 4 modos de operación diferentes:

- Producción
- Contralavado
- Limpieza periódica PFE (cloro y ácido cítrico)
- Limpieza química CIP (cloro y ácido cítrico).

La bomba de permeado genera vacío, creando la presión necesaria para que el agua pase a través de la membrana. De forma continua se burbujea aire por medio de la soplante, cubriendo toda la superficie activa de la membrana evitando así el ensuciamiento excesivo. Periódicamente, parte del permeado es bombeado a contracorriente desde el depósito de almacenamiento del permeado, para eliminar posibles materiales acumulados sobre la superficie activa. Las limpiezas químicas pueden ser realizadas para mejorar el flujo de permeado por medio de dos procesos: un mejoramiento periódico de flujo (PFE) la cual es configurada desde el panel de control y realizada de forma automática por la planta y una limpieza para recobrar el flujo (CIP) que es configurada desde el panel de control y realizada de forma manual.

1. Producción.

El proceso de ultrafiltración está basado en la separación de dos corrientes: permeado y concentrado. El sistema opera a un porcentaje de recuperación de agua del 90%, lo que significa que el 90% de toda el agua que es alimentada al proceso se convierte en permeado y el restante 10% es eliminado del proceso como rechazo.

El influente de la planta es aportado por la bomba de alimentación localizada a nivel del canal que conduce el agua utilizada por la estación de potabilización de aguas de EMASAGRA. La bomba está controlada por un medidor de presión para paro y arranque. En el caso de que la presión en la línea sea superior a 4.0 bar, la bomba suspende su funcionamiento automáticamente. Dicha agua es conducida hasta el depósito donde está contenida la membrana de ultrafiltración, dentro del cual hay dispuestos 3 indicadores de nivel para mantener un continuo control del nivel del agua y así poder controlar el arranque y paro del proceso.

Una vez el agua de entrada comienza a llenar el depósito, la bomba soplante se enciende, cuyo caudal fue configurado en 1,2 m³/h, determinado manualmente por medio de la válvula reguladora y el rotámetro instalado en la línea de conducción de aire. La soplante toma aire atmosférico y lo burbujea directamente sobre la membrana por medio del disco de aireación de ¾". La membrana de ultrafiltración durante esta fase de operación esta continuamente aireada con el fin de prevenir y minimizar el ensuciamiento.

Una vez el sensor de nivel L2 cierra el circuito, el depósito de la membrana está lleno y la planta comienza con la fase de producción de permeado. Tras un periodo de espera de 10 segundos, el PLC activa la bomba de permeado y el agua es obligada a permear a través de la membrana hacia el depósito del permeado como se esquematiza en la Figura 14. El vacío generado por la bomba produce una presión sobre la membrana denominada "transmembrana" que en condiciones normales debe estar entre -0.2 bar y -0.4 bar como se muestra en la Figura 15, medido mediante un manómetro. Una vez la producción del permeado comienza, los temporizadores para la frecuencia del contralavado y de las limpiezas químicas PFE y CIP son encendidos. La alimentación del depósito de la membrana está en todo momento controlada por los indicadores de nivel y la soplante permanece encendida durante todo el tiempo de la operación.

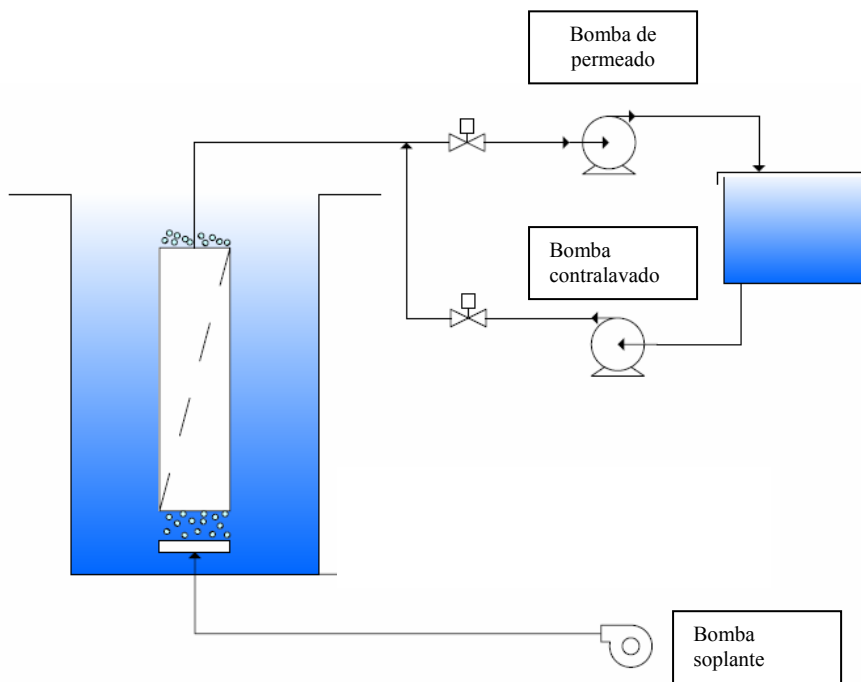
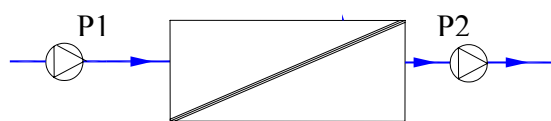


Figura 14. Proceso de producción de permeado.



$$PTM = P1 - P2$$

Figura 15. Esquema de funcionamiento del proceso de vacío.

Los ciclos en la fase de producción son Ciclo A (llenado del sistema) y ciclo C (ciclo normal de funcionamiento). La secuencia de los ciclos se encuentra esquematizada en la Figura 16.

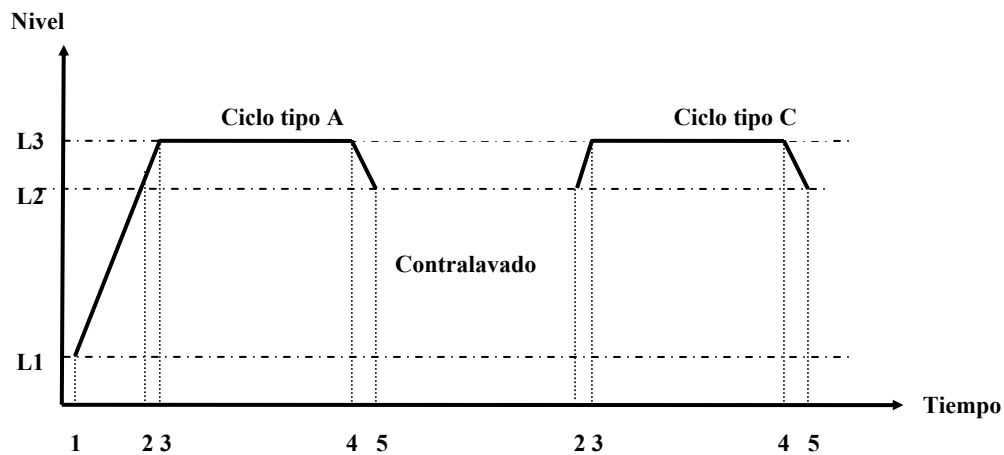


Figura 16. Diagrama de producción y variaciones de los niveles de agua en las distintas fases.

Ciclo de tipo A:

1-2 Llenado: Enciende la bomba soplante y la Válvula de alimentación está abierta. El depósito de la membrana comienza a llenarse y se activan los sensores de nivel localizados dentro del depósito. Cuando los sensores de nivel L1 y L2 cierran el contacto, quiere decir que el depósito está lleno y que se puede dar comienzo a la operación de producción.

2-3 Inicio de permeado: Durante un periodo de inactividad de 10 segundos la planta, tras el aviso de los sensores de nivel, se prepara para dar comienzo a la operación de producción, activa la bomba de permeado y abre la válvula de permeado.

3-4 Tiempo de permeado: Este periodo debe ser definido por el operario y se determina directamente desde el PLC.

4 Tiempo límite del permeado: viene definido como el tiempo predeterminado de permeado el cual se consideró de 60 minutos como máximo según las especificaciones del fabricante. También es determinado por la presión de modo que, si se supera el tope de -0.7 bar la planta automáticamente detiene el proceso de producción.

4-5: Descenso del nivel de agua de entrada, dando comienzo al contralavado.

Ciclo de tipo C:

Es igual al ciclo A, pero el comienzo es desde el paso 2 al 4. La fase 2-3 viene definida por defecto, como se comentó, con una duración aproximada de 10 segundos. Las otras fases son definidas por el caudal de las bombas y por la posición de las sondas de nivel.

2. Contralavado.

Cuando la secuencia de contralavado comienza, la válvula de alimentación se cierra y la bomba de permeado y soplante se apagan. El agua del depósito del permeado y una pequeña dosis de cloro con una concentración de 10 mg/l, son impulsadas a través de la membrana en sentido inverso del flujo de producción por un periodo de dos minutos. Los ajustes del caudal de la bomba de contralavado son realizados de forma manual desde el PLC. El exceso de agua que se introduce en el depósito es eliminado por el rebose de la parte superior del tanque y/o por el desague del concentrado. Una vez la secuencia de contralavado termina, las bombas de contralavado y la dosificadora de cloro se apagan automáticamente. La soplante es puesta en funcionamiento y ésta opera durante 10 segundos antes de encender la bomba de permeado. La fase de contralavado comienza al final del tiempo de permeado predefinido por el usuario que para nuestra investigación fue de 60 minutos o si la presión máxima del permeado supera los -0.7 bares. La secuencia de la fase de contralavado está representada en la Figura 17.

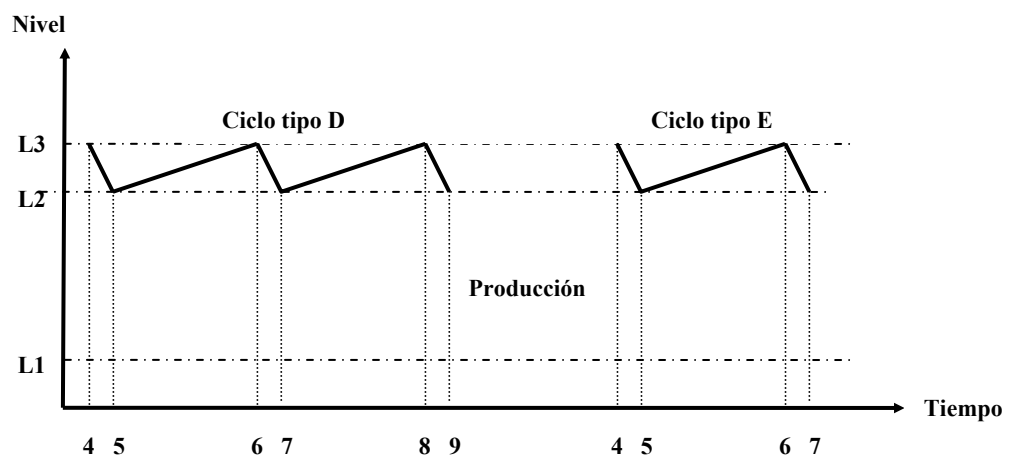


Figura 17. Fases y variaciones en los niveles de agua del contralavado.

Ciclo de tipo D:

4 Inicio de la fase de contralavado: En este momento se ha cumplido el tiempo de producción y se detiene la bomba de permeado y la bomba soplante. Se cierra la válvula de alimentación y la válvula de permeado y se activa la bomba de contralavado y se abre la válvula de contralavado después de 10 segundos de inactividad.

4-5. Descarga parcial del agua, presente en el tanque de membrana: La válvula de concentrado se abre para vaciar un poco de agua del depósito de la membrana hasta llegar al nivel L2. En este momento se cierra dicha válvula y se continúa con la operación normal de contralavado.

5-6. Aumento del nivel de agua en el depósito de influente mediante el reaccionamiento de la bomba de contralavado.

6-7-8. Se repite el paso de descarga y relleno n veces. El valor de n es definido por el caudal de contralavado y por el tiempo que dura la operación establecido en 2 min, el cual puede variarse desde el PLC

8-9. Fase final de descarga: Los 2 min. establecidos han terminado y por tanto la bomba se apaga y se cierra la válvula correspondiente. Inmediatamente el medidor de nivel L2 cierra el contacto y comienza con el ciclo tipo C.

Ciclo de tipo E:

Desde los pasos 4 al 8 es igual al ciclo de tipo D. La fase 8-9 es la fase de descarga final con vaciado total del depósito de influente cuando coincide en tiempo con una de las operaciones de limpieza química.

3. Mejora periódica del flujo o limpieza PFE.

Este proceso es un corto tratamiento químico diseñado para optimizar el flujo de la membrana y minimizar la frecuencia de las limpiezas químicas. Tanto cloro como ácido cítrico fueron usados en el proceso PFE en dos fases diferentes. La limpieza con cloro fue realizada una vez al día configurada desde el panel de control y de forma automática utilizando una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 12%. En la limpieza con ácido cítrico se utilizó una solución al 10% una vez cada 2 días configurada desde el panel de control y de forma automática siguiendo las recomendaciones del fabricante. Cuando el proceso PFE es iniciado, la válvula de alimentación se cierra y la bomba de permeado y soplante se apagan. Usando la bomba de contralavado, el permeado y el producto químico son impulsados a través de la membrana mientras aún está inmersa en el agua de entrada (el depósito de la membrana no es drenado para esta limpieza). El exceso de agua que se introduce en el depósito es eliminada por el rebose de la parte superior del tanque y/o por el desagüe del concentrado. El tiempo de duración de los dos procesos se determinó directamente desde el PLC siendo para el cloro de 3 minutos de inyección y para el ácido cítrico de 6 minutos. Una vez finalizado el tiempo de inyección de agua y químico, la

bomba de contralavado y la bomba de pistón del reactivo que se esté usando son detenidas, y la membrana totalmente cubierta permanece durante 5 minutos más en remojo estático para permitir al producto químico limpiar, atacar y eliminar cualquier partícula sobre la membrana, siendo las condiciones del agua de remojo en la limpieza con cloro de 50 mg/l Cl_2 y en la limpieza con ácido cítrico un pH de 6. Una vez la secuencia de limpieza PFE termina, la válvula de entrada es abierta permitiendo la entrada de agua al depósito de la membrana, la soplante se acciona automáticamente y opera durante unos 10 segundos antes de encender la bomba de permeado y dar inicio a la siguiente fase de producción.

4. Limpieza química CIP

La membrana SpiraSep de ultrafiltración requiere de una limpieza especial una vez la máxima presión transmembrana es alcanzada, aproximadamente cuando se alcanzan los -0,7 bar. Una vez esto ocurre, la membrana debe ser tratada con este procedimiento. La limpieza química CIP consiste en un remojo extendido de la membrana con dos variantes dependiendo del tipo de materiales que causan el ensuciamiento: a) una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 12% y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 30% y b) la misma solución de cloro anterior y ácido cítrico al 10%. El proceso es igual en ambos casos y comienza cerrando la válvula de entrada de agua al tanque de la membrana y las bombas de producción y soplante son detenidas. Tras esta acción, el agua del depósito de la membrana es drenada por completo e inmediatamente se activa la bomba de contralavado y las bombas dosificadoras de los reactivos requeridos. Al igual que en la limpieza PFE, la bomba de contralavado toma el agua del depósito de permeado, la introduce a contracorriente a través de la membrana hasta que ésta queda completamente cubierta con el agua tratada y los reactivos químicos. Cuando el sensor de nivel L3 cierra el circuito, las bombas son detenidas y la membrana permanece en un periodo de remojo estático durante 25 minutos. Las condiciones del agua en el que permanece en remojo la membrana son las siguientes: a) una concentración de 100 mg/l de cloro y pH de 4,5 cuando es adicionado ácido cítrico y b) una concentración de 100 mg/l de cloro y pH de 11 cuando es adicionado el hidróxido de sodio. Una vez terminado el tiempo de remojo, la bomba de permeado es activada y se da comienzo al periodo de remojo activo, operación que consiste en recircular el agua con los productos químicos a través de la membrana durante un periodo de 60 minutos. Por último, la bomba de permeado es detenida, el depósito de la membrana es drenado completamente y se abre la válvula de alimentación dando comienzo al proceso de producción como anteriormente fue descrito.

Las limpiezas químicas CIP fueron realizadas cada 3 meses según las indicaciones del fabricante o en momentos puntuales de la investigación, cuando la presión transmembrana superaba el límite máximo de los -0,7 bar. Fueron configuradas directamente desde el panel de control y su operación se realizó de forma manual.

3.3.2. Descripción del proceso de coagulación y floculación hidráulica.

El agua empleada para la producción de agua potable y principalmente la de origen superficial, suele contener gran cantidad de sustancias en estado coloidal responsables de la turbidez y materia orgánica natural. Estos materiales se encuentran en el rango de tamaños entre 0,1 μm y 0,001 μm siendo tanto de naturaleza orgánica como inorgánica y son los principales responsables de la generación de subproductos durante la etapa de tratamiento de post-desinfección.

Para la eliminación por tanto de estas partículas se precisó realizar una desestabilización de las cargas superficiales, de modo que se facilite su agregación, se incremente su tamaño y se consiga de este modo eliminarlos en tratamientos posteriores que normalmente serían ineficaces en su eliminación. Todo esto se realiza con el proceso fisicoquímico de la coagulación y la floculación.

Para la puesta en marcha del proceso y su ajuste, se precisó realizar una serie de ensayos de laboratorio (ensayo del vaso) destinados a seleccionar la dosis de reactivo a adicionar al agua utilizada durante la investigación en las etapas II y III, empleando tricloruro de hierro como coagulante.

Una vez tomada el agua en la planta fue transportada inmediatamente al laboratorio para garantizar así que las características fueran idénticas en el ensayo que a escala real. Las condiciones del ensayo tales como la velocidad y tiempo de agitación de la mezcla, proceso de coagulación, tiempo entre dosificaciones y tiempo de residencia, fueron configuradas lo más semejante posible a las condiciones reales de trabajo. Se utilizó para la realización de las pruebas un floculador con agitadores a velocidad graduable, todos ellos movidos por un solo motor (se asegura la homogeneidad de la agitación). El ensayo se realizó sobre vasos

de precipitado de un litro de capacidad completamente transparente, lo cual permite apreciar determinadas características del proceso, útiles en el momento de determinar la dosis adecuada.

Antes de proceder con el ensayo, se determinó la turbidez, el pH, la temperatura, el color y el contenido de materia orgánica para luego compararlos con los obtenidos tras el ensayo y así determinar la dosis óptima del reactivo; se preparó el reactivo coagulante utilizando agua destilada a una concentración de 1 mg/ml para facilitar su dosificación.

Se tomaron los vasos de precipitado (6 en total) perfectamente limpios y se añadió un litro de agua en cada uno de ellos, los cuales se colocaron en el floculador asegurando que las hélices quedaran en la parte baja del vaso. Manteniendo el agua en agitación rápida (120 r.p.m.) se añadió el tricloruro de hierro preparado previamente en concentraciones crecientes desde 1 mg/l hasta 6 mg/l manteniendo esta fase de mezcla durante 40 segundos. Durante los siguientes 6 minutos se mantuvo el proceso en fase de agitación lenta (40 r.p.m.). Tras este periodo, se suprimió la agitación y se dejó el proceso en reposo durante 6 minutos más. Tras esta fase, se procedió a la medida de la turbidez, el pH, la temperatura, el color y el contenido de materia orgánica de cada una de las muestras. Igualmente durante todo el proceso se anotaron algunas observaciones como la rapidez de la formación, el tamaño y tiempo de sedimentación de los flóculos.

Teniendo en cuenta siempre que dadas las características del proceso de potabilización que se iba a realizar y debido a las condiciones aportadas por la membrana de ultrafiltración, el objetivo primordial que se deseaba conseguir era la generación de microflóculos no sedimentables pero lo suficientemente grandes como para ser eliminados con mayor facilidad por la tecnología de ultrafiltración. Es así como la dosis más baja con la cual se obtuvo el resultado deseado fue 4 mg/l de tricloruro de hierro.

Una vez hecho el ensayo del vaso y habiendo determinado la dosis óptima de coagulante se procedió con la preparación y dosificación en la planta piloto de investigación en tiempo real. Para ello se preparó el reactivo en un depósito con capacidad para 115 l y una bomba dosificadora tipo pistón con capacidad para 2,3 l/h. Tenido en cuenta que la concentración del reactivo era del 40%, que el caudal de agua de entrada a la planta era de 1000 l/h y de que el caudal establecido para la bomba dosificadora fue de 1,14 l/h se tomó

el volumen necesario de reactivo para garantizar que la concentración de 100 litros de reactivo preparado aportaba al agua de entrada a la planta 4 mg/l de tricloruro de hierro. El reactivo fue preparado con agua proveniente del depósito de permeado de la planta garantizando que el agua estuviera exenta de partículas y desinfectantes que interfirieran en los resultados obtenidos. De acuerdo con esta configuración, cada 3 días el reactivo fue preparado de nuevo para asegurar el suministro constante e ininterrumpido al agua.

Una vez el agua pasa a través del mezclador estático donde se inyecta el coagulante, se dirigió hacia la cámara de floculación hidráulica. Como en el capítulo de las fases experimentales se expuso, la disipación de energía y por lo tanto la floculación hidráulica se realizó variando la presión dentro de la cámara. Esta acción fue realizada por medio de tres válvulas de bola de activación manual y para cuyo control se contó con un medidor de presión diferencial. A medida que se iba requiriendo aumentar la presión diferencial en el floculador, cada una de las tres válvulas se iba cerrando poco a poco y de forma proporcional para así asegurar una disipación uniforme de la energía en los tres ramales del floculador para una mejor y más rápida agregación de las partículas coloidales. El control y las variaciones de las distintas presiones diferenciales probadas se realizó basándose en la evolución de la calidad físico-química del agua tratada por la planta de ultrafiltración, principalmente en lo referente al contenido de materia orgánica presente en el permeado, así como en la evolución del conteo y distribución de partículas en el influente, análisis realizados durante todas y cada una de las fases de la investigación.

La fase III correspondiente a la valoración de la generación de subproductos de la cloración, fue diseñada para determinar la función de la planta de ultrafiltración al ser utilizada como único tratamiento de potabilización y comparar dicho rendimiento al usar la coagulación y floculación hidráulica como pre-tratamiento a la membrana. Por tanto, se decidió utilizar dos variables fundamentales a la hora de evaluar dicha aplicación: el contenido de materia orgánica disuelta y la dosis de cloro.

Para la valoración del rendimiento de eliminación de los precursores de los subproductos y la generación de estos compuestos, se utilizó un reactivo comercial de ácidos húmicos con el fin de aumentar el contenido de materia orgánica del agua de entrada. Para llevar a cabo esta acción se contó como un depósito con capacidad para almacenar 115 l de reactivo, dotado con una bomba de pistón con una capacidad de dosificación máxima

de 2,3 l/h. Para la inyección del reactivo se instaló una entrada en la línea de conducción de agua antes de la dosificación del coagulante para garantizar una completa disolución y homogenización en el agua de entrada. De acuerdo con la concentración de ácido húmico en cada uno de los experimentos, el reactivo fue preparado, al igual que con el coagulante, teniendo en cuenta el caudal de entrada a la planta, así como el caudal determinado para la bomba dosificadora garantizando que la concentración en el agua fuera permanente e invariable. Para la preparación se utilizó agua proveniente del depósito de permeado y se pesó el contenido exacto del reactivo para luego ser diluido en 100 litros de agua. La cantidad de ácido húmico, así como el caudal de dosificación, permitían una autonomía de trabajo de 3 días, siendo equiparado con la autonomía de la dosificación de coagulante y así equiparar la preparación de ambos reactivos a la vez. Una vez tomada la muestra de influente y de efluente de la planta, fue transportada al laboratorio para la realización del ensayo de demanda de cloro al punto de ruptura de cada una de ellas. Con este ensayo lo que se consigue es conocer la dosis justa y necesaria para la desinfección del agua. Llegados a este punto se da paso a la segunda parte del experimento que es el de conocer la influencia de la dosis de cloro en la generación de subproductos no deseados durante la cloración. A cada una de las muestras de agua con la distinta dosis de ácidos húmicos, se le adicionó la concentración de cloro hallada en el laboratorio al punto de ruptura y se realizaron tres diferentes súper cloraciones, como pre-cloración y como post-cloración, con el objetivo de emular dichas actividades realizadas de forma rutinaria a escala real en algunas estaciones de tratamiento de agua para el consumo humano. Tras el ensayo de demanda de cloro para el influente y el efluente, fueran tomadas las muestras para la determinación de trihalometanos e inmediatamente fueron analizadas para la caracterización de estos compuestos volátiles por medio de cromatografía de gases y espectrometría de masa.

3.4. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

3.4.1. Toma de muestra

Las muestras, tomadas tanto del influente como del efluente, se analizaron de forma diaria para establecer sus características físico-químicas y microbiológicas. Para la toma de

muestras de los análisis de microbiología se utilizaron frascos de vidrio estériles de un litro de volumen y para los parámetros físico-químicos se utilizaron frascos de vidrio de un litro de volumen perfectamente limpios y aclarados con agua destilada. Todas las muestras fueron trasladadas inmediatamente al laboratorio, refrigeradas y en oscuridad, teniendo especial cuidado en analizar en un tiempo inferior a una hora tras la toma, para las muestras de microbiología.

Para establecer las características físico-químicas se midieron los siguientes parámetros:

Turbidez (UNT).

Sólidos en suspensión (mg/l).

pH.

Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Color por espectrofotometría y en unidades Pt-Co.

Amonio.

Olor.

Materia orgánica medida por espectrofotometría a 254 nm.

Determinación del índice de permanganato ($\text{mg O}_2/\text{l}$).

Análisis de partículas.

En cuanto a las características microbiológicas que indican el grado de contaminación fecal presente, se analizaron los siguientes parámetros:

Detección y recuento de bacterias aerobias totales a 22°C (ufc/1ml)

Detección y recuento de *E. coli* y bacterias coliformes (ufc/100ml).

Detección y recuento de colifagos somáticos (ufp/100ml).

Detección y recuento de enterococos intestinales (ufc/100ml).

Detección y recuento de *Clostridium perfringens* (ufc/100ml).

Para la valoración sobre la formación de subproductos se procedió a realizar ensayos de cloración, midiendo el cloro libre y cloro total del influente y del efluente, así como la formación de trihalometanos (THMs).

Determinación de cloro libre y cloro total (mg/l).

Identificación de trihalometanos ($\mu\text{g}/\text{l}$).

3.4.2. Parámetros físico-químicos.

3.4.2.1. Turbidez.

Para la determinación analítica se empleó el método cuantitativo de la radiación difusa, contenido en la Norma Española UNE-EN ISO 7027, elaborada por el comité técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente cuya secretaría desempeña AENOR. Se utilizó un espectrofotómetro capaz de medir a una λ de 860 nm. Esta medida se realizó después de la preparación de la respectiva curva de calibración, partiendo de un patrón de formacina.

La suspensión de formacina ($C_2H_4N_2$), suspensión madre I (4000 UNF) es estable durante cuatro semanas aproximadamente si se conserva a una temperatura de $25^\circ C \pm 3^\circ C$ en la oscuridad. Para su preparación precisamos disolver 5 g de hexametilentetramina ($C_6H_{12}N_4$) en 40 ml de agua destilada y 5 g de Sulfato de Hidracina ($N_6H_6SO_4$) en 40 ml. Se trasvasaron las dos soluciones en un matraz aforado de 100 ml, se enrasó con agua destilada y se dejó reposar la muestra por 24 horas a $25^\circ C \pm 3^\circ C$.

Para la preparación de la suspensión de formacina ($C_2H_4N_2$), suspensión madre II (400 UNF) se tomaron 10 ml de la suspensión madre I, se introdujeron en un matraz aforado de 100 ml y se enrasó con agua destilada. Esta solución es estable durante cuatro semanas aproximadamente si se conserva a una temperatura de $25^\circ C \pm 3^\circ C$ en la oscuridad. A partir de la suspensión madre II se prepararon diferentes patrones con los que se obtuvo la curva de calibración, tal como se muestra en la Tabla 12. Para considerar como válida la curva de calibración el coeficiente de correlación de la ecuación de la recta fue de 0,9999

Para la medida se agitaron bien los tubos que contenían las muestras y se tomó inmediatamente la lectura de turbidez en el espectrofotómetro a 860 nm de longitud de onda (λ). Una vez determinada la absorbancia de cada patrón, se realizó la curva de calibración y determinó el valor de la turbidez de las muestras por sustitución en la ecuación de la recta patrón. Para la lectura definitiva del valor de la turbidez se realizaron tres tomas de medida por muestra, considerando el valor medio.

Tabla 12. Suspensiones patrón de formacina

Matraz	0	I	II	III	IV	V	VI
Patrón 400 UNF (ml)	0	1	2	4	6	8	10
Agua destilada (ml)	100	99	98	96	94	92	90
Turbidez UNF	0	4	8	16	24	32	40

3.4.2.2. Color.

La determinación del color se realizó mediante dos métodos diferentes que se explican a continuación.

3.4.2.2.1. Método de determinación del color real mediante instrumentos ópticos.

La norma UNE-EN ISO 7887 dicta los parámetros para realizar el examen y determinación del color, elaborado por el comité técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente cuya secretaria desempeña AENOR. De los tres métodos que contiene la norma para la determinación de este parámetro, se utilizó aquel que determina el color mediante instrumentos ópticos, contenido dentro de la sección tres. Para la determinación se utilizó el espectrofotómetro Helios (ThermoSpectronic), y un pH-metro (Crison), midiendo la absorbancia a tres longitudes de onda distribuidas por el conjunto del espectro visible así:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm}$$

Se puso en funcionamiento el espectrofotómetro y se hizo correr una línea base con agua destilada para calibrar el aparato, con el fin de que hubiera una referencia para el equipo y así por comparación entre el agua óptimamente pura y la muestra, daba el resultado de absorbancia requerido para cada una. Paralelamente las muestras a analizar se filtraron a través de una membrana filtrante de un diámetro de poro 0,45 μm . Tras las mediciones espectrofotométricas, se calculó del coeficiente de absorción espectral (absorción por paso de luz) $\alpha(\lambda)$ en m^{-1} se calculó de la siguiente forma:

$$\alpha(\lambda) = (A/d) \times F$$

Donde:

- A Absorbancia de la muestra a la longitud de onda λ .
- d Paso de luz a través de la cubeta
- f Factor utilizado para obtener el coeficiente espectral, en metros recíprocos ($f=1000$)

Para la lectura definitiva del valor del color, se realizaron tres tomas de medida por muestra y por longitud de onda considerando el valor medio.

3.4.2.2.2. Método visual de determinación del color.

El principio de determinación de la intensidad de color mediante este método está basado en la comparación visual de la muestra con una serie de soluciones patrón. El color se expresa en mg/l Pt, lo que representa la intensidad del color producido por las soluciones patrón. Para la determinación del ensayo se requirió contar con los siguientes materiales: tubos de observación patrón (Nessler de 50 ml) y patrones de vidrio que cubran una gama de colores patrón en mg Pt/l.

Para la determinación se filtraron las muestras a través de una membrana de fibra de vidrio de 0,45 μm y se midió el pH de la muestra. A continuación se llenaron una serie de tubos de observación hasta la marca, con las soluciones patrón y con las muestras. Los tubos se colocaron sobre una superficie blanca observándolos verticalmente hacia abajo a través de la columna de líquido comparando la intensidad del color de la muestra con la del patrón de color más cercano. Los resultados se indican como el valor del color en unidades normalizadas como la solución patrón más cercana, siendo 2 mg/l Pt el patrón más pequeño hasta 70 mg/l el superior.

3.4.2.3. Sólidos en suspensión.

El término sólidos se refiere a la materia suspendida o disuelta en una muestra de agua. Los sólidos se pueden clasificar según su tamaño como se aprecia en la Figura 18 teniendo en cuenta los métodos de eliminación de partículas del agua; cada uno de éstos a su vez está formado de una fracción fija y una volátil.

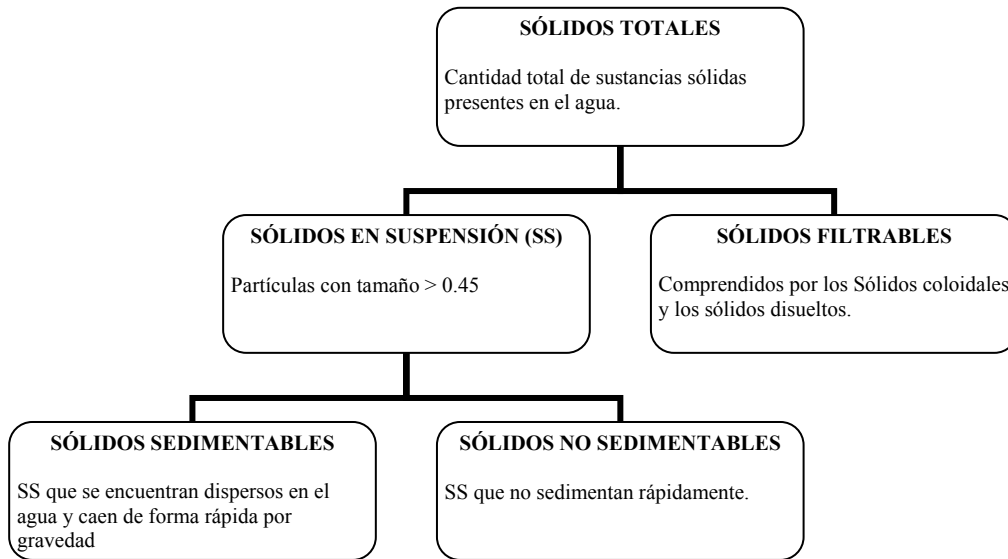


Figura 18. Clasificación de los sólidos totales.

La determinación de los SS se realizó mediante filtración para lo cual se requiere de un equipo adecuado de filtración. El filtro que se usó fue de fibra de vidrio para que soporte altas temperaturas y de un tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$.

Los filtros deben estar limpios de toda impureza, razón por la cual se hizo pasar un volumen de 60 ml de agua destilada a través de ellos tres veces, secándolos durante una hora en estufa a 105°C . Tras el secado el filtro se enfría durante 5 minutos en el desecador para proceder a pesarlos mediante balanza. Una vez pesado se vuelve a introducir el filtro en la estufa durante 10 -15 minutos, enfriar y volver a pasar hasta que se repita el mismo peso tres veces consecutivas. Al final de este procedimiento los filtros ya se consideran secos y almacenándose en el desecador para que no tomen humedad del ambiente previo al análisis.

Tras la tara del filtro, se colocó en el sistema de filtrado y se hizo pasar un litro de cada una de las muestras mediante vacío. Los filtros se secaron en estufa a 105°C durante una hora, para luego introducirlos en el desecador durante 10 minutos.

Por último se pesó cada filtro en la balanza. Esta operación se repite con secados intermedios de 10 min hasta alcanzar un peso constante. La expresión utilizada para calcular los SS fue:

$$SS = P_f - P_i / V_m$$

Donde:

P_f	Peso final (mg)
P_i	Peso inicial (mg)
V_m	Volumen de muestra (l)

3.4.2.4. pH.

Para la medida del pH se utilizó la determinación electrométrica basada en una medida potenciométrica en función de la actividad de los iones H^+ . Para ello se utilizó un pH metro (Crison pH 25®). Debido a la influencia que la temperatura tiene sobre esta medida, el pH-metro cuenta con un compensador de temperatura que ajusta el valor a la lectura de 25°C. Previo a la medida el dispositivo se calibró siguiendo las recomendaciones del fabricante, empleando soluciones estándares a pH 4.0, 7.0 y 9.0.

3.4.2.5. Conductividad eléctrica.

El método de medida se realizó mediante un proceso electrométrico, en el cual se determinó la resistencia con una célula de conductividad de dimensiones conocidas, expresándose en $\mu S/cm$. Para ello se utilizó un conductímetro (Crison CM 35®) dotado de sistema de compensación de temperatura. Previo a la medida, el dispositivo se calibró siguiendo las recomendaciones del fabricante, empleando una solución estándar de KCl 0.1M que presenta una conductividad de 1290 $\mu S/cm$ a 25°C.

3.4.2.6. Oxidabilidad del permanganato.

La determinación del índice de permanganato se encuentra en la norma Española UNE-EN ISO 8467, elaborada por el Comité técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente cuya secretaría desempeña AENOR.

Según la norma, el índice de permanganato es la concentración másica de oxígeno equivalente a la cantidad del ión permanganato consumida cuando una muestra de agua se trata con este oxidante en condiciones definidas. Para la realización del ensayo se requieren los siguientes reactivos:

Acido sulfúrico, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$, 18 mol/l

Acido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7,5 \text{ mol/l}$

Acido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$

Oxalato sódico, solución patrón $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \text{ mmol/l}$

Permanganato potásico, solución volumétrica $c(\text{KMnO}_4) = 2 \text{ mmol/l}$

Se tomaron en matraces erlenmeyers las muestras a analizar y uno más para un blanco. Se tomó 25 ml de cada una de las muestras anteriormente preparadas y 25 ml de agua destilada para el blanco y se vertieron sobre los matraces. Se añadió 5 ml de ácido sulfúrico $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$ a cada matraz y se homogenizaron con agitación suave. Se añadió 5 ml de la solución de permanganato potásico $c(\text{KMnO}_4) = 2 \text{ mmol/l}$ a cada matraz. Se introdujeron en el baño de agua en ebullición durante 10 min.

Transcurridos 10 min, se adicionó 5 ml de la solución patrón de oxalato sódico $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \text{ mmol/l}$ y se esperó hasta que la solución se decoloró. Se valoró en caliente con la solución volumétrica del permanganato potásico hasta obtener una coloración rosa pálido que persistió durante 30 segundos aproximadamente en cada una de las muestras. Se anotó el volumen consumido V_i .

Paralelamente se determinó un ensayo en blanco, utilizando el mismo procedimiento y se anotó el volumen V_o . Tras valorar el blanco la muestra se conservó y se añadió 5 ml más de la solución patrón de oxalato sódico $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \text{ mmol/l}$. Se valoró de nuevo con solución de permanganato potásico hasta la aparición nuevamente del color rosa pálido y se anotó el volumen consumido V_2 . El índice de permanganato expresado como I_{Mn} en mgO_2 / l , se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$I_{Mn} = \left(\frac{V_i - V_o}{V_2} \right) \times f$$

Donde:

V_o Volumen en ml consumida en la valoración del blanco.

V_i Volumen en ml consumida en la valoración de la muestra sometida a ensayo.

V_2 Volumen en ml consumido en la valoración de la muestra de blanco factorizada.

F factor en mg/l para expresar el resultado en oxígeno y considerar el volumen de muestra utilizado; f tiene un valor calculado de 16.

3.4.2.7. *Materia orgánica mediante instrumentos ópticos.*

Un buen indicador del contenido de materia orgánica disuelta y en especial del contenido de sustancias húmicas en el agua es la determinación por medio de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm. Para la determinación se utilizó el espectrofotómetro Helios (ThermoSpectronic), un pH-metro (Crison) y un sistema de filtrado provisto de filtros de fibra de vidrio de porosidad 0.45 μm .

Se puso en funcionamiento el espectrofotómetro y se hizo correr una línea base con agua destilada para calibrar el aparato, con el fin de crear una referencia para el equipo y así por comparación entre el agua óptimamente pura y la muestra obtener el resultado de absorbancia requerido. Paralelamente, las muestras a analizar se filtraron a través de una membrana filtrante de un diámetro de poro 0,45 μm . Previo a las mediciones pertinentes el cálculo del contenido de materia orgánica en unidades UVA 254 nm (m^{-1}) se da de la siguiente forma:

$$\alpha(\lambda) = (A/d) \times F$$

Donde:

- A Absorbancia de la muestra a la longitud de onda λ 254 nm.
- d Distancia de paso de luz a través de la cubeta
- f Factor utilizado para obtener el coeficiente espectral, en metros recíprocos (f=1000)

3.4.2.8. *Análisis y distribución de partículas.*

Las partículas suspendidas y en estado coloidal constituyen un serio problema para el tratamiento de potabilización, ya que estos materiales son los principales responsables del ensuciamiento y la generación de subproductos durante la desinfección química del agua. La eliminación por tanto de estas partículas es uno de los objetivos fundamentales para poder potabilizarla con seguridad. Es por esto que, la cantidad de partículas y el análisis de la distribución nos ayudarán en dos aspectos fundamentales: 1) conocer el grado de ensuciamiento de la membrana y la efectividad que las limpiezas químicas tienen sobre ella y 2) ayuda a valorar la capacidad de eliminación de determinadas sustancias por parte de la coagulación y floculación hidráulica debido a la aglomeración y agregación de estos materiales en partículas más grandes.

Para proceder a los análisis de partículas, empleamos un medidor LiQuilaz-E20 particle counter (ParticleMeasuringSystems). El equipo consta de dos partes diferenciadas y unidas entre sí, la primera parte es el dosificador que tiene una jeringa de 10 ml, con la cual podremos dosificar la cantidad de muestra deseada siempre que no sobrepase su volumen, y la segunda es el sensor, a través del cual pasará la muestra, quedando las partículas contabilizadas y clasificadas por tamaños (Figura 19); el rango de medición del sensor es de 2 a 125 μm . con una resolución de 1 μm .

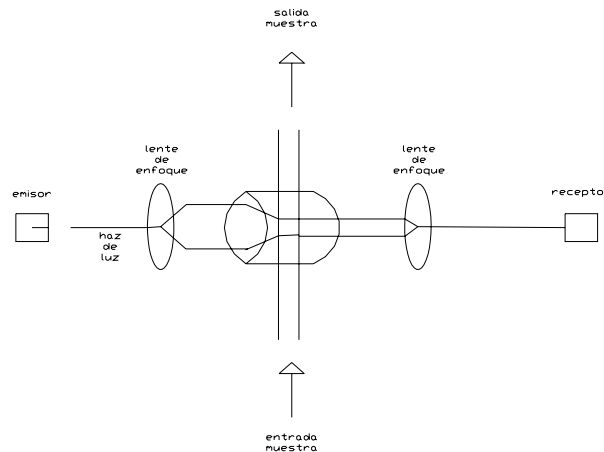


Figura 19. Esquema del sensor del analizador de partículas.

El método de medición se basa en un fenómeno óptico de extinción en el cual un rayo de luz láser se focaliza, usando unas lentes cilíndricas en uno de los lados de la célula capilar. La partícula circula individualmente a velocidad conocida a través de la misma y al interponerse en el camino del rayo reduce momentáneamente la cantidad de luz que alcanza la célula fotovoltaica colocada al otro extremo (Figura 19).

El voltaje que proporciona el fotodiodo, al ser obturado el rayo láser por la partícula, es directamente proporcional al voltaje que genera en ausencia de partículas a la sección transversal de la partícula e inversamente proporcional a la sección transversal del sensor en la dirección del rayo incidente. La señal del fotodiodo se amplía y convierte en una señal digital que a su vez se transforma en el tamaño de la partícula mediante un microprocesador.

La determinación de partículas exige de una total limpieza tanto en la toma de muestra como en la determinación analítica. Por ello se usaron frascos estériles y aclarados con agua bi-distilada para la toma de muestras. El equipo fue ubicado dentro de una campana de flujo laminar para garantizar una ausencia total de partículas ambientales que provocaran errores en la medición. Se utilizó para la limpieza del sistema de toma de muestra y el sensor del equipo alcohol etílico para evitar la formación de biopelícula y agua bi-distilada para eliminar trazas de materiales.

La determinación analítica tan solo exige la colocación del recipiente con la muestra en el sistema de captación que aspira la muestra mediante una jeringa automática, obligándola a atravesar el sensor. Todo el análisis se ejecuta y almacena en un PC que crea la base de datos con la distribución analizada. Las condiciones de medición de las muestras analizadas fueron las siguientes:

Volumen de muestra (ml)	10
Series de experimentos	3 (Se descarta la primera serie del experimento)
Volumen de la jeringa	10
Volumen del contenedor (ml)	100
Nº de contenedores	1

3.4.3. Parámetros microbiológicos.

3.4.3.1. Detección y recuento de bacterias coliformes.

Este análisis viene determinado en la Norma Española UNE-EN ISO 9308-1, elaborada por el comité técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente cuya secretaría desempeña AENOR.

Se consideran bacterias coliformes aquellas bacterias Gram. negativas, oxidasa-negativa, no formadoras de esporas, que pueden formar colonias en condiciones aerobias a 36 ± 3 °C en un medio de cultivo lactosa diferencial, con producción de ácido en (21 \pm 3) horas. Se utilizó el método de filtración en membrana. Este tipo de método de detección y recuento se basa en:

Filtración en membrana

Cultivo en un medio de Agar de diferenciación

Cálculo del número de microorganismos

En cuanto a los medios de cultivo y los reactivos se utilizaron constituyentes de calidad uniforme y productos químicos de calidad analítica reconocida. Como diluyente se utilizó una solución salina con una concentración de 0,9 % en cloruro sódico. Se esterilizó en el autoclave a 112°C, a media atmósfera de presión durante 30 minutos.

Se utilizó el método rápido contenido dentro de la norma, que utiliza como medio de cultivo TBA (Agar triptonato de sales biliares) y TSA (Agar triptonato de soja) que se combina en una misma placa formando una doble capa. En cuanto a la composición del TBA se tiene:

Tristona	20g
Sales biliares	1,5g
Agar-agar	20g
Agua destilada	1000ml

Se disolvieron los ingredientes en el agua por calentamiento y se esterilizó en autoclave a 121°C durante 30 minutos. Se dejó enfriar el medio hasta 50 °C y se repartió en placas de petri, formando una capa de espesor no inferior a 5 mm. Los componentes del TSA son:

Digestato tríptico de caseína,	15g
Peptona de soja	5g
Cloruro de sodio	5g
Agar-agar (en polvo o en escamas)	20g
Agua destilada hasta	1000 ml

Se disuelven los ingredientes en el agua por calentamiento a una temperatura superior a los 100 °C. Se repartió el medio en los matraces o los tubos en los volúmenes adecuados y se esterilizó en autoclave a 121 °C durante 30 minutos. Se preparan placas de petri de doble capa vertiendo TSA fundido a 50°C sobre la placa de TBA templada hasta

temperatura ambiente. Estas placas de doble capa deben prepararse inmediatamente antes de cada análisis

El examen se inició inmediatamente después de la toma de las muestras. Se filtraron en condiciones de esterilidad 100 ml (o volúmenes más altos dependiendo de la pureza de las aguas) de la muestra utilizando un filtro de membrana. Después de la filtración se colocó la membrana sobre una placa recientemente preparada con una doble capa de TSA y TBA e incubó a 36 ± 2 °C durante un periodo de 4h y a continuación, se incubó a 44 ± 0.5 °C durante un periodo de 20h.

Tras la incubación, se contaron las colonias formadas sobre la membrana y obtuvimos el resultado de Coliformes fecales. Luego se colocó la membrana en un disco de papel de filtro, saturado con reactivo de indol y se irradió con una lámpara ultravioleta, durante un tiempo de 30 min., dependiendo del desarrollo del color. Se contaron todas las colonias de color rojo en la membrana y se consideraron como *E. coli*.

3.4.3.2. Detección y recuento de Bacteriófagos.

La detección y recuento de bacteriófagos (recuento de colífagos somáticos) se realizó por el método modificado de la doble capa (Adams, 1959).

Para el ensayo se usaron placas de TSA, tubos de ensayo con 20 ml de TSA, tubos de ensayo con el medio de cultivo TSB, sistemas suinex con filtros de $0,22 \mu\text{m}$ y cepa pura de *E. coli* C. Los componentes necesarios del TSA son:

Digestato triptico de caseína,	15g
Peptona de soja	5g
Cloruro de sodio	5g
Agar-agar (en polvo o en escamas)	20g
Agua destilada hasta	1000 ml

Para la preparación del medio se disolvieron 30 gramos en un litro de agua destilada, se mezcló bien hasta la disolución total. Se separaron 400 ml para ser dispuestos en tubos de ensayo gordos colocando un volumen de 20 ml del medio en cada uno.

Para la preparación del TSB los componentes necesarios son:

Caldo de tripticasa soja	25g
Agar agar	10g
Agua destilada	1000 ml

Para la preparación del medio se tomaron 30 gr y se diluyeron en 1l de agua destilada y se colocaron 10 ml en tubos de ensayo. Inmediatamente se esterilizaron los medios de cultivo junto con los sistemas suinex a 112 °C durante 30 minutos en el autoclave a 1,5 atmósferas de presión. Tras ser esterilizado el medio restante de TSA fue vertido en placas de petri con un espesor no inferior a 5 mm.

El día anterior a cada ensayo se inoculó un tubo de TSB con la cepa hospedadora de *E. coli C*, y se incubó a 37°C y en oscuridad durante 24 horas. Para comenzar con el ensayo se tomaron 2 tubos de ensayo y se llevaron al autoclave durante 5 minutos hasta fusión del medio. Tras ser fundidos se atemperaron en el baño precalentado a 44°C junto con el tubo de TSB que contiene la cepa de *E. coli C*. Se tomaron 20 ml de muestras y filtraron a través del sistema suinex con filtros de 0,22 µm de tamaño de poro, previamente esterilizados, para garantizar la ausencia total de bacterias y otro tipo de microorganismos diferentes a los indicadores de calidad viral. Tras filtrar las muestras, éstas se dispusieron en botes estériles de plástico de 50 ml y se colocaron en el baño junto con el medio fundido. Después de un tiempo de reposo de 15 minutos en el baño, se mezclaron 2 ml de *E. coli C*, los 20 ml de muestra y el TSA de los tubos de ensayo. El proceso se realizó rápidamente ya que el TSA solidifica muy rápido. Se repartió esta solución en las placas de TSA, se dejó solidificar y se incubó a 37°C durante 24 horas. Al final del periodo de incubación se realizó el recuento del número de calvas líticas que aparecieron en las placas, que correspondieron a los colífagos presentes en los volúmenes de agua de cada muestra, y se anotaron los resultados como ufp/100 ml.

3.4.3.3. *Enumeración de microorganismos cultivables a 22°C.*

Este método consistió en un recuento de las bacterias heterótrofas mesófilas presentes en una muestra de agua tras hacerlas crecer en la superficie de un medio de cultivo sólido. De los diferentes métodos aplicables empleamos el del filtro de membrana. La determinación analítica se realizó sobre un volumen de muestra de 1 ml. Por ello y teniendo en cuenta la necesidad de obtener placas con un número de colonias entre 10 y 200 para ser contadas de forma adecuada, se emplearon diluciones para las muestras de influente y volúmenes de 10 ml para las muestras de efluente. El medio de cultivo empleado para estas determinaciones fue el medio TSA descrito previamente. Para proceder a la determinación analítica y tras la filtración se colocó el filtro en condiciones de esterilidad sobre el medio de cultivo. Las placas se incubaron en estufa de incubación a 22°C durante 72 horas. Una vez finalizada la incubación se contaron todas las colonias presentes sobre la superficie de la placa expresando los resultados como ufc/ml.

3.4.3.4. *Detección y recuento de enterococos intestinales.*

La detección y recuento de enterococos intestinales viene determinada en la Norma Española UNE-EN ISO 7899-2, elaborada por el comité técnico AEN/CTN 77 medio ambiente cuya secretaría desempeña AENOR.

La presencia de enterococos intestinales en una muestra de agua indica contaminación fecal de origen humano o animal, o por aguas residuales que contienen estas excretas. Se consideran enterococos intestinales a aquellos microorganismos capaces de reducir el cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio (TTC) a formazan y de hidrolizar la esculina a 44°C sobre los medios Slanetz y Bartley (Agar bilar-esculina-azida). Para su determinación se utilizó el método de filtración en membrana a 0,45 µm.

En cuanto a los medios de cultivo y los reactivos se utilizaron constituyentes de calidad uniforme y productos químicos de calidad analítica reconocida. Se utilizó como medio de cultivo el medio Slanetz y Bartley (medio deshidratado), y como medio para la prueba confirmativa Agar billiar esculina-azida, cuyas composiciones se presentan a continuación:

Slanetz y bartley

Triptosa	20g
Extracto de levadura	5g
Glucosa	2g
Hidrogenofosfato de dipotasio (K_2HPO_4)	4g
Azida de sodio (NaN_3)	0,4g
Agar	10g
2,3,5-Trifenil-2H-Tetrazolio cloruro	0.1g

Agar billar esculina-azida

Triptona	17g
Peptona	3g
Extracto de levadura	5g
Bilis de buey, deshidratada	10g
Cloruro de sodio	5g
Esculina	1g
Citrato de hierro III y amonio	0,5g
Azida de sodio (NaN_3)	0,15g
Agar	10g

Se disolvió el medio Slanetz y bartley en el agua por calentamiento en el baño, se dejó enfriar el medio hasta una temperatura de 50°C, e inmediatamente se vertió en placas de petri para obtener un espesor de 5 mm y se dejó solidificar. Mientras que el medio Agar billar esculina-azida se disolvió en el agua por calentamiento, se esterilizó en autoclave a (115 ±3)°C durante 15 minutos. Se dejó enfriar el medio hasta 50 ±5 °C y se repartió en placas de petri, formando una capa de espesor no inferior a 5 mm.

El examen se inició inmediatamente después de la toma de las muestras. Se filtraron 100 ml de la muestra utilizando un filtro de membrana de 0,45 µm de tamaño de poro. Después de la filtración, se colocó la membrana sobre una placa recientemente preparada con el medio Slanetz y Bartley y se incubaron a (36 ±2)°C durante un periodo de 48h.

Como prueba confirmativa y con ayuda de las pinzas se transfirió la membrana con las colonias, si las hubo, a una placa con agar biliar de esculina-azida; se incubó a 44°C durante 2h y se leyó la placa inmediatamente contando como enterococos intestinales el número de colonias que mostraron un color negro sobre el medio circundante fenómeno que se considera como reacción positiva.

3.4.3.5. *Clostridium perfringens*.

La detección y recuento de *clostridium perfringens* viene reflejada en el Real Decreto 140/2003, anexo IV.

En cuanto a los medios de cultivo y los reactivos se utilizaron constituyentes de calidad uniforme y productos químicos de calidad analítica reconocida. Se esterilizó en autoclave a $(121 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ durante 15 min y una vez preparado se vertió sobre placas de petri. Se utilizó como medio de cultivo el medio Agar m-CP, cuya composición se presenta a continuación:

Triptosa	30g.
Extracto de levadura	20g.
Sacarosa	5g.
Hidrocloruro de L-cisteína	1g.
MgSO ₄ 7H ₂ O	0,1 g.
Púrpura de bromocresol	40mg.
Agar	15g.
Agua	1000 ml.

Se disolvieron los ingredientes del medio de base en agua y se mantuvo en autoclave a 121 °C durante 15 minutos. Se dejó enfriar el medio y se añadió: 1) D-cicloserina (400mg), b) B-sulfato de polimixina (25mg), c) β-D-glucosuro de indoxyl (se disolvió en 8 ml de agua destilada estéril antes de añadirse 60 mg), d) Solución de difosfato de fenoltaleína al 0,5 % esterilizada por filtración (20 ml) y e) FeCl₃-6H₂O al 4,5 % esterilizada por filtración (2 ml).

El método está basado en el filtrado sobre membrana e incubación anaerobia de la membrana en agar m-CP. Se filtraron 100 ml de la muestra, se dispuso el filtro sobre el medio y se incubó a $44 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas en condiciones anaeróbicas. Para la incubación en anaerobiosis se empleó el sistema Anaerogen (OXOID). Las placas se introdujeron en una campana de anaerobios de 3,5 l de capacidad, equipada con catalizador de temperatura baja. En el interior de la jarra se introdujo un sobre de Anaerogen y un indicador de anaerobios, cerrándola inmediatamente y asegurándonos que todas las válvulas estaban correctamente cerradas. Este sistema, que emplea ácido ascórbico como principio

activo, eliminaba el oxígeno del interior, virando en este punto el indicador de anaerobiosis del color rosáceo a incoloro.

Durante el recuento, las colonias de color amarillo opaco que cambiaron a color rosa o rojo al cabo de 20 a 30 segundos de exposición a vapores de hidróxido amónico fueron considerados resultados positivos y se contaron como *clostridium perfringens* en ufc/100ml.

3.4.4. Determinación de demanda de cloro.

La determinación de cloro libre y de cloro total viene expuesta en la norma Española UNE-EN ISO 7393-1, elaborada por el comité técnico AEN-CTN 77 medio ambiente cuya secretaría desempeña AENOR.

Esta parte de la Norma ISO 7393 especifica un método volumétrico por valoración con N,N-dietil-1,4-fenilendiamina. El cloro cuando reacciona en el agua se disocia en un número muy grande de compuestos, determinados por una gran cantidad de factores, pero podemos agrupar estos compuestos presentes en una determinada solución como se muestra en la Tabla 13

Tabla 13. Compuestos presentes en el agua clorada.

Termino	Sinónimos	Compuestos
Cloro libre	Cloro libre	Cloro libre activo Cloro libre potencial
Cloro total	Cloro residual total	Cloro elemental y ácido hipocloroso Hipoclorito Cloro elemental, ácido hipocloroso, hipoclorito, cloraminas, organoclorados

Las muestras de agua fueron tomadas en la planta experimental en frascos con una capacidad para 20 litros, e inmediatamente fueron trasladadas al laboratorio donde de forma inmediata se comenzó con el ensayo. Se tomaron vasos de precipitado de 1 litro de capacidad perfectamente limpios y se añadió un litro de agua en cada uno de ellos, los cuales se colocaron en un floculador asegurando que las hélices quedaran completamente bajadas. Manteniendo el agua en agitación rápida (120 r.p.m.) se añadieron concentraciones

crecientes de una solución de hipoclorito sódico, preparado y factorizado con antelación y con una concentración de 1 mg/ml para facilitar la dosificación, a cada uno de los vasos con una diferencia de 5 min entre cada uno de ellos. Después de 30 minutos de reacción se retira el primer vaso y se da comienzo a la determinación de la concentración de cloro residual.

La determinación del cloro libre comenzó con la toma de las muestras cuyo volumen fue de 100 ml. En un matraz erlenmeyer de 250 ml, se introdujeron rápidamente y en este orden: 5 ml de una solución tampón, 5 ml de una solución DPD y la primera porción de ensayo (100 ml). Se mezcló y se valoró inmediatamente (si presentaba coloración) con una solución patrón de sulfato de hierro (II) y amonio hasta la desaparición del color. Se anotó el volumen, V_3 , en ml, empleado en la valoración.

Para la determinación de cloro total se siguió exactamente el mismo procedimiento que en la determinación de cloro libre pero además se adicionó un gramo de ioduro de potasio, se mezcló y una vez transcurridos dos minutos, se valoró hasta desaparición del color con la solución patrón de sulfato de hierro (II) y amonio. Se anotó el volumen V_4 , en ml, utilizado en la valoración.

La expresión de los resultados para el cloro libre y cloro total se realizó por medio de las siguientes formulas respectivamente:

$$C_{(Cl_2 Libre)} = C_3 (V_3) / V_0$$

y

$$C_{(Cl_2 Total)} = C_3 (V_4) / V_0$$

Donde:

- C_3 Concentración de la solución de sulfato de hierro (II) y amonio, expresada en mmol de Cl_2 por litro.
- V_0 Volumen en ml de la muestra inicial en la porción de ensayo (100 ml).
- V_3 Volumen en ml de la solución de sulfato de hierro (II) y amonio empleado en la valoración de cloro libre.
- V_4 Volumen en ml de la solución de sulfato de hierro (II) y amonio empleado en la valoración de cloro total.

Para la preparación de la solución patrón, se disolvieron en agua destilada y en este orden: 24g de hidrógeno fosfato disodio anhidro (Na_2HPO_4) y 46g de dihidrogeno fosfato de potasio (KH_2PO_4). Se añadieron 100 ml de solución de 8 g/l de la sal di-sódica dihidratada del ácido etilendiamintetracético (AEDT). Se añadieron 0.02g de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2), a fin de evitar el crecimiento de mohos y la interferencia que causan en el ensayo de cloro libre las trazas de ioduro de los reactivos. Se diluyó a 1000 ml y se mezcló.

En cuanto al DPD se mezclaron 250 ml de agua destilada, 2 ml de ácido sulfúrico ($\rho=1,84$ g/ml) y 25 ml de la solución de 8 g/l de la sal di-sódica dihidratada del ácido etilendiamintetracético (AEDT). En esta mezcla se disolvió 1.1g de DPD anhidro, se diluyó a 1000 ml y se mezcló. Este reactivo se conservó en un recipiente oscuro protegido del calor.

Para la preparación de la solución madre de Sulfato de hierro (II) y amonio, se disolvieron 22g de sulfato de hierro (II) y amonio hexahidratado (Sal de Mohr) en 250 ml de agua destilada que contenía 5 ml de ácido sulfúrico ($\rho=1,84$ g/ml) en un matraz aforado de 1000 ml. Se enrasó con agua y se mezcló. Se conservó en un recipiente oscuro. La solución patrón de Sulfato de hierro (II) y amonio se preparó diariamente. En un matraz aforado de 1000 ml se introdujeron 50 ml de la solución madre se enrasó con agua destilada y se mezcló. Se almacenó en un recipiente de color oscuro.

3.4.5. Análisis de subproductos de la cloración.

Dada la importancia que representa la generación de subproductos durante la potabilización de agua y como objetivo fundamental de la investigación, la determinación de la concentración de subproductos de cloración fue determinada para las muestras seleccionadas del agua de entrada y salida de la planta una vez realizada la curva de demanda de cloro correspondiente. Se definió la determinación de los cuatro posibles trihalometanos generados durante la desinfección con cloro (cloroformo, bromoformo, bromodichlorometano y clorodibromometano).

Tras el ensayo de demanda de cloro se procedió a la toma de muestras. Viales color topacio de 100 ml fueron usados para la toma de las muestras a analizar. 50 mililitros de cada una de las muestras fueron tomados y depositados en cada uno de los viales, en total 4 por muestra, y a cada uno se les añadió la dosis de cloro correspondiente partiendo de la demanda de cloro y aumentando la dosis a 10, 20 y 30 mg Cl₂/l para la supercoloración. Tras poner la dosis de cloro a cada una de las muestras, se procedió a cerrar herméticamente los botes y se mantuvo la reacción durante 24h, en agitación continua, en la oscuridad y a 20°C. Una vez transcurrido este tiempo, la reacción es detenida adicionando 1 ml de una solución de tiosulfato de sodio con una concentración de 3,75 mg del compuesto por cada 50 ml de muestra (APHA y AWWW, 1992).

Inmediatamente las muestras fueron analizadas por medio de cromatografía de gases y cuantificada por medio de espectrometría de masas. Los compuestos orgánicos volátiles como los trihalometanos, pasan de forma eficaz de una fase líquida a otra de vapor mediante el bombeo de un gas inerte a través de la muestra de agua contenida en una cámara de depuración especialmente diseñada a temperatura ambiente. El vapor es transferido hacia un dispositivo de atrapamiento adsorbente para recoger la sustancia orgánica. Después de completar la depuración, se calienta el dispositivo de atrapamiento a la vez que se vuelve a limpiar con el mismo gas inerte para reabsorber los compuestos sobre una columna de cromatografía de gases. El cromatógrafo posee una temperatura programada para separar los compuestos. El detector es un espectrómetro de masas el cual detecta los compuestos mediante ionización de las moléculas en especies cargadas con un haz de 70-eV. Los iones son acelerados hacia el filtro de masa del cuadrupolo a través de una serie de lentes. Los fragmentos cargados, de diferentes tamaños, separan en función de la relación carga-masa por medio del cuadrupolo. El cuadrupolo se conecta a un ordenador, que varía estos campos de forma que solo los fragmentos de una determinada relación carga-masa puedan atravesar el cuadrupolo en un instante preciso. Cuando abandonan el cuadrupolo, los iones son atraídos hacia un multiplicador de electrones por un potencial eléctrico de varios miles de voltios. Los fragmentos de carga son a su vez detectados por el multiplicador. Las sustancias químicas poseen un modelo de fragmentación único llamado espectro de masa, por medio del cual el ordenador compara con un conjunto de espectros conocidos y así permitir identificar y cuantificar el compuesto (APHA y AWWA, 1992).

El ensayo fue realizado utilizando un Cromatógrafo de gases (ThermoInstrument, California USA) equipado con todos los aditamentos necesarios, junto con un espectrómetro de masa (Micromass Instrument, Manchester UK). El análisis se realizó utilizando una columna capilar Supelco (105m x 0.53mm x 3m), insertada directamente en la fuente iónica. El programa de temperatura fue: 35°C durante 10 min, incrementando 5°C/min hasta 250°C, manteniendo la temperatura constante durante 15 min. El transporte del gas se realizó por helio, a una velocidad de flujo de 1 ml/min.

3.4.6. Análisis estadístico.

Los datos obtenidos durante esta investigación fueron analizados por medio del paquete informático STATGRAPHICS® Versión 4.1 (STSC Inc., Rockville, Maryland, USA 1989) propiedad de la Universidad de Granada.

Para el análisis estadístico se subdividieron las fases de estudio en diferentes periodos de aproximadamente 30 días cada uno, teniendo en cuenta las condiciones de funcionamiento de la membrana o del proceso de floculación hidráulica. Así la fase I de la experimentación se subdividió en 7 periodos teniendo en cuenta el tiempo transcurrido y los procesos de lavado aplicados a la membrana, mientras que la fase II de la experimentación se subdividió en cuatro periodos en función de la presión diferencial aplicada en el floculador hidráulico. La Tabla 14 resume los diferentes periodos de la investigación considerados en el análisis estadístico.

El análisis de la varianza (ANOVA) fue empleado para comparar los resultados obtenidos y determinar posibles relaciones estadísticamente significativas entre ellos. El test de Rangos Múltiples se empleó para buscar los diferentes grupos de comportamiento homogéneos a nivel estadístico.

Con la idea de correlacionar la calidad del efluente con respecto a la del influente, para los diferentes parámetros analizados, tanto de tipo microbiológico como físico-químico, se realizaron ajustes lineales entre las concentraciones presentadas en el influente y efluente, valorando la relación estadística entre ambos mediante el coeficiente de correlación.

Tabla 14. Resumen de los diferentes periodos de la investigación considerados para el análisis estadístico.

	Periodo	Días de Muestreo	Observaciones
Fase Experimental I	1	1-30	Producción 700l/h 30' y Contralavado 2' con ClO ₂ . Limpieza con cloro diaria y semanal con ácido
	2	31-60	Producción 900l/h 60' y Contralavado 2'. Limpieza con cloro diaria y semanal con ácido
	3	61-90	
	4	91-120	
	5	121-150	
	6	151-180	Incremento accidental en PTM
	7	181-219	Producción 900l/h 60' y Contralavado 2'. Limpieza con cloro dos veces al día y semanal con ácido
Fase Experimental II	8	220-255	Presión diferencial 6.5 mbar.
	9	257-266	Presión Diferencial 20 mbar
	10	267-276	Presión Diferencial 70 mbar. Producción 900l/h 6' y Contralavado 15''. Limpieza con cloro dos veces al día y diaria con ácido
	11	277-297	Presión Diferencial 100 mbar

..

IV. RESULTADOS

4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la investigación llevada a cabo, la cual se ha dividido en tres fases de trabajo. Durante la fase I se realizaron todos los ensayos para evaluar el comportamiento de la planta de Ultrafiltración como único tratamiento de potabilización, en cuanto a los parámetros físico-químicos y microbiológicos. Durante la fase II se realizaron los mismos análisis que en la fase I pero utilizando como pre-tratamiento la coagulación y floculación hidráulica a diferentes presiones diferenciales y por último, durante la fase III se llevaron a cabo los ensayos correspondientes a la demanda de cloro y a la determinación de la presencia de trihalometanos comparando la eficiencia de la tecnología de membrana en la eliminación de los precursores, como único tratamiento o aplicando como pre-tratamiento la coagulación y floculación hidráulica. Hay que hacer hincapié que durante esta última fase de la investigación se han utilizado diferentes dosis de ácidos húmicos para la aportación de materia orgánica disuelta al agua, con el fin de estudiar al máximo trabajo ambas configuraciones de tratamientos para la potabilización de agua.

4.1. COMPORTAMIENTO GENERAL DE LA MEMBRANA

Durante la investigación realizada con la planta de ultrafiltración no se produjo ninguna rotura de la membrana, así como el comportamiento de los recursos externos asociados a ella fue excepcional sin inconvenientes en cuanto a su integridad física o química. No se han presentado además indicios de deterioro ni pérdidas de fiabilidad de los materiales constitutivos de la membrana de ultrafiltración.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el comportamiento mecánico de la membrana así como la evolución de la presión transmembrana a lo largo de todo el periodo de investigación. La Figura 20 presenta la evolución de la presión transmembrana durante la fase I y la fase II de la investigación en donde la tecnología de ultrafiltración fue sometida a diversos cambios físicos y químicos con o sin la aplicación de la coagulación y la floculación hidráulica como pre-tratamientos.

Como puede apreciarse en la Figura 20, la presión transmembrana (PTM) fue constante y con un valor medio de $-0,198$ bar desde el comienzo de la investigación hasta los 150 primeros días de funcionamiento (delimitada por la línea azul). Tras este periodo de tiempo, la PTM aumentó considerablemente hasta alcanzar valores máximos de $-0,5$ bar y medios de $-0,425$ bar. Este hecho coincidió con el cambio de suministro de agua en la estación de tratamiento de agua potable, del embalse de Canales al embalse de Quéntar debido a operaciones de mantenimiento de las captaciones de alta.

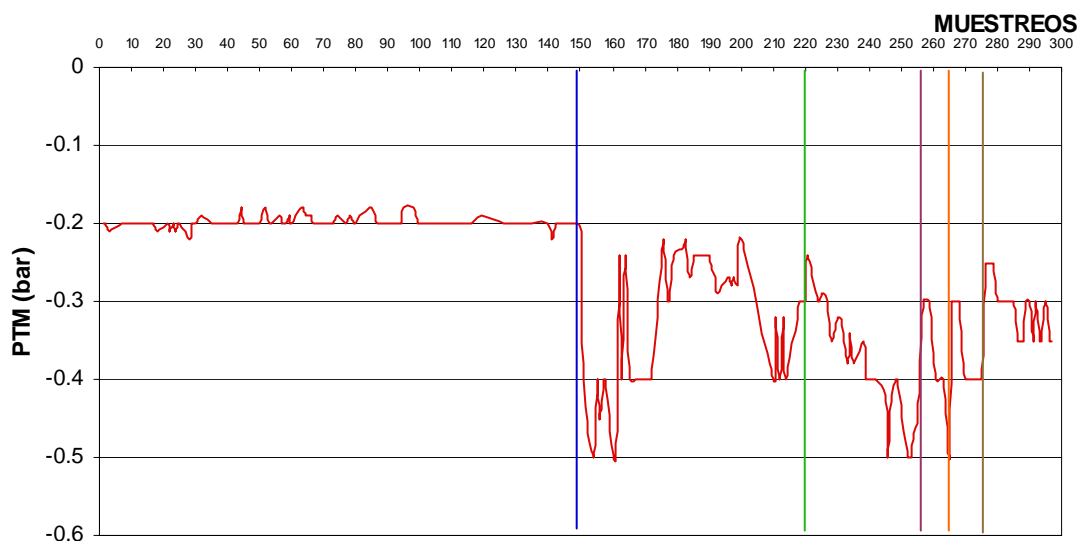


Figura 20. Evolución de la presión transmembrana para la planta de ultrafiltración durante el estudio.

La calidad del agua de Quéntar, aunque generalmente es mejor que la del agua de Canales, debido a estar muchos meses en inactividad el canal que viene de dicho embalse, la suciedad arrastrada por el agua fue significativa, causando una rápida obstrucción del sistema de membrana con una brusca variación en la PTM.

Tras no más de 10 días se volvió a reestablecer el suministro del embalse de Canales, manteniéndose problemas en la calidad de las aguas, apreciándose una recuperación de la PTM, pero no hasta los valores iniciales, no siendo posible bajar de $-0,24$ bar, alcanzando un valor medio de $-0,3$ bar. Además de esto, fue evidente la gran variabilidad de la presión y cómo ésta aumentaba con demasiada rapidez, siendo los contralavados completamente ineficaces para reestablecerla. En estas circunstancias se variaron las características del proceso como se comentó en la sección de materiales y métodos,

aumentando la frecuencia de las limpiezas químicas con cloro y con ácido cítrico hasta final de la fase I de la investigación. Durante este último periodo de la fase I se incrementaron considerablemente las limpiezas CIP, tratando de recuperar la PTM original.

La línea verde delimita el momento del inicio de la fase II de la investigación. Entre la línea verde y la línea morada se refleja la etapa en la que la presión diferencial en el floculador hidráulico se encontraba en los valores más bajos correspondientes a 6,5 mbar. Se puede apreciar como la PTM descendió a valores por debajo de -0.25 bar tras la fase I, debido a la mayor frecuencia de las limpiezas químicas y CIP realizadas, pero no se solucionó el problema del aumento rápido de la PTM al trabajar con la coagulación-floculación hidráulica, la cual afectó negativamente al no poder recuperar la pTM tras las limpiezas químicas, con el consiguiente incremento continuado hasta valores de riesgo para la membrana. En esta etapa y con las condiciones de presión diferencial indicadas, la PTM presentaba como valor medio -0.388 bar y la tendencia siempre fué al aumento. Igual tendencia al aumento en la PTM y una ineficacia de los contralavados, para eliminar el ensuciamiento de la membrana, se puede concluir de la gráfica para las zonas comprendidas entre las líneas morada y naranja, correspondiente al periodo de presión diferencial 20 mbar.

A partir de la línea naranja, para los dos periodos de la investigación delimitados por la línea de color marrón, correspondientes a la configuración de 70 mbar y 100 mbar en el floculador hidráulico respectivamente, se variaron las condiciones de funcionamiento en la producción y los contralavados, obteniéndose una mejora en los valores de PTM. Así para una presión diferencial de 70 mbar, la presión transmembrana fluctuó entre -0,3 y -0,4 bar manteniéndose prácticamente estable en comparación con las etapas anteriores. Cuando se incrementó la presión diferencial del floculador a 100 mbar, se apreció nuevamente una mejora con fluctuaciones de la PTM entre -0,25 y -0,35 bar.

Es importante hacer hincapié en que la presión nunca fue recuperada hasta los valores iniciales de funcionamiento con valores inferiores a los -0,2 bar de PTM después del inconveniente con el cambio de agua de captación y que tanto los contralavados como las limpiezas químicas fueron ineficaces a la hora de devolver la PTM a los valores iniciales de la investigación. Según los resultados obtenidos y plasmados en la Figura 20, la coagulación y la floculación hidráulica afectaron negativamente a la PTM del modulo de ultrafiltración,

incrementándola de forma constante e ininterrumpida. Aunque por otro lado queda claramente evidenciado que el cambio en la configuración de trabajo de la planta, así como el aumento en la presión diferencial en el floculador hidráulico afectaron favorablemente a la regulación de la PTM.

A tenor de los resultados reflejados anteriormente, es esperable la existencia de diferencias estadísticamente significativas para los valores de PTM en cada una de las fases comparadas, tal como refleja la Tabla 15.

Tabla 15. Análisis de la varianza para los diferentes valores de presión transmembrana en los diferentes periodos de la investigación (Fases Experimentales I y II).

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	1,1311	10	0,1131	49,11	0,0000
Dentro de los grupos	0,42612	185	0,0023		
Total corregido	1,5572	195			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 16) muestra las diferencias entre los grupos comparados, presentando tres grupos bien diferenciados. El de mayor PTM destaca por valores medios superiores a -0,36 bar encontrándose las fases de trabajo con coagulación-floculación trabajando a 6,5, 20 y 70 mbar de presión diferencial, así como el periodo de ensuciamiento por operaciones de mantenimiento en las redes de alta.

Tabla 16. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de presión transmembrana en los diferentes periodos de la investigación (Fases Experimentales I y II).

Periodo de análisis	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	-0,381	X
9	257-265	-0,367	X
6	151-180	-0,361	X
10	267-276	-0,360	X
11	277-297	-0,312	X
7	181-219	-0,284	X
1	0-30	-0,203	X
5	121-150	-0,202	X
4	91-120	-0,197	X
2	31-60	-0,196	X
3	61-90	-0,193	X

En el extremo opuesto aparecen los cinco primeros periodos de la fase I de la investigación, con PTM en torno a -0,2 bar y sin diferencias estadísticamente significativas entre los valores registrados. Como grupo intermedio aparece el ensayo con coagulación-

floculación a un valor de 100 mbar de presión diferencial y el último periodo de la fase I en el que se procedió a incrementar las frecuencias en las limpiezas químicas para recuperar la PTM, ambos con valores en torno a los -0,3 bar.

4.2. RESULTADOS FASE I

Los resultados que se expondrán a continuación corresponden a los obtenidos para diversos parámetros físico-químicos y microbiológicos usando la tecnología de membranas de ultrafiltración como tratamiento integral de potabilización bajo las condiciones de trabajo explicadas en apartados anteriores.

4.2.1. Parámetros microbiológicos

4.2.1.1. Coliformes fecales y E. coli.

La determinación analítica de bacterias coliformes tiene una amplia aplicación, principalmente en aguas limpias, debido a la importancia de ser los principales indicadores de contaminación fecal. Este grupo de microorganismos está formado por bacilos gram-negativos anaerobios facultativos pertenecientes a la familia Enterobacteriaceae que fermenta la lactosa con producción de gas en menos de 48 h y a temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Dentro de este grupo podemos considerar diferentes géneros como *Escherichia*, *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, todos presentes en el intestino de humanos y animales. Dentro de los coliformes totales, están los coliformes fecales, un grupo de bacterias que se caracterizan por crecer bajo las mismas condiciones sólo que a una temperatura de $44 \pm 2^\circ\text{C}$, el cual está representado mayoritariamente por los géneros *Escherichia* y *Klebsiella*.

La Figura 21 muestra la evolución de la presencia de coliformes fecales en las muestras tanto del influente como del efluente durante la primera fase de la experimentación. Como puede apreciarse en la figura, los valores para el influente variaron entre 185000 ufc/100 ml y 15 ufc/100 ml, con una media de 2240 ufc/100 ml. A pesar de esta gran variabilidad, el análisis de varianza mostró que no existían diferencias

estadísticamente significativas entre los periodos comparados (Tabla 17), destacando que los valores elevados se correspondían con muestras puntuales sin continuidad en el tiempo.

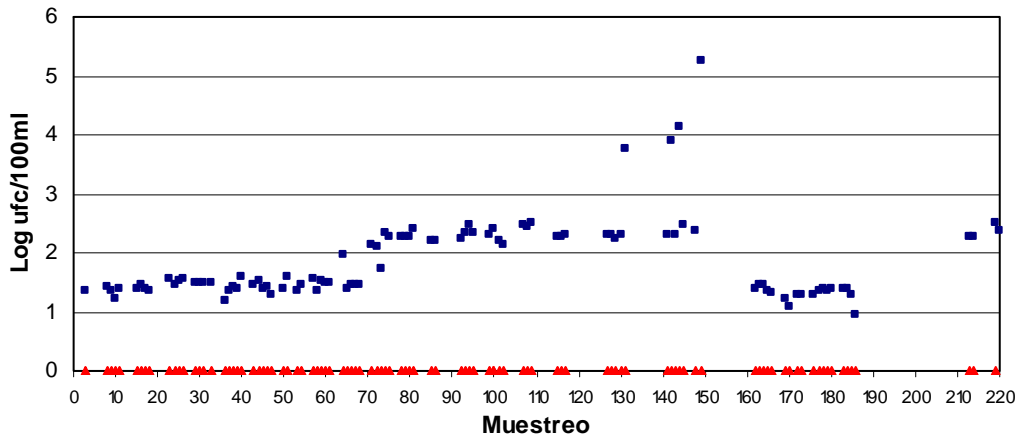


Figura 21. Presencia de coliformes fecales en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

Tabla 17. Análisis de la varianza para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$3,3369 \times 10^9$	6	$5,56152 \times 10^8$	1,67	0,1379
Dentro de los grupos	$3,06862 \times 10^{10}$	92	$3,33546 \times 10^8$		
Total corregido	$3,40231 \times 10^{10}$	98			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 18) muestra una elevada homogeneidad entre los valores obtenidos, salvo para el periodo que comprende los muestreos 121 y 150, el cual marca las diferencias estadísticas entre los diferentes periodos comparados. Para el resto de periodos no se aprecian diferencias estadísticas, aunque sí es destacable un importante salto en los valores medios.

Tabla 18. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
6	151-180	22,0	X
1	1-30	27,3	X
2	31-60	28,1	X
7	181-219	110,8	X
3	61-90	122,4	X
4	91-120	224,3	X
5	121-150	17870,9	X

Las muestras obtenidas para el efluente presentaron total ausencia de coliformes fecales a lo largo de todo este periodo de investigación, lo que supone un rendimiento del 100% en su eliminación, el cual no se afectó por la variación en la concentración de coliformes en el influente. Es importante referirse a que el agua utilizada durante la investigación obedece a la calidad de un agua superficial dispuesta para potabilización sin ninguna manipulación externa, cuyas variaciones de calidad obedecieron a condiciones ambientales, cambios en el suministro de agua o a operaciones de mantenimiento.

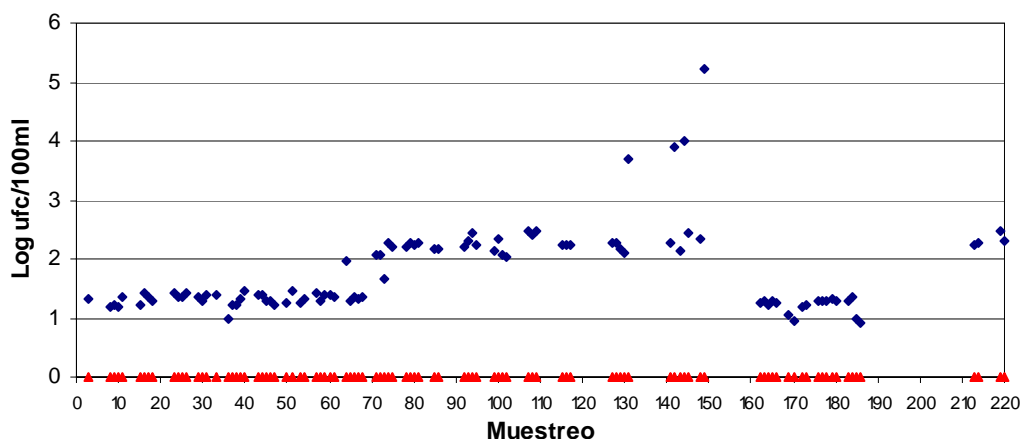


Figura 22. Presencia de *E. coli* en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

La Figura 22 muestra la evolución de la presencia de *E. coli* en el influente y efluente para la planta de Ultrafiltración. Según los resultados obtenidos *E. coli* representó el 82% del total de los coliformes fecales, fluctuando en el influente entre 170000 ufc/100 ml y 10 ufc/100 ml con una media de 2026 ufc/100 ml. Nuevamente, el análisis de varianza (Tabla 19) no mostró diferencias estadísticamente significativas para las concentraciones de *E. coli* en las muestras del influente tomadas durante la primera fase de la investigación.

Tabla 19. Análisis de la varianza para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$2,74091 \times 10^9$	6	$4,56818 \times 10^8$	1,62	0,1504
Dentro de los grupos	$2,59414 \times 10^{10}$	92	$2,81972 \times 10^8$		
Total corregido	$2,86823 \times 10^{10}$	98			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 20) es análogo al obtenido para los coliformes fecales, destacando nuevamente el periodo de la investigación comprendido entre los días

121 y 150, como el de mayor presencia de *E. coli*, debido a diferentes muestreos puntuales muy elevados coincidentes en este periodo de la investigación.

Tabla 20. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
6	151-180	17,1	X
1	1-30	21,1	X
2	31-60	21,4	X
7	181-219	102,0	X
3	61-90	107,6	X
4	91-120	195,0	X
5	121-150	16192,7	X

De igual manera que para los coliformes fecales el efluente presentó una total ausencia de *E. coli* en todos los ensayos realizados durante la fase I de la investigación, concluyendo que la eficiencia de la membrana en su eliminación fue del 100%, comprobando la efectividad en el cribado realizado por la misma. De la misma manera se asegura que la calidad del permeado es independiente de la calidad del agua de entrada a la planta.

4.2.1.2. *Enterococos fecales*

Los enterococos fecales son bacterias en forma de cocos que forman generalmente cadenas, Gram positivas, catalasa negativas y que poseen el antígeno D. Para el análisis de aguas, los enterococos son considerados como indicadores de contaminación fecal, aunque es importante remarcar que su presencia en el agua puede proceder ocasionalmente de otros hábitats.

La Figura 23 muestra la evolución del recuento de enterococos intestinales durante la fase I de la investigación utilizando como tratamiento integral la membrana de ultrafiltración. Como claramente puede observarse, en todos los ensayos realizados para el agua de entrada a la planta hubo presencia de enterococos, siendo de una amplia variabilidad. Los valores para el influente fluctuaron entre 6500 ufc/100 ml y 2 ufc/100 ml, y presentaron un valor medio de 97 ufc/100 ml. A pesar de esta considerable variabilidad, el análisis de varianza no mostró diferencias estadísticamente significativas (Tabla XX), motivado por las elevadas diferencias entre los valores máximos (puntuales) y los mínimos.

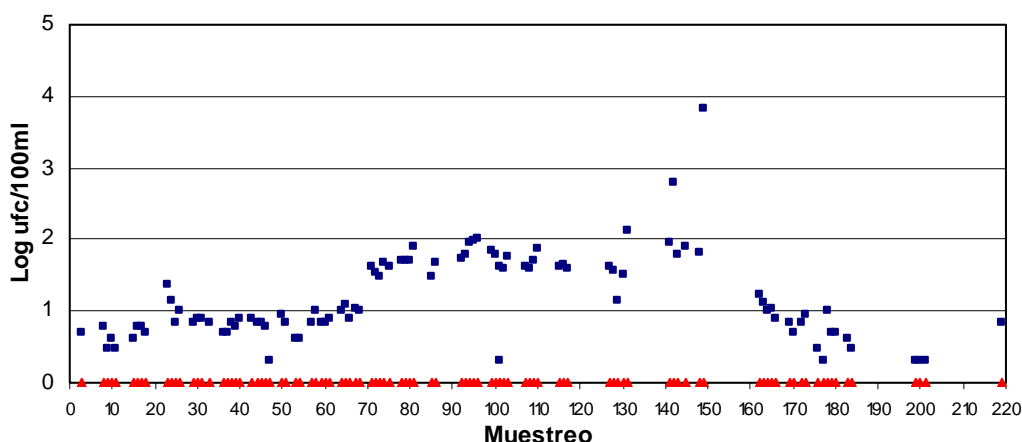


Figura 23. Presencia de enterococos fecales en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

Tabla 21. Análisis de la varianza para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$4,53473 \times 10^6$	6	$7,55788 \times 10^5$	1,88	0,0920
Dentro de los grupos	$3,73360 \times 10^7$	93	$4,01463 \times 10^5$		
Total corregido	$4,18707 \times 10^7$	99			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 22) es análogo a los obtenidos para coliformes fecales y *E. coli*, alcanzándose los mayores valores para el periodo de la investigación comprendido entre los días 121 y 150, debido a diferentes muestreos puntuales muy elevados coincidentes en este periodo de la investigación.

Tabla 22. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de enterococos en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
7	181-219	3,33	X
2	31-60	6,55	X
1	1-30	7,47	X
6	151-180	8,00	X
3	61-90	33,29	X
4	91-120	58,88	X
5	121-150	699,54	X

Tal como sucediera para los indicadores de contaminación fecal anteriormente analizados, el efluente de la planta siempre presentó una completa ausencia de este tipo de indicador, evidenciando claramente la eficacia en el proceso de cribado de la tecnología de

ultrafiltración. Puede apreciarse también como a pesar de las variaciones en el influente la calidad del efluente permanece inalterable.

4.2.1.3. *Clostridium perfringens*.

Clostridium perfringens es una especie bacteriana anaeróbicas, Gram-positivas y formadoras de esporas que se encuentra en los intestinos de los seres humanos y de varios animales, motivo por el cual su presencia en el agua es considerada como indicador de contaminación fecal, destacable por su resistencia a factores ambientales y a los procesos de desinfección. La Figura 24 muestra la progresión de los *clostridium perfringens* para la fase I de la investigación.

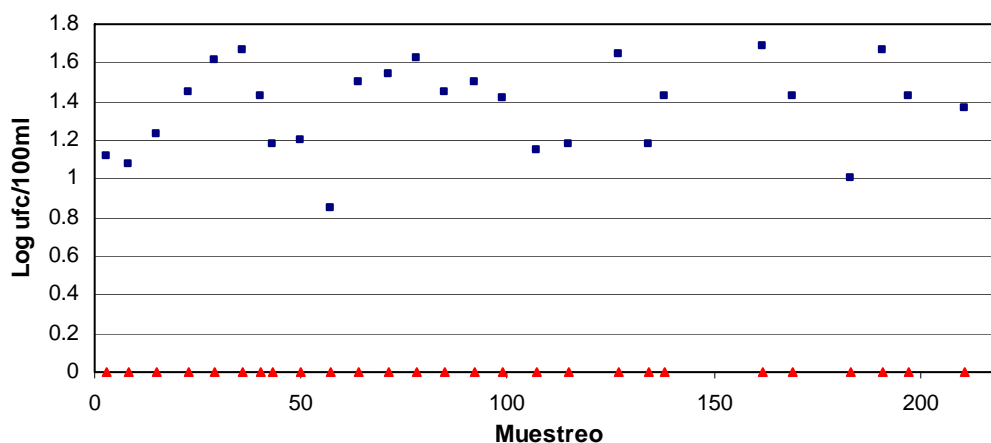


Figura 24. Presencia de *Clostridium perfringens* en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

Al igual que en el caso de los enterococos y coliformes, estaban presentes en todas las muestras analizadas del influente de la planta, con una variabilidad evidente, entre 46 ufc/100 ml y 7 ufc/100 ml, aunque menos destacable, no observándose diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos comparados (Tabla 23).

Tabla 23. Análisis de la varianza para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	653,49	6	108,92	0,68	0,6638
Dentro de los grupos	3339,18	21	159,01		
Total corregido	3992,68	27			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 24) muestra una gran similitud entre los periodos comparados con una mayor homogeneidad entre grupos que para los indicadores de contaminación fecal anteriormente descritos.

Tabla 24. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
4	91-120	21,75	X
2	31-60	22,20	X
1	1-30	22,20	X
6	151-180	28,66	X
5	121-150	28,67	X
7	181-219	31,75	X
3	61-90	34,25	X

Al igual que para los anteriores indicadores, el permeado en todas las muestras estuvo exento de este indicador, teniendo la planta un rendimiento de eliminación del 100 %.

4.2.1.4. Colífagos somáticos.

Los colífagos somáticos son un tipo de virus bacteriano compuesto por una simple cápsida cuyo genoma está constituido por un ARN simple. Son fagos virulentos capaces de infectar cepas seleccionadas de *E. coli* fijándose sobre los lipopolisacáridos o receptores de proteínas de la pared bacteriana y que pueden provocar lisis de la celular huésped, fijándose sobre la pared bacteriana al comienzo del proceso de infección. La presencia de colífagos somáticos en una muestra de agua indica normalmente contaminación fecal de origen humano o animal.

En la Figura 25 puede apreciarse su evolución durante la fase I, destacando su ausencia en el influente salvo en 5 muestreos coincidentes con los puntos de máxima contaminación para el resto de los indicadores de contaminación fecal, fluctuando entre 180 ufp/100 ml y 25 ufp/100 ml en el influente. El efluente presentó total ausencia, incluido en los muestreos en los que se registró presencia de indicador en el influente. De acuerdo con los resultados obtenidos, se pudo comprobar que la membrana era eficaz en la eliminación de este indicador de contaminación fecal, el cual destaca por presentar un tamaño muy inferior al de las bacterias.

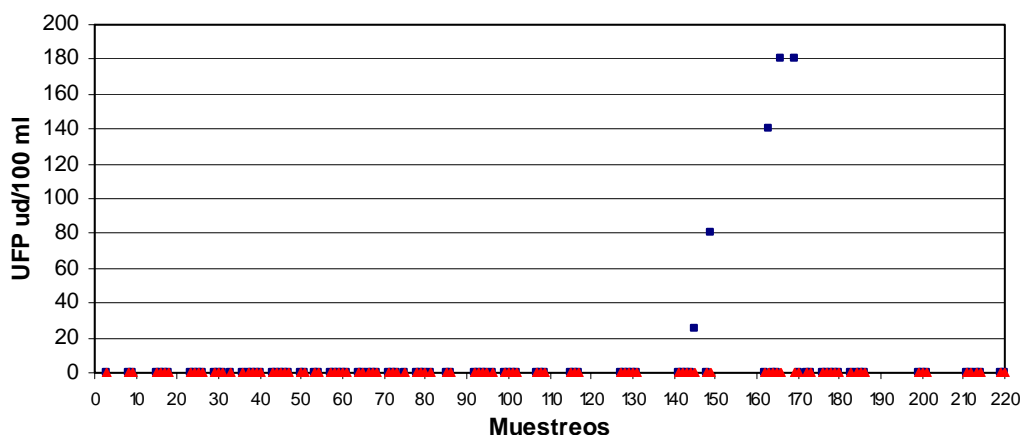


Figura 25. Presencia de colifagos somáticos en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

4.2.1.5. *Microorganismos aerobios cultivables a 22°C.*

Las aguas, cualquiera que sea su naturaleza, contienen multitud de microorganismos de diverso origen, procedentes por ejemplo del suelo y de la vegetación, cuya estimación global proporciona información útil para la evaluación y control de la calidad del agua. La importancia fundamental de este parámetro reside en la posibilidad de detectar cambios en la calidad microbiológica del influente, basándose en un control frecuente y a largo plazo. Además fueron útiles en todo el estudio como un indicador para la evaluación de la eficacia de los procesos de limpiezas químicas de la membrana de ultrafiltración, así como de la evolución del posible ensuciamiento de la cara limpia de la membrana y de las zonas de permeado.

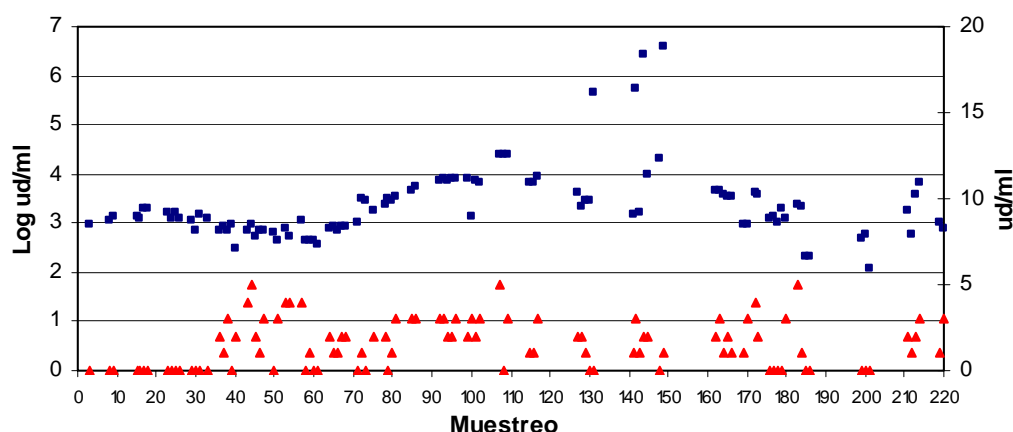


Figura 26. Presencia de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente (■) en escala logarítmica y efluente (▲) en ufc/ml para la planta de ultrafiltración.

La Figura 26 muestra la evolución de las bacterias aerobias cultivables en el influente, apreciándose como para el resto de indicadores de contaminación fecal analizados cierta variabilidad, fluctuando entre 3750000 ufc/ml y 300 ufc/ml, con una media de 75040 ufc/ml. Nuevamente hay un elevado valor para un total de cinco muestreos pertenecientes al periodo 5, entre los muestreos 121 y 150. Esta diferencia de valores hace que se obtengan diferencias estadísticamente significativas para los valores de bacterias aerobias entre los diferentes periodos comparados (Tabla 25).

Tabla 25. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$4,0366 \times 10^{12}$	6	$6,72767 \times 10^{11}$	3,78	0,0020
Dentro de los grupos	$1,6888 \times 10^{13}$	95	$1,77769 \times 10^{11}$		
Total corregido	$2,09246 \times 10^{13}$	101			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 26) muestra una gran similitud entre los diferentes periodos comparados con la excepción del periodo en el que se detectaron las puntas de máximo recuento.

Tabla 26. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
2	31-60	739,5	X
1	1-30	1351,5	X
7	181-219	1693,3	X
3	61-90	2222,5	X
6	151-180	2598,6	X
4	91-120	10511,3	X
5	121-150	620501,0	X

Con respecto al efluente es destacable la ausencia total de bacterias aerobias en los primeros 30 días de operación, coincidentes con el periodo en el que se aplica cloro en todos los contralavados, con tiempos de producción de 30 minutos a 700 l/h. Para el resto de muestreos se detectaron concentraciones entre 0 y 8 ufc/ml, con un valor medio de 2 ufc/ml. Dichos valores son netamente inferiores a los máximos contemplados en el R.D. 140/2003 sobre calidad de las aguas de consumo humano, donde se establece como valor paramétrico el de 100 ufc/ml

La Tabla 27 muestra el análisis de varianza realizado para los muestreos del efluente, apreciándose diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos para cada uno de los periodos comparados.

Tabla 27. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	de g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	46,99	6	7,83262	4,88	0,0002
Dentro de los grupos	152,41	95	1,6044		
Total corregido	199,41	101			

Esta situación es diferente con respecto al resto de indicadores empleados, al ser el único para el que se detectan muestreos positivos en el efluente durante la primera fase experimental. El Test de Rangos Múltiples (Tabla 28) muestra las diferencias existentes entre grupos destacando la ausencia para el primer periodo. Con respecto al resto de periodos no parece existir correlación con respecto al influente ya que para el periodo comprendido entre los muestreos 121 y 150 no hay un valor significativo en el efluente.

Tabla 28. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
1	1-30	0,0	X
5	121-150	1,25	X
7	181-219	1,25	X
3	61-90	1,44	X
6	151-180	1,57	XX
2	31-60	1,95	XX
4	91-120	2,4	X

Los datos del influente y del efluente no se ajustaron a una regresión lineal ($R^2 = 0.001$), hecho que nos permite asegurar que, no se encontró ninguna relación estadística entre los valores de aerobios a 22°C para el influente y el efluente, es decir que la concentración en el efluente no depende de la concentración en el agua de entrada, siendo la tecnología de ultrafiltración la directa responsable de la eliminación, sin depender de factores directos como la calidad del influente.

4.2.2. Parámetros físico-químicos.

Uno de los criterios sanitarios por medio de los cuales se determina la calidad de las aguas para el consumo humano son las características organolépticas de las mismas, entre las que podemos destacar la turbidez y el color por su relevancia. Junto con estas características, es importante valorar otras, entre las que debemos destacar el contenido en materia orgánica por su influencia sobre los propios caracteres organolépticos, así como en la generación de sub-productos de la desinfección química. Teniendo esto en cuenta, se han seleccionado un conjunto de parámetros físico-químicos de calidad para valorar la capacidad de las membranas de ultrafiltración en la mejora de dichos parámetros y con ello en la aplicabilidad de esta tecnología para la obtención de agua destinada al consumo humano.

4.2.2.1. Turbidez

La turbidez del agua es producida por la presencia de material particulado (en suspensión o coloidal) como arcillas, lodos, materia orgánica e inorgánica, algas, bacterias y otros microorganismos. La presencia de este tipo de materiales no permitirá la transmisión de luz en línea recta a través de la muestra de agua, absorbiéndose o dispersándose, dando lugar al aspecto turbio. Se puede destacar a los sistemas de filtración como los tratamientos más adecuados para reducir la turbidez del agua (Bentama, *et. al.*, 2004). La efectividad obtenida mediante el sistema de ultrafiltración ensayado se refleja en los resultados que a continuación se presentan.

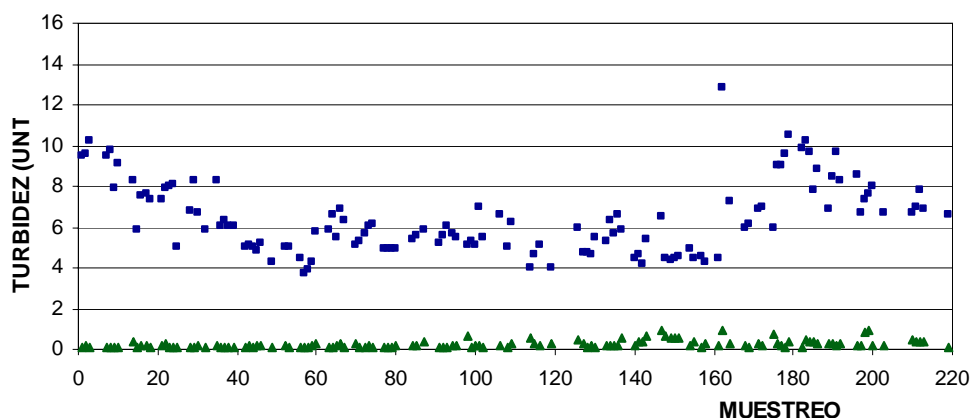


Figura 27. Valores de la turbidez en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

La Figura 27 muestra la evolución de los valores de turbidez tanto para el influente como para el efluente utilizando como tratamiento integral del agua el sistema de ultrafiltración. Los valores del influente oscilaron entre 12,8 y 3,71 UNT, y para el efluente entre 0,95 y 0,1 UNT, con valores medios de 6,4 UNT y 0.24 UNT respectivamente.

La Tabla 29 muestra la existencia de diferencias estadísticamente significativas para los valores de turbidez de las muestras de influente obtenidas en los diferentes periodos de la fase I de la investigación comparados.

Tabla 29. Análisis de la varianza para los valores de turbidez de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	193,177	9	32,1961	18,58	0,0000
Dentro de los grupos	209,697	121	1,73303		
Total corregido	402,873	127			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 30) muestra la existencia de grandes diferencias entre periodos para el influente, destacando dos de mayor turbidez entre los días 1 y 30 y los días 181 y 219, con medias superiores a 8 UNT, mientras que para los periodos entre los días 31 y 150 las medias estaban en torno a 5 UNT. No se observa una tendencia en los datos de turbidez del influente, aunque sí alta variabilidad entre los periodos de tiempo comparados. Es destacable que los periodos de máxima turbidez en el influente no están relacionados con la máxima contaminación microbiológica.

Tabla 30. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
5	121-150	5,22	X
2	31-60	5,28	X
4	91-120	5,39	X
3	61-90	5,64	X
6	151-180	6,91	X
1	1-30	8,01	X
7	181-219	8,14	X

Para las muestras del efluente se apreciaron al igual que para las del influente diferencias estadísticamente significativas entre los periodos comparados (Tabla 31) para los valores de turbidez.

Tabla 31. Análisis de la varianza para los valores de turbidez de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	1,08982	6	0,181636	6,45	0,0000
Dentro de los grupos	3,40598	121	0,0281486		
Total corregido	4,4958	127			

Los valores medios de salida para los diferentes periodos comparados oscilaron entre 0,13 UNT para los más bajos y 0,37 para los más altos, destacando que no hay relación con los valores del influente. Así para el periodo entre los días 1 y 30 en el que el influente presentaba valores altos, el efluente presentó valores bajos, mientras que para periodos con valores bajos en el influente como el periodo entre los días 121-150, se alcanzaron los mayores valores de turbidez en el efluente. Sí hay que destacar que algunos periodos comparados como el comprendido entre los días 181 y 219 presentaron altos valores tanto en influente como en efluente. Estas diferencias se muestran en la Tabla 32, donde se representa el Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez del efluente.

Tabla 32. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
2	31-60	0,129	X
1	1-30	0,148	X
3	61-90	0,151	X
4	91-120	0,213	XX
6	151-180	0,312	XX
7	181-219	0,325	X
5	121-150	0,371	X

Como puede apreciarse en la Figura 28, el rendimiento medio en reducción de la turbidez de la planta piloto fue de 96,1 %. Analizando los resultados obtenidos se puede observar que la totalidad de los muestreos del efluente presentaron un valor inferior a 1 UNT, cumpliendo de esta forma con la normativa actual aplicada a aguas para el consumo humano.

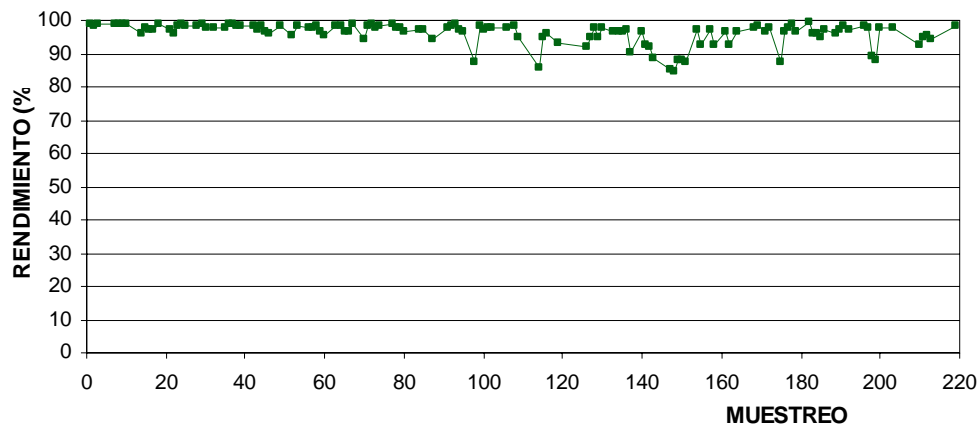


Figura 28. Rendimiento en la reducción de la turbidez para la planta de ultrafiltración.

La Figura 29 muestra, una comparación entre los valores de turbidez que presentaba el influente y el efluente, y se puede observar como los datos no se ajustaron a una regresión lineal con un $R^2 = 0.0092$. Esto pone de manifiesto que no existe ninguna relación entre los valores de la turbidez del efluente y la calidad del influente inicial, con lo cual se puede asegurar una calidad fija del agua tratada con respecto a este parámetro, debido a que la membrana se comporta como una perfecta barrera física impidiendo el paso de las partículas responsables de la turbidez del agua.

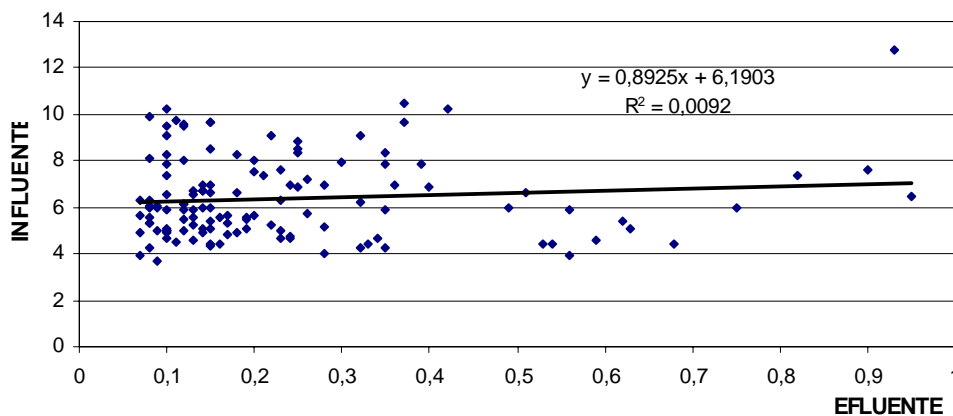


Figura 29. Regresión lineal entre los valores de turbidez del influente y efluente para la planta de Ultrafiltración.

4.2.2.2. pH.

Como anteriormente se comentó, el pH del agua es un factor muy importante a determinar principalmente en agua potable o susceptible de potabilizar, debido a que este parámetro puede influir en varias de las operaciones o procesos unitarios de tipo químico en una línea de tratamiento de agua potable y es un factor condicionante para otros resultados esperados en algunos parámetros importantes.

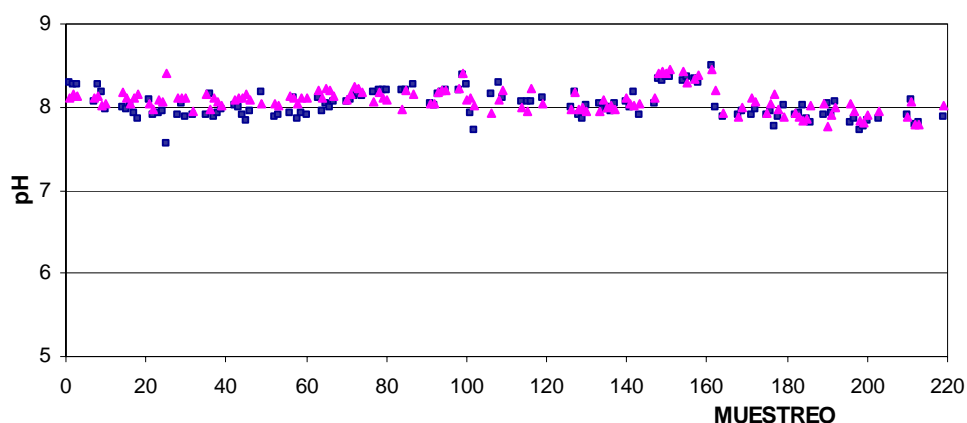


Figura 30. Variación del pH para el influente (■) y el efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.

La Figura 30 muestra los resultados de la evolución del pH para el influente cuyos valores oscilaron entre 8,5 y 7,71 con un valor medio de 8,03 y para el efluente cuyos valores oscilaron entre 8,45 y 7,7 con un valor medio de 7,94. El sistema de ultrafiltración no modificó en ningún momento este parámetro, debido a que la actividad de Ultrafiltración es netamente física.

4.2.2.3. Conductividad.

Se puede decir que la conductividad es la expresión numérica de la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica. Este valor corresponderá a la concentración y naturaleza de los iones que se encuentren presentes en la muestra, así como de la temperatura.

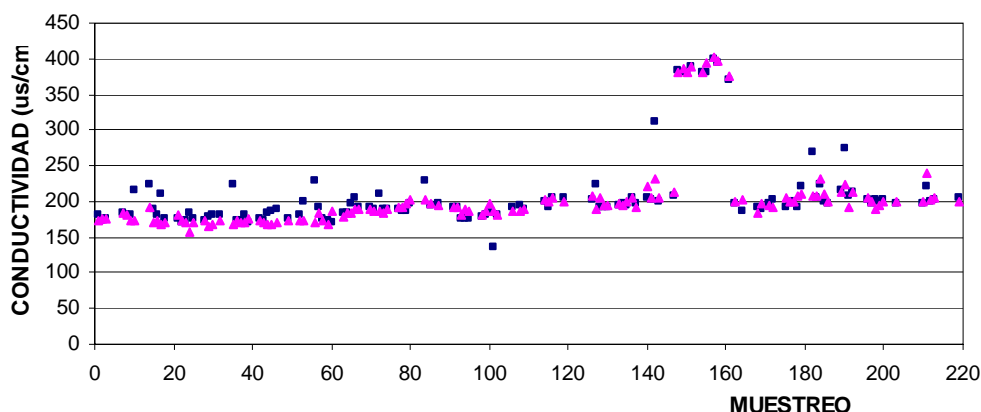


Figura 31. Variación de la conductividad eléctrica para el influente (■) y el efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

La Figura 31 muestra la evolución de la conductividad eléctrica tanto para el influente como para el efluente. Como se puede observar, no hay disminución ni diferencia significativa entre los valores de entrada ni de salida. Los valores medios de la conductividad para el influente y el efluente fueron de $208 \mu\text{s/cm}$ y $204 \mu\text{s/cm}$ respectivamente, con un rendimiento despreciable debido a la nula influencia de la membrana sobre las sales disueltas.

4.2.2.4. Color norma UNE

Usualmente cuando se examina el agua, las primeras propiedades que se suelen considerar son las de tipo organoléptico (color, sabor y olor), características inherentes a ella. Se entiende por color, para las aguas de consumo humano, como la propiedad óptica que consiste en modificar la composición espectral de la luz visible transmitida. El color en las aguas se debe a la presencia de iones metálicos naturales (hierro y manganeso), humus, materia orgánica disuelta y en suspensión y contaminantes domésticos entre otros. El color que produce la materia suspendida en el agua, se le denomina "Color aparente", y una vez eliminado el material suspendido, el color remanente se le conoce como "color verdadero" producido únicamente por los materiales disueltos, siendo este último el que se mide en los ensayos realizados para este parámetro.

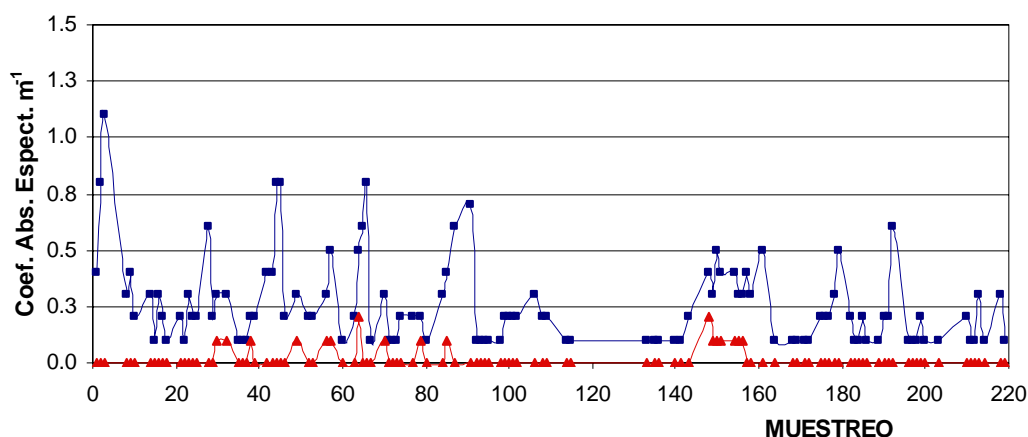


Figura 32. Variación del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.

Los datos que se muestran en la Figura 32 corresponden a los valores que presentaron tanto el influente como el efluente para el color medido a una longitud de onda de 436 nm. Siguiendo las especificaciones de la norma UNE, los valores de absorbancia se ven representados por medio del coeficiente de absorción espectral m^{-1} . Los valores para el influente fluctuaron entre 1,1 y 0,1, con una media de 0,25. Por otra parte, los valores tuvieron una bajísima fluctuación en el efluente, variando entre 0,2 y 0,0, con una media de 0,017.

La Tabla 33 muestra que no existen diferencias estadísticamente significativas para los valores del coeficiente de absorción espectral de las muestras del influente obtenidas en los diferentes periodos comparados de la fase I de la investigación.

Tabla 33. Análisis de la varianza para los valores del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	0,42963	6	0,0716 1	2,05	0,0653
Dentro de los grupos	3,77524	108	0,03495		
Total corregido	4,20487	114			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 34) de las muestras del influente muestra que la mayoría de los periodos están relacionados, no presentando por ello diferencias estadísticamente significativas, destacando como extremos el periodo comprendido entre los días 1 y 30 como el de mayor color en el influente, mientras que el periodo comprendido

entre los días 181-219 es el de menor color. Hay que destacar que esta agrupación de periodos es totalmente diferente a la observada para los parámetros microbiológicos e incluso a la turbidez.

Tabla 34. Test de Rangos Múltiples para los valores del coeficiente de absorción espectral (a_{436}) de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
7	181-219	0,168	X
4	91-120	0,193	XX
5	121-150	0,211	XXX
6	151-180	0,264	XXX
3	61-90	0,300	XX
2	31-60	0,305	XX
1	1-30	0,331	X

Se puede apreciar en la Figura 33 como el rendimiento de la membrana fue elevado con un porcentaje promedio de eliminación del 95% y donde sólo 17 del total de muestras analizadas para el color presentaron alguna medida de absorbancia y 15 de ellas con la más baja medida permitida por el equipo para dar como resultado un coeficiente de absorción espectral de 0,1. Con respecto a los bajos rendimientos que presentó la membrana en algunas de las 17 muestras, esto fue producto del bajo valor de color que presentaba la muestra de entrada.

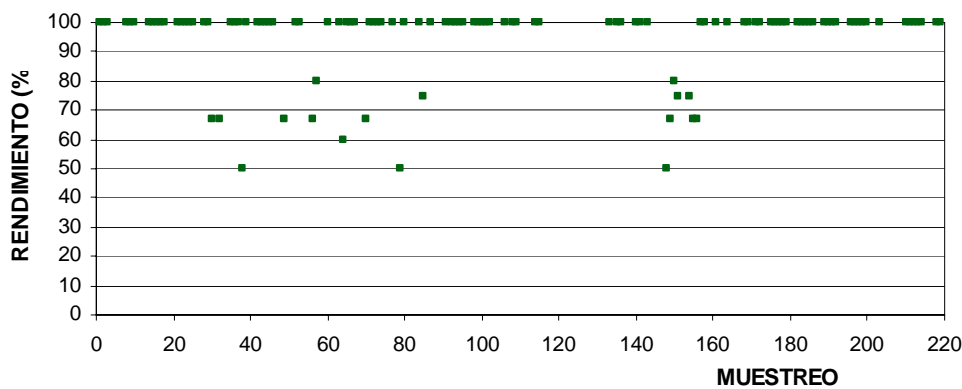


Figura 33. Rendimiento en la reducción del Color UNE para el influente y efluente para la planta de ultrafiltración.

Por otra parte como se observa en la Figura 34 no se halló ninguna relación entre los resultado del influente y el efluente ($R^2 = 0.046$) por lo que se concluye, como hasta ahora se ha venido expresando, que la acción de cribado de la membrana garantiza una calidad constante del permeado, independientemente de la calidad del influente.

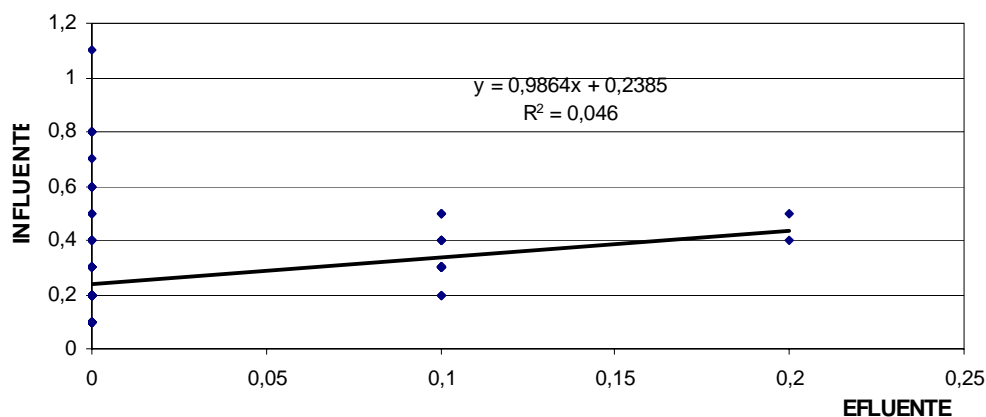


Figura 34. Regresión lineal de los valores del color medido a 436 nm del influente y el efluente para la planta de ultrafiltración.

Para los coeficientes de absorción espectral a 525 nm y 620 nm los valores de absorbancia tanto para el influente como para el efluente fueron nulos.

4.2.2.5. Color Pt-Co.

La Figura 35 muestra la evolución para el influente y el efluente en cuanto a este parámetro físico-químico del agua potable. Se puede apreciar como los resultados para el influente variaron entre 16 mg/l Pt-Co y 2 mg/l Pt-Co, con un valor medio de 3,46 y para el efluente los valores fueron constantes e iguales a 2 mg/l Pt-Co, a excepción de un solo día con un valor de 4 mg/l Pt-Co. Estos valores se pueden considerar como bajos si consideramos las indicaciones del R.D. 140/2003 que contempla como valor paramétrico 15 mg/l Pt-Co.

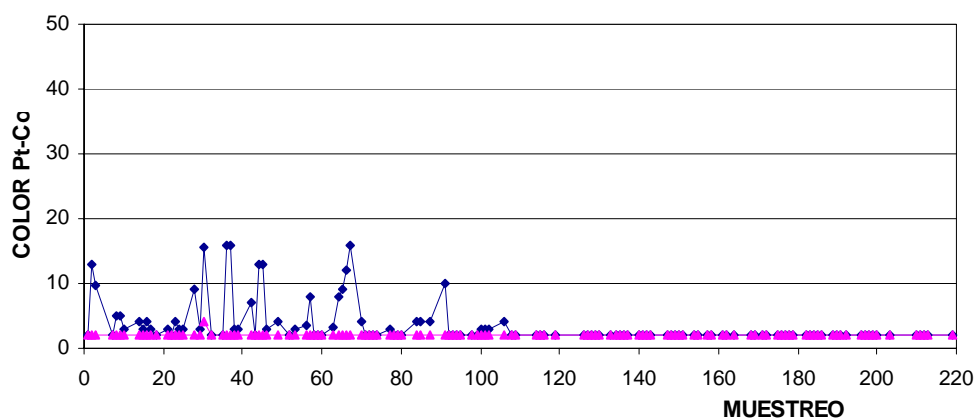


Figura 35. Evolución de los valores del color Pt-Co para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

Este parámetro es poco fiable ya que el ensayo se basa en una apreciación humana al realizar una comparación de la muestra con unos patrones pre-establecidos de concentraciones conocidas de Pt-Co. Además, cuando el valor no coincide, hay que hacer una aproximación al valor más cercano y por lo general las muestras del efluente son tan limpias que hay que hacer diluciones del patrón más bajo que es de 5 mg/l Pt-CO y aproximar el resultado, dando por lo tanto un valor mínimo de 2 mg/l Pt-Co. Los rendimientos de eliminación tienen como valor medio 38 % el cual es considerablemente más bajo en comparación con el color medido según la norma UNE. Esto se debe a que, como anteriormente se ha comentado, es un ensayo de apreciación y comparación visual con patrones y además, en la mayoría de los casos el influente era similar o presentaba poca diferencia con el valor del efluente.

4.2.2.6. Sólidos en suspensión.

Los sólidos pueden clasificarse según su tamaño, obedeciendo en parte a los métodos de eliminación de partículas del agua (Gómez y Hontoria, 2003). Por lo tanto y según esto, se puede considerar a los sólidos en suspensión como aquellas partículas presentes en el agua con un tamaño superior a 0.45 μm . Aunque los sólidos en suspensión no están determinados por la ley como un parámetro a medir para agua potable, es un buen indicador de evaluación del funcionamiento y rendimiento del sistema de eliminación por membrana como el proceso de ultrafiltración.

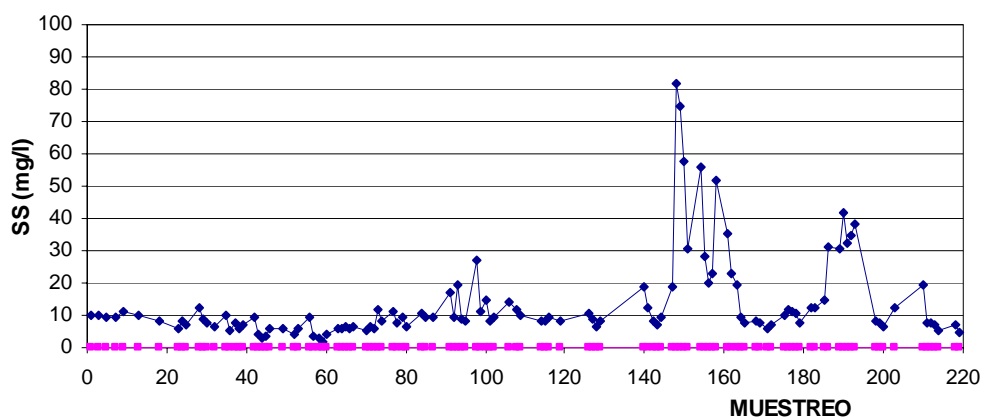


Figura 36. Valores de sólidos en suspensión (SS) para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración.

La Figura 36 muestra la evolución de las concentraciones de sólidos en suspensión para el influente y el efluente usando la ultrafiltración como tratamiento integral de potabilización. Los valores del influente variaron entre 81 y 2 mg/l con un valor medio de 13,5 mg/l. En el efluente obtenido se apreció una total ausencia de sólidos en suspensión en todos los ensayos realizados.

La Tabla 35 muestra la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los valores de sólidos en suspensión para los diferentes periodos de la fase I de la investigación comparados.

Tabla 35. Análisis de la varianza para la concentración de sólidos en suspensión de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	4616,09	6	769,35	5,15	0,0001
Dentro de los grupos	16734,10	112	149,41		
Total corregido	21350,2	118			

Mediante el Test de Rangos Múltiples (Tabla 36) apreciamos la variabilidad existente en la concentración de sólidos en suspensión de las muestras del influente, destacando como periodo de mayor concentración el comprendido entre los muestreos 121 y 150 y como el de menor concentración el comprendido entre los días 31 y 60. Hay que destacar que la distribución entre periodos comparados no es comparativa con la presentada para los análisis de turbidez y color, aunque si está más relacionada con los análisis microbiológicos, coincidiendo el periodo de mayor presencia de indicadores de contaminación fecal con el de mayor concentración de sólidos en suspensión.

Tabla 36. Test de Rangos Múltiples para la concentración de sólidos en suspensión de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
2	31-60	5,62	X
3	61-90	7,73	X
1	1-30	9,09	XX
4	91-120	11,96	XXX
7	181-219	17,12	XXX
6	151-180	19,27	XX
5	121-150	24,75	X

El rendimiento obtenido en la eliminación de sólidos en suspensión por la planta fue del 100%, independientemente de la calidad del influente, lo que pone de manifiesto la eficacia de la membrana en la retención de materias en suspensión, las cuales presentan un tamaño superior a $0,45 \mu\text{m}$, valor muy superior al tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración.

4.2.2.7. Índice de oxidabilidad al permanganato.

El índice de oxidabilidad al permanganato es una medida convencional de la contaminación del agua por materia orgánica y materia inorgánica oxidables. Se utiliza fundamentalmente para evaluar la calidad de las aguas potables y aguas naturales como las superficiales y subterráneas. Se entiende por índice de oxidabilidad al permanganato la concentración másica del oxígeno equivalente a la cantidad de ión permanganato consumida cuando una muestra de agua se trata con este oxidante en condiciones definidas. El índice de permanganato no puede considerarse como una medida de la demanda de oxígeno o del contenido total de materia orgánica pero sí es un buen parámetro estimativo del contenido de estos materiales en el agua. Muchos compuestos orgánicos se oxidan solo parcialmente en las condiciones del ensayo, dado que la oxidación es, generalmente, incompleta. A pesar de esto, el parámetro está directamente relacionado con la concentración de materia orgánica presente en las muestras de agua.

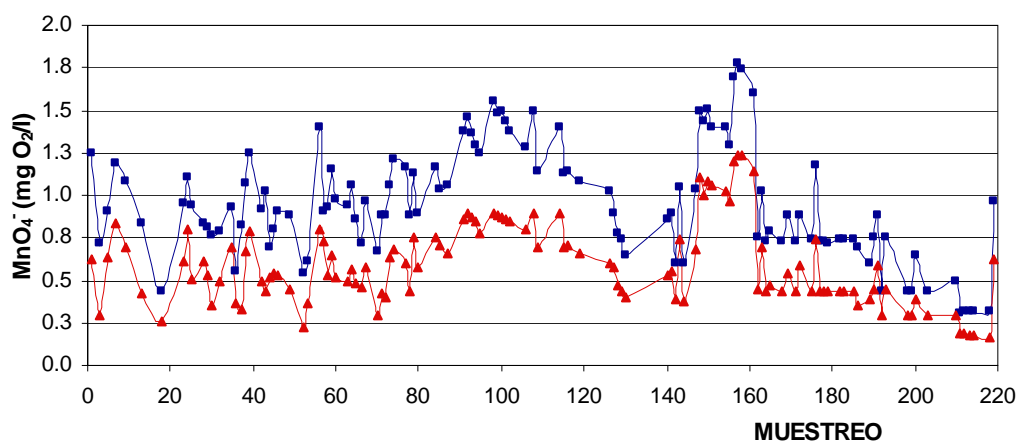


Figura 37. Valores de oxidabilidad al MnO_4^- para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.

La Figura 37 muestra la evolución de los valores del índice de oxidabilidad al permanganato para el influente y para el efluente obtenidos durante la fase I de la

investigación. Los valores iniciales del influente oscilaron entre 1,78 mgO₂/l y 0,31 mgO₂/l, apreciándose una variación muy parecida para el efluente con resultados entre 1,24 mgO₂/l y 0,16 mgO₂/l. A partir de los valores del influente se obtuvo una media de 0,96 mgO₂/l ± 0,33, mientras que para el efluente, la media fue de 0,59 mgO₂/l ± 0,24.

Si consideramos los diferentes periodos de la fase I de la investigación podemos apreciar que la calidad del influente es variable sin seguir una pauta determinada, observándose diferencias estadísticamente significativas para los valores obtenidos en cada uno de los periodos comparados (Tabla 37).

Tabla 37. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	5,88349	6	0,9805810	15,23	0,0000
Dentro de los grupos	7,27317	113	0,0643643		
Total corregido	13,1567	119			

Mediante el Test de Rangos Múltiples (Tabla 38) apreciamos la variabilidad existente en la oxidabilidad del permanganato de las muestras del influente, destacando como periodo de máxima concentración el comprendido entre los días 91 y 120. Sin embargo, la concentración de materia orgánica en el influente fue muy baja si tenemos en cuenta las concentraciones reflejadas para el parámetro oxidabilidad al permanganato en el R.D. 140/2003, donde se marca un valor paramétrico de 5 mg O₂/l. Hay que destacar que los periodos de máxima o mínima presencia de materia orgánica no estaban relacionados con la mayor o menor presencia de sólidos en suspensión, color, turbidez o calidad microbiológica de las muestras del influente.

Tabla 38. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestreos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
7	181-219	0,568	X
2	31-60	0,903	X
1	1-30	0,909	XX
5	121-150	0,970	XX
3	61-90	0,976	XX
6	151-180	1,076	X
4	91-120	1,339	X

El rendimiento medio obtenido en reducción de la oxidabilidad al permanganato fue del $39\% \pm 7,97$ (Figura 38), lo cual nos da una clara evidencia de las dificultades y la gran debilidad que presenta la tecnología de ultrafiltración para la eliminación de la materia orgánica disuelta presente en el influente. Los porcentajes de eliminación nunca superaron el 60 %, y llegaron a ser tan bajos como el 20 %.

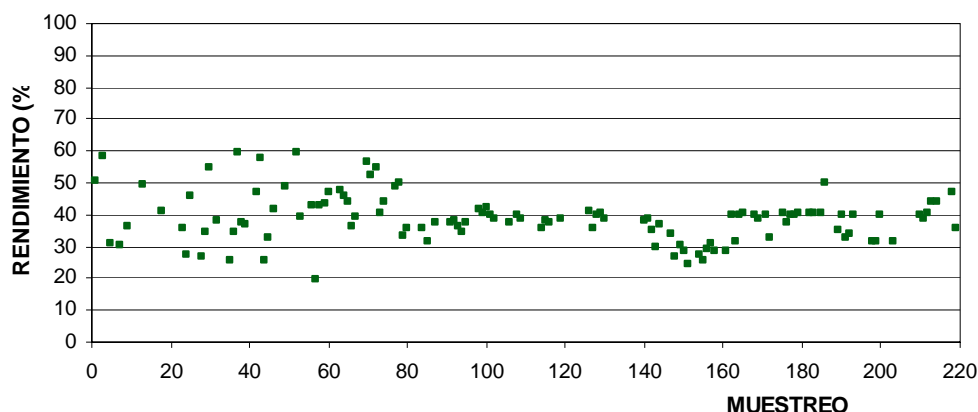


Figura 38. Rendimiento en la reducción del índice de oxidabilidad al MnO_4^- para la planta de ultrafiltración.

Nuevamente para el efluente nos encontramos con diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos para los diferentes periodos comparados (Tabla 39).

Tabla 39. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	2,57021	6	0,428369	11,18	0,0000
Dentro de los grupos	4,32948	113	0,038314		
Total corregido	6,89969	119			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 40) para las muestras del efluente nos muestra la variabilidad existente entre los periodos comparados, destacando que la distribución es similar a la observada para las muestras del influente, siendo el periodo de máxima concentración el comprendido entre los días 91 y 120 y el de mínima concentración el comprendido entre los días 181 y 219. Estos resultados ponen de manifiesto cierta correlación entre los valores del influente y efluente.

Tabla 40. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato de las diferentes muestras del efluente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
7	181-219	0,348	X
2	31-60	0,532	X
1	1-30	0,551	X
3	61-90	0,558	X
5	121-150	0,638	XX
6	151-180	0,721	XX
4	91-120	0,822	X

La Figura 39 representa la correlación que existe entre los valores de oxidabilidad al permanganato del influente y efluente para la fase 1 de la investigación. Existe claramente una fuerte correlación entre los resultados ($R^2 = 0,9109$), lo cual pone de manifiesto que el valor obtenido en el efluente tiene una directa relación con el influente, es decir, que las condiciones esperadas del efluente en cuanto a la presencia de materia orgánica disuelta dependen de la calidad del influente.

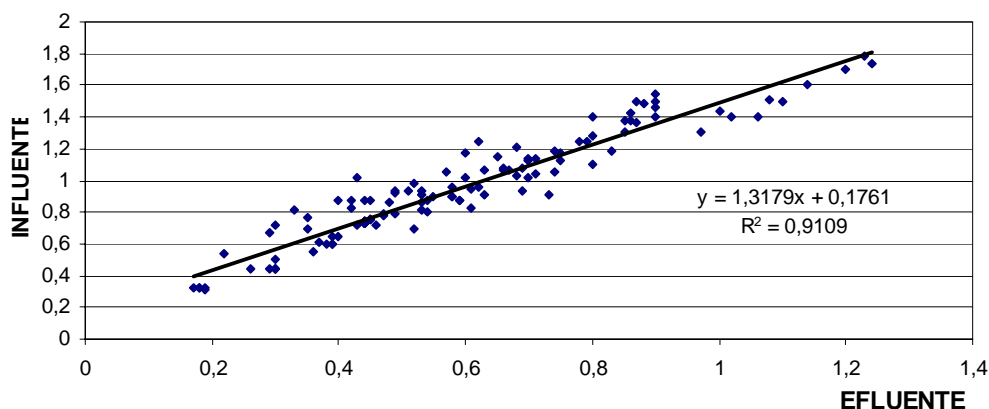


Figura 39. Correlación entre los valores del índice de oxidabilidad al permanganato del influente y efluente de la planta de ultrafiltración.

4.2.2.8. Materia orgánica medida a 254 nm.

La Figura 40 muestra la evolución de los valores de la medición de la materia orgánica disuelta por medio de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm para el influente y para el efluente obtenidos durante la fase I de la investigación. Los valores iniciales del influente expresados en unidades UVA (m^{-1}) oscilaron entre 3,9 y 1,13 m^{-1} ,

mientras que los del efluente variaron entre 2,2 y 0.1 m⁻¹, apreciándose un comportamiento similar al observado para la oxidabilidad al permanganato.

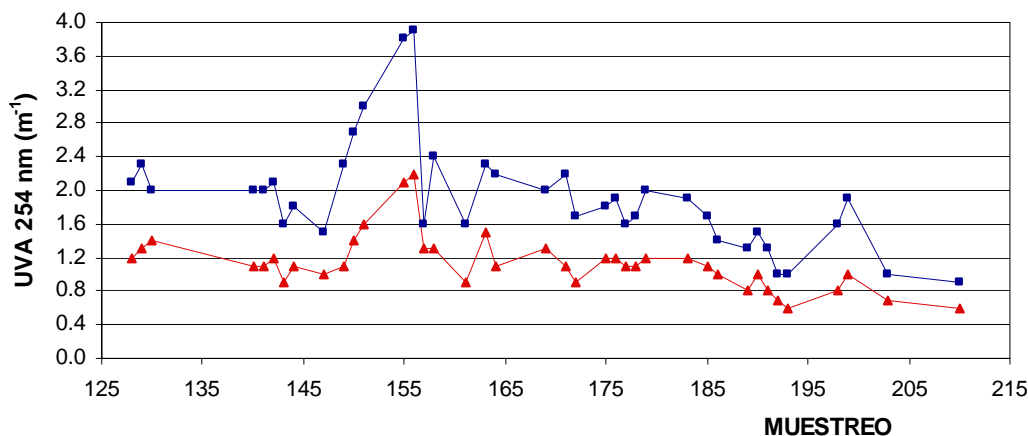


Figura 40. Valores de materia orgánica UVA 254 nm para el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración.

Para este parámetro se obtuvo un rendimiento medio de reducción de 39,6 % ± 7,42 (Figura 41). Esto, junto con los resultados del índice de oxidabilidad al permanganato, nos da una clara evidencia de las dificultades que presenta el proceso de ultrafiltración para la eliminación de la materia orgánica disuelta presente en el agua susceptible de potabilización. Los porcentajes de eliminación nunca superaron el 53 %, y llegaron a ser tan bajos como el 20 %.

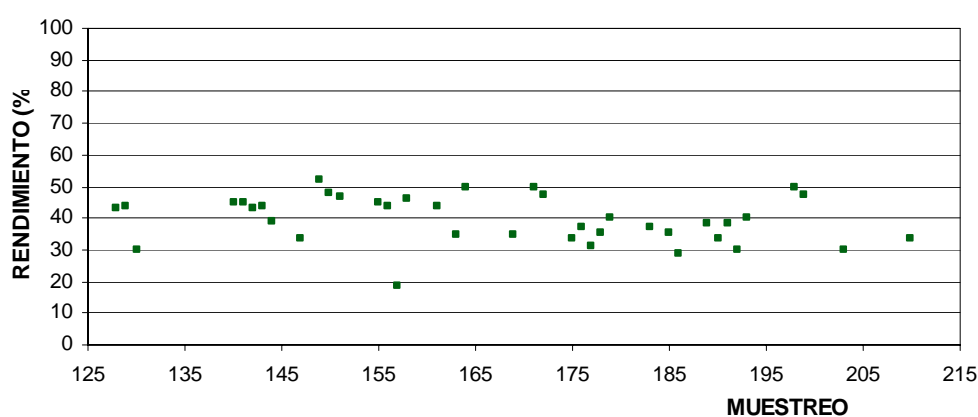


Figura 41. Rendimiento en la reducción para la materia orgánica disuelta UVA 254nm para la planta de ultrafiltración.

La Figura 42 representa la correlación que existe entre los valores de materia orgánica disuelta UVA 254nm del influente y efluente para la fase I. Existe claramente una

fuerte correlación entre los resultados ($R^2 = 0,8769$), lo cual evidencia, al igual que para el índice de oxidabilidad al permanganato, que los valores esperados para el efluente dependen directamente de la calidad del influente.

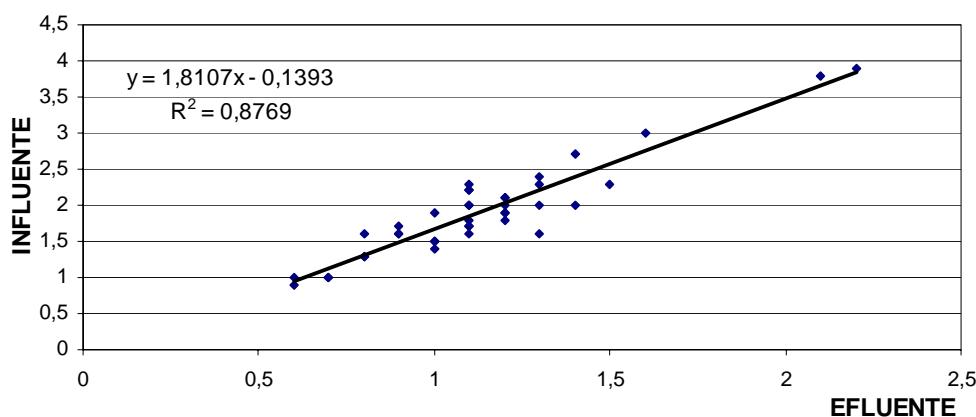


Figura 42. Regresión lineal entre los valores de materia orgánica disuelta UVA 254nm del influente y efluente para la planta de Ultrafiltración.

4.2.3. Análisis de distribución de partículas.

El mecanismo de acción de la tecnología de ultrafiltración aplicada es completamente físico mediante retención según el tamaño de la partícula por medio de un cribado. Dado este mecanismo de acción, parece lógico pensar en el análisis de distribución de partículas para comprender el funcionamiento de estos sistemas, a la vez que valoramos el rango de partículas en el que es efectivo el sistema de ultrafiltración, teniendo así un nuevo parámetro de control que nos ayudará a determinar la capacidad de retención de ciertos elementos por el sistema, como es el caso de los parámetros microbiológicos (coliformes, colifagos y aerobios). De la misma manera, este parámetro comparado con la presencia de sólidos en suspensión, turbidez y color, nos ayudará a comprender la capacidad del sistema de ultrafiltración para la mejora del rendimiento en eliminación de los mismos. Igualmente, el análisis de distribución de partículas es una herramienta interesante al evaluar tanto la efectividad como los inconvenientes que presentan los periodos de limpiezas químicas, o poder evidenciar el ensuciamiento paulatino que va presentando la membrana y principalmente su cara limpia.

El análisis de partículas realizado está comprendido entre los tamaños de 2 a 125 μm , apreciándose en la

Figura 43 una distribución típica de partículas en el influente para el rango analizado, en el que se puede observar una importante concentración para pequeños tamaños (el 93 % de las partículas analizadas presentan un tamaño inferior a 6 μm), la cual descende considerablemente conforme se incrementa el tamaño de partícula. En nuestros ensayos no se apreciaron partículas de tamaños superiores a las 60 μm en el influente.

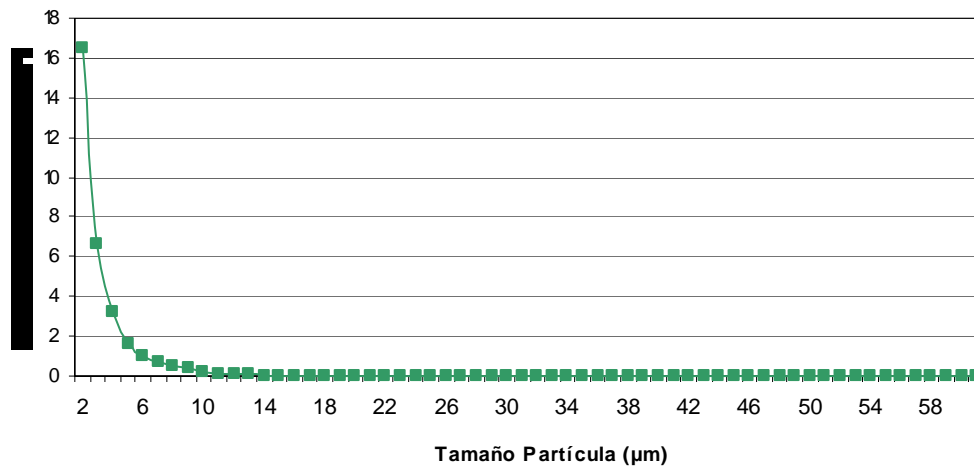


Figura 43. Distribución media de partículas en el influente a ultrafiltración.

Dada la dificultad de trabajar con estas distribuciones se realizó el ajuste matemático para las mismas, resultando el ajuste recíproco sobre la variable “X” el que mayor coeficiente de correlación presentó para cada una de las distribuciones obtenidas con valores de $r > 0.9$. Sobre cada uno de los ajustes recíprocos se calculó el corte con el eje “X”, correspondiente con el mayor tamaño de partícula registrado en el análisis según el ajuste matemático. Una vez calculado se realizó la integración entre el mínimo (2 μm) y el máximo tamaño de partícula, obteniendo para cada distribución un valor numérico que se empleó en el análisis de resultados.

La Figura 44 muestra los valores de la integración resultante del ajuste matemático realizado para cada una de las distribuciones de partículas obtenidas de las diferentes muestras del influente a la planta de ultrafiltración. Los valores son muy variables, motivado por las diferencias existentes entre distribuciones, oscilando entre valores mínimos de integración de 21500 y máximos de 55700.

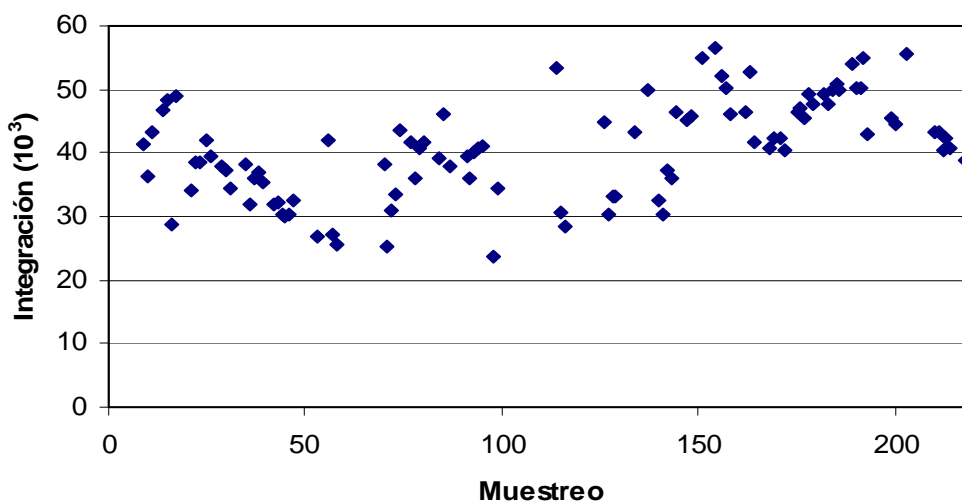


Figura 44. Valores de Integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del influente a la instalación de ultrafiltración.

Los valores de integración obtenidos para cada una de las distribuciones de partículas resultantes en los diferentes periodos de la fase I de la investigación presentaron diferencias estadísticamente significativas (Tabla 41), lo cual pone de manifiesto la variabilidad en la calidad del influente para el contenido de materia particulada, al igual que sucediera para la mayoría de los parámetros analizados.

Tabla 41. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$2,86297 \times 10^9$	6	$4,77161 \times 10^8$	14,52	0,0000
Dentro de los grupos	$3,12277 \times 10^9$	95	$3,28712 \times 10^7$		
Total corregido	$5,98573 \times 10^9$	101			

Mediante el test de Rangos Múltiples (Tabla 42), se trató de valorar las posibles relaciones o similitudes entre los diferentes periodos comparados, apreciándose cierta heterogeneidad que justifica las diferencias estadísticas. Es significativo que a partir del muestreo 151 hay un incremento en los valores de integración destacando sobre el resto de periodos los comprendidos a partir de este muestreo. La distribución de los periodos comparados en función de la integración obtenida a partir de los análisis de partículas no es comparable con las obtenidas para los parámetros de calidad microbiológica, oxidabilidad al permanganato o color. Sin embargo, sí presenta cierta similitud con la observada por la

turbidez o los sólidos en suspensión, en especial en lo referente a los periodos de mayor concentración.

Tabla 42. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
2	31-60	32614,4	X
4	91-120	36818,7	XX
3	61-90	37951,0	X
5	121-150	39100,8	X
1	1-30	40084,2	X
7	181-219	47115,1	X
6	151-180	47183,5	X

Las muestras tomadas para el efluente presentaron distribuciones de partículas similares a las obtenidas para el influente con un considerable descenso en el número total de partículas (Figura 45). Nuevamente el mayor número de partículas se corresponde con los tamaños más pequeños, representando las partículas comprendidas entre 2 y 6 μm el 89 % del total. En referencia a las partículas de mayor tamaño, no se apreciaron partículas de tamaño superior a 36 μm , muy por debajo del tamaño máximo observado para el influente, pero considerablemente superior al tamaño medio de poro de la membrana de ultrafiltración.

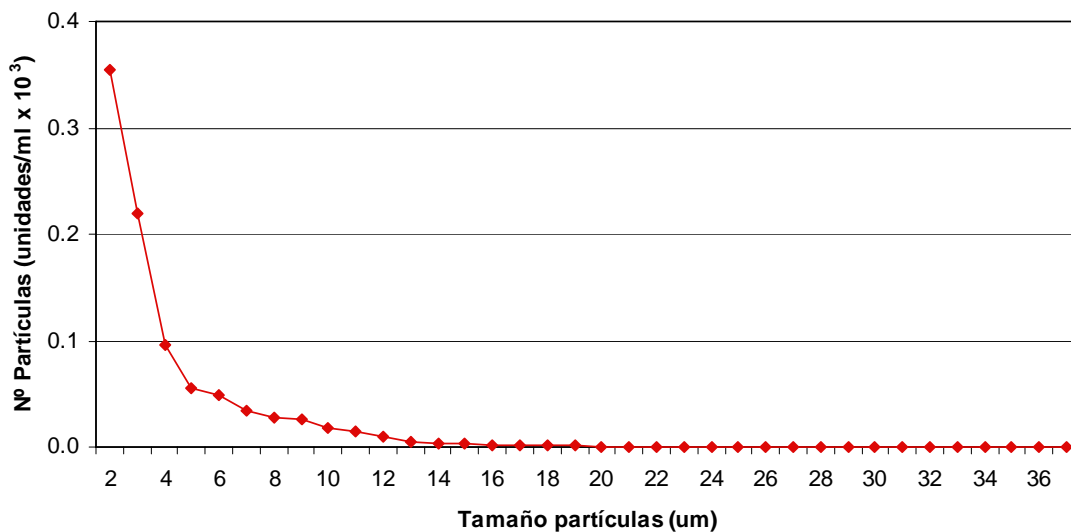


Figura 45. Distribución media de partículas en el efluente obtenido tras ultrafiltración.

La Figura 46 muestra la evolución media en escala logarítmica, de los tamaños de partículas para todos los ensayos realizados tanto en influente como efluente, donde podemos apreciar un descenso en el número de partículas al incrementar el tamaño en ambos casos. El recuento del número de partículas en el influente tuvo como valor máximo 16505 unid/ml correspondiente al tamaño de 2 micras, con un recuento total de 31250 partículas. Para el efluente el valor fue de 357 unid/ml, con una conteo total de 928 partículas.

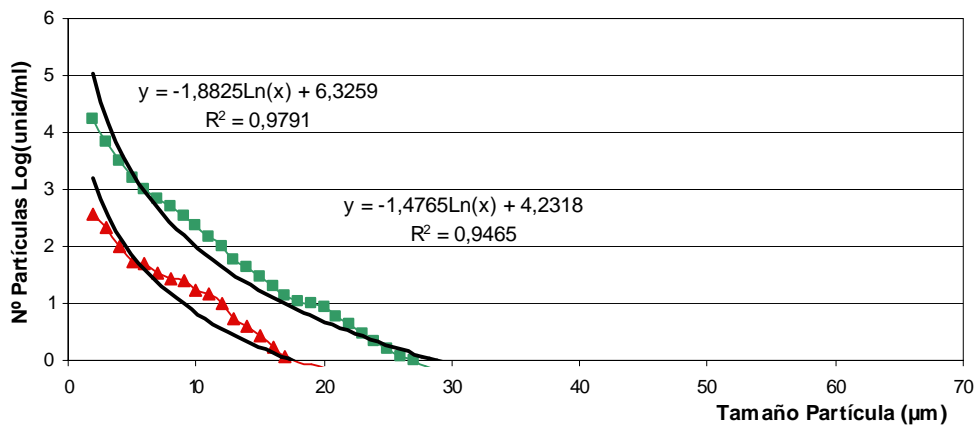


Figura 46. Distribución media de tamaños de partículas del influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración.

Ambas distribuciones (influente y efluente) se ajustan claramente a dos regresiones logarítmicas, para las cuales se obtuvieron coeficientes de correlación $R^2=0.9791$ y $R^2=0.9465$ respectivamente. Las expresiones matemáticas tanto para el influente como para el efluente, nos marcan la ausencia de partículas de gran tamaño y un elevado valor para las de tamaño pequeño. Al comparar las expresiones matemáticas del influente y del efluente podemos evidenciar como el intercepto con el eje “Y” para el influente es de 6.3259 y para el efluente es de 4.2318, (valores en escala logarítmica) los cuales evidencian la considerable diferencia en el número de partículas de pequeño tamaño entre el influente y efluente.

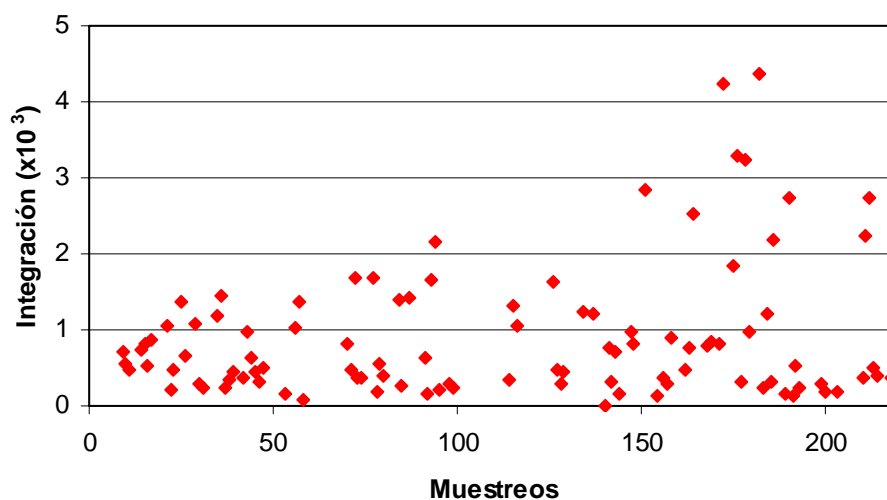


Figura 47. Valores de Integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del efluente a la instalación de ultrafiltración.

La Figura 47 muestra los valores de integración obtenidos mediante el ajuste matemático realizado para cada una de las distribuciones de partículas de las diferentes muestras del efluente de ultrafiltración. Dichos valores son significativamente inferiores a los obtenidos para el influente (Figura 44) aunque nuevamente se aprecia una elevada variabilidad con un máximo de 4370 y mínimo de 59.

La Tabla 43 muestra el análisis de varianza realizado para los diferentes valores de integración de las distribuciones de partículas obtenidas de las muestras del efluente en los periodos comparados durante la fase I de la investigación. Para dicho análisis no se obtienen diferencias estadísticamente significativas lo que muestra la capacidad de cribado de la membrana, tal como sucediera para otros parámetros como la turbidez, sólidos en suspensión o los de tipo microbiológico.

Tabla 43. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de ultrafiltración (agrupación en periodos con similar número de muestreos).

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$8,10285 \times 10^7$	6	$1,35048 \times 10^6$	1,87	0,0937
Dentro de los grupos	$6,85515 \times 10^7$	95	$7,21595 \times 10^5$		
Total corregido	$7,66544 \times 10^7$	101			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 44) muestra una elevada homogeneidad entre los valores obtenidos, aunque es destacable que los muestreos que presentaron mayores valores de integración en el influente, también lo presentan en el efluente.

Tabla 44. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de ultrafiltración.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
2	31-60	611,26	X
5	121-1500	696,1	X
1	1-30	704,5	X
3	61-90	802,4	X
4	91-120	805,9	XX
7	181-219	1030,3	XX
6	151-180	1450,5	X

La Figura 48 muestra la correlación lineal entre los diferentes valores de integración obtenidos para las distribuciones de partículas del influente y efluente, apreciándose la inexistencia de relación alguna, al obtenerse un coeficiente de correlación $r^2 = 0,0397$. Esto pone de manifiesto que la calidad del efluente obtenido, en relación con el análisis de partículas es independiente de la calidad del influente. A pesar de esto debemos destacar que de los diferentes periodos comparados es coincidente que los de peor calidad para el efluente, lo fueron también para el influente a pesar de no obtener correlación alguna entre los diferentes valores de integración.

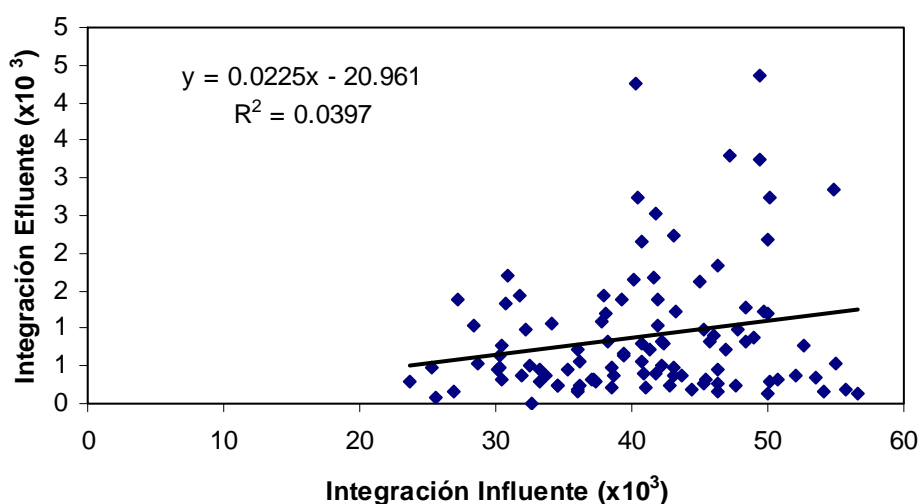


Figura 48. Correlación lineal entre los valores de integración de las distribuciones de partículas del influente y efluente de la planta de ultrafiltración.

A pesar del tamaño de poro medio de la membrana de ultrafiltración empleada en la investigación (0,05 μm), el efluente ha mostrado en todo momento partículas de tamaño superior, cuyo origen no está en el influente, a tenor de la correlación obtenida entre los valores de integración. Este origen puede ser muy variado y es motivo de atención para este tipo de procesos cuando se aplican al tratamiento de aguas destinadas al consumo humano.

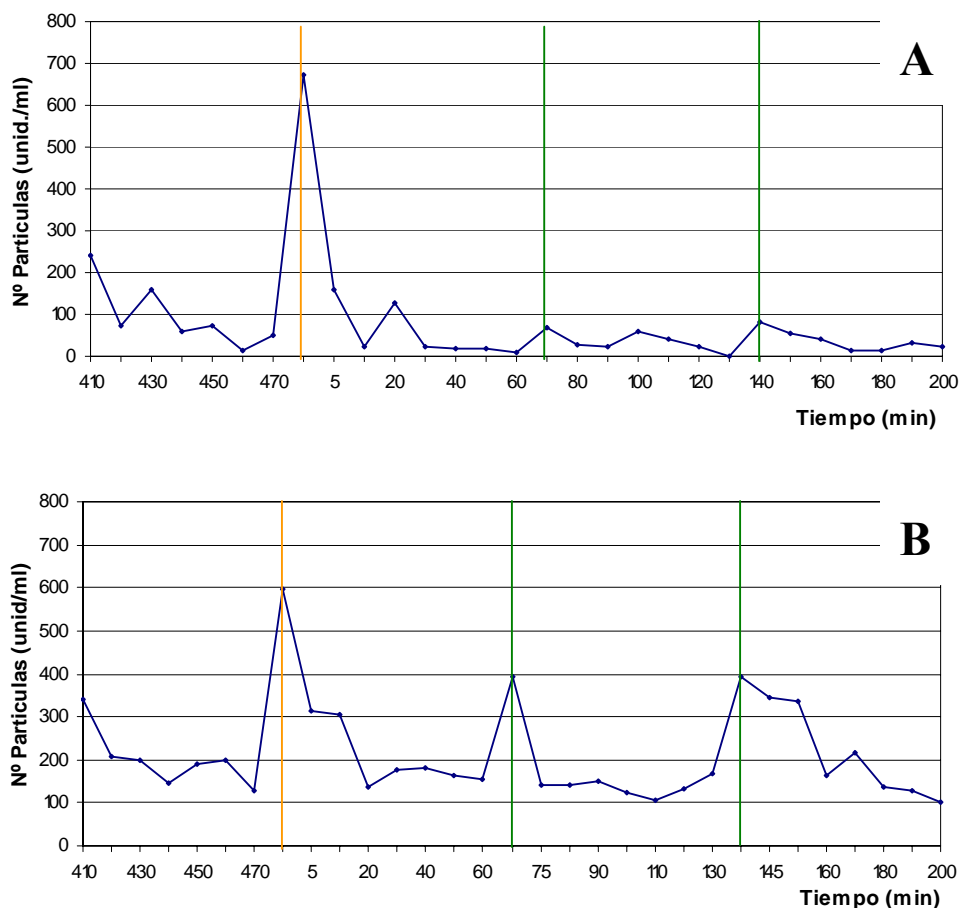


Figura 49. Análisis de distribución de partículas para el efluente de la planta de ultrafiltración tras limpieza química con $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}$ (a) y $\text{Cl}_2 + \text{ácido cítrico}$ (b).

La Figura 49a muestra la evolución del número total de partículas halladas para el efluente de la planta piloto de ultrafiltración tras la limpieza química con $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}$ y tras los subsiguientes contralavados. La línea naranja de la grafica marca el punto de realización de la limpieza química mientras que las líneas verdes marcan los contralavados. Puede observarse como el número total de partículas al final del primer periodo justo antes de la

limpieza química fue de 50 unidades/ml y justo cuando termina dicha limpieza, el recuento aumentó hasta 675 unidades/ml.

La Figura 49b muestra una evolución similar pero para un proceso de limpieza química con ácido cítrico, donde partimos de un valor de 129 unidades/ml, aumentando hasta 600 unidades/ml tras la limpieza química. Es destacable por tanto la alta cantidad de partículas entre 2 y 40 μm presentes en el efluente, inmediatamente después de las limpiezas químicas de la membrana, el cual disminuye con mucha rapidez tras finalizar el proceso, hasta estabilizarse. Igualmente tras los contralavados realizados con frecuencia horarias, se apreció un ligero incremento en el número total de partículas contabilizadas, el cual desciende rápidamente hasta equilibrarse.

Es importante destacar que el momento en el que se realizaron los ensayos para cada limpieza química fueron diferentes e independientes uno del otro, por lo que el recuento de partículas es diferente en ambos casos.

4.3. RESULTADOS FASE II

Los resultados que se expondrán a continuación corresponden a los obtenidos para diversos parámetros físico-químicos y microbiológicos, al igual que los expuestos para la fase I usando la tecnología de filtración por membranas de ultrafiltración como tratamiento de potabilización e incluyendo previamente en la línea de tratamiento las operaciones de coagulación y floculación hidráulica, bajo las condiciones de trabajo explicadas en la sección de materiales y métodos.

Durante esta fase de la investigación se consideró como nueva variante la referente al funcionamiento del sistema de floculación hidráulica, empleando en la coagulación un mismo reactivo (Cl_3Fe) con una concentración constante (4 mg/l). Como variable en la floculación hidráulica se consideró la presión diferencial existente entre la entrada y salida del floculador, trabajando con cuatro valores diferentes 6,5, 20, 70 y 100 mbar. Estas variaciones en la presión diferencial afectaron al gradiente de mezcla en el interior del floculador y con ello a la calidad del efluente obtenido tras la membrana de ultrafiltración.

Se inicia este apartado con la exposición de los resultados correspondientes a los parámetros microbiológicos, seguido por los parámetros físico-químicos y por último se expondrán los obtenidos para los análisis de distribución de partículas.

4.3.1. Parámetros microbiológicos.

4.3.1.1. Coliformes fecales y *E. coli*.

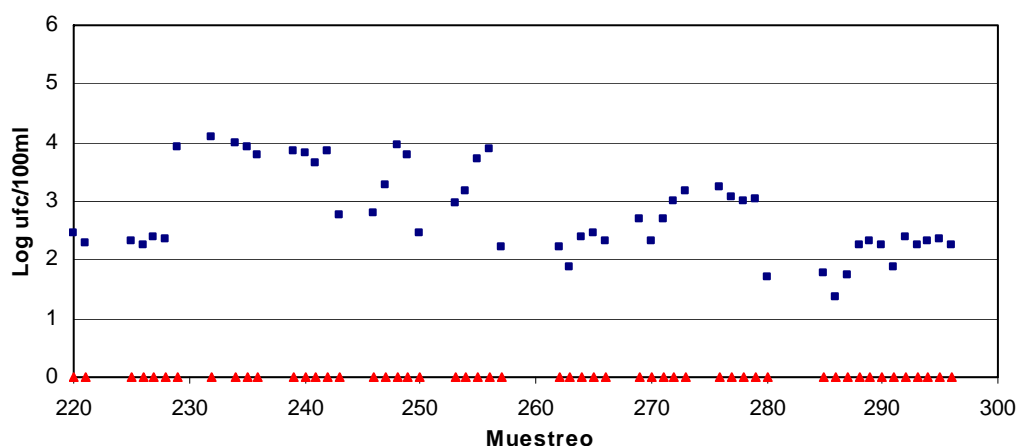


Figura 50. Presencia de coliformes fecales en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

La Figura 50 muestra la evolución de la presencia de coliformes fecales en los análisis realizados tanto en el influente como en el efluente de la planta de ultrafiltración junto con la coagulación y la floculación hidráulica. Como puede apreciarse en la figura anterior, los valores para el influente variaron entre 8700 ufc/100 ml y 75 ufc/100 ml, con una media de 2801 ufc/100 ml. Se siguen pues observando las mismas variaciones que en el influente de la fase I de la investigación, no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos comparados tal como se refleja en la Tabla 45.

Tabla 45. Análisis de la varianza para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$1,46963 \times 10^8$	4	$3,67408 \times 10^7$	0,16	0,9591
Dentro de los grupos	$3,44235 \times 10^{10}$	148	$2,32591 \times 10^8$		
Total corregido	$3,45704 \times 10^{10}$	152			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 46) muestra homogeneidad entre grupos a pesar de obtener medias muy diferentes, debido a las grandes fluctuaciones entre los valores máximos y mínimos que se alcanzan en cada periodo ensayado.

Tabla 46. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de coliformes fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	399,1	X
10	267-276	605,5	X
9	257-266	1631,6	X
Fase I	1-219	2239,7	X
8	220-256	3900,4	X

Por otra parte y siguiendo el mismo comportamiento que la fase anterior, puede apreciarse una total ausencia de coliformes fecales en todas las muestras obtenidas para el efluente de la planta de ultrafiltración junto con la coagulación y la floculación hidráulica, obteniendo un rendimiento por tanto del 100% en su eliminación.

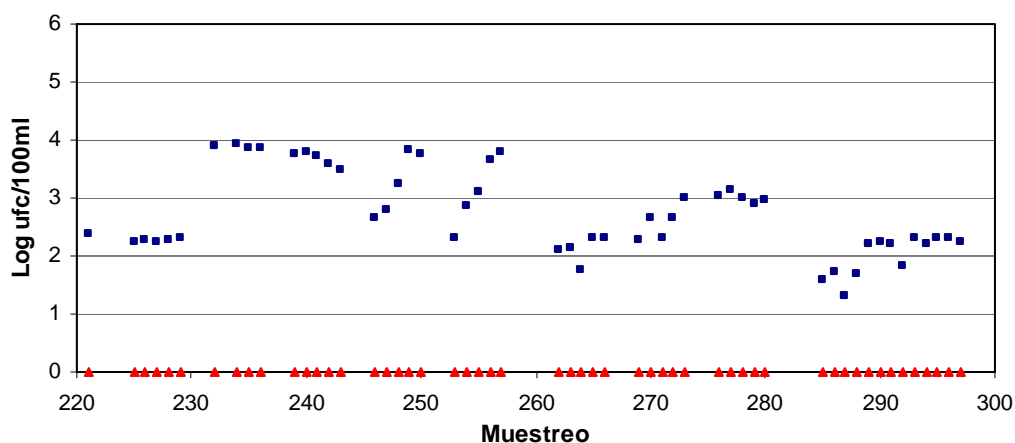


Figura 51. Presencia de *E. coli* en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

La Figura 51 muestra la evolución de la presencia de *E. coli* en el influente y efluente para la planta de Ultrafiltración incluyendo como pre-tratamientos la coagulación y la floculación hidráulica. Los valores para el influente fluctuaron entre 8300 ufc/100 ml y 59 ufc/100 ml, con una media de 2258 ufc/100 ml, presentándose que las bacterias de *E. coli* correspondieron al 84% del total de las muestras de coliformes fecales. Nuevamente no

se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos para los periodos comparados (Tabla 47).

Tabla 47. Análisis de la varianza para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$9,68033 \times 10^7$	4	$2,42008 \times 10^7$	0,12	0,9737
Dentro de los grupos	$2,893610 \times 10^{10}$	148	$1,95514 \times 10^8$		
Total corregido	$2,903290 \times 10^{10}$	152			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 48) muestra homogeneidad entre grupos tanto de la fase II como de la fase I de la investigación, a pesar de obtener medias muy diferentes. El comportamiento observado fue similar al obtenido para los coliformes fecales.

Tabla 48. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *E. coli* en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	344,7	X
10	267-276	501,0	X
9	257-266	1326,0	X
Fase I	1-219	2025,9	X
8	220-256	3147,3	X

De igual manera que para los coliformes fecales el efluente presentó una total ausencia de *E. coli* en todos los ensayos realizados durante la fase II de la investigación, concluyendo que la eficiencia de la membrana en su eliminación fue del 100%, comprobando la efectividad en el cribado realizado por la misma. De la misma manera se asegura que la calidad del permeado es independiente de la calidad del agua de entrada a la planta.

4.3.1.2. *Enterococos fecales.*

La Figura 52 muestra la evolución del recuento de enterococos intestinales durante la fase II de la investigación, utilizando como tratamiento la membrana de ultrafiltración y como pre-tratamientos la coagulación y floculación hidráulica.

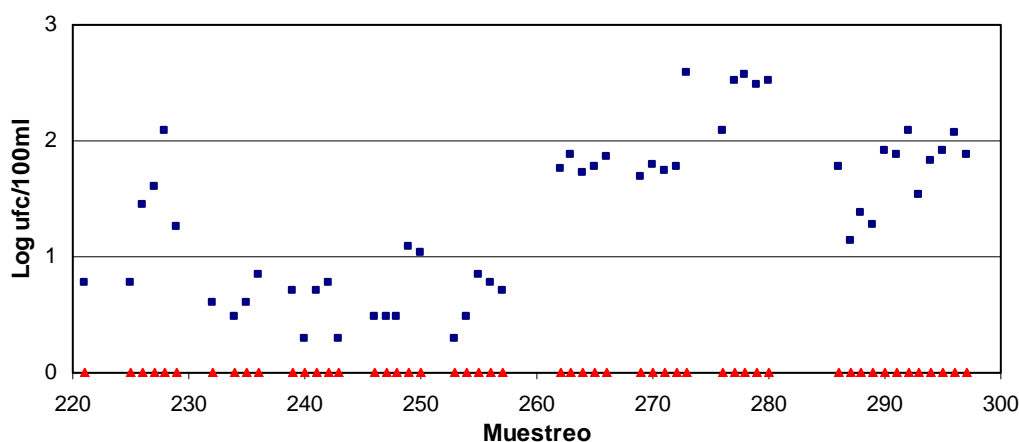


Figura 52. Presencia de enterococos fecales en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Como claramente puede observarse, en todos los ensayos realizados para el agua de entrada a la planta hubo presencia de enterococos, siendo de una amplia variabilidad. Los valores para el influente fluctuaron entre 386 ufc/100 ml y 2 ufc/100 ml, y presentaron un valor medio de 64 ufc/100 ml. Tal como se apreció para los coliformes fecales y *E. coli*, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos de la fase II y la fase I de la investigación (Tabla 49).

Tabla 49. Análisis de la varianza para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	1,95842 x 10 ⁵	4	4,89606 x 10 ⁴	0,17	0,9526
Dentro de los grupos	4,22059 x 10 ⁷	148	2,85175 x 10 ⁵		
Total corregido	4,24018 x 10 ⁷	152			

Nuevamente, el Test de Rangos Múltiples (Tabla 50) muestra homogeneidad entre grupos tanto de la fase II como de la fase I de la investigación, a pesar de obtener medias muy diferentes, aunque la distribución entre periodos no fue similar a la de los coliformes.

Tabla 50. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de enterococos fecales en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestréos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	12,36	X
9	257-266	39,80	X
Fase I	1-219	97,27	X
10	267-276	106,28	X
11	277-297	130,82	X

El efluente de la planta siempre presentó una completa ausencia de este tipo de indicador de contaminación fecal, asegurando en todos los ensayos una calidad inmejorable del permeado evidenciando claramente el indiscutible rendimiento y la eficacia del proceso de cribado de la tecnología de ultrafiltración. Puede apreciarse también como hay ciertos valores punta en consonancia con los demás análisis, correspondientes a variaciones normales del agua natural como consecuencia de factores ambientales externos, los cuales ponen de manifiesto el buen comportamiento de la membrana con concentraciones más elevadas de microorganismos manteniéndose el rendimiento constante.

4.3.1.3. *Clostridium perfringens*.

La Figura 53 muestra la progresión de los *clostridium perfringens* para la planta de ultrafiltración utilizando como pre-tratamiento la coagulación y la floculación hidráulica.

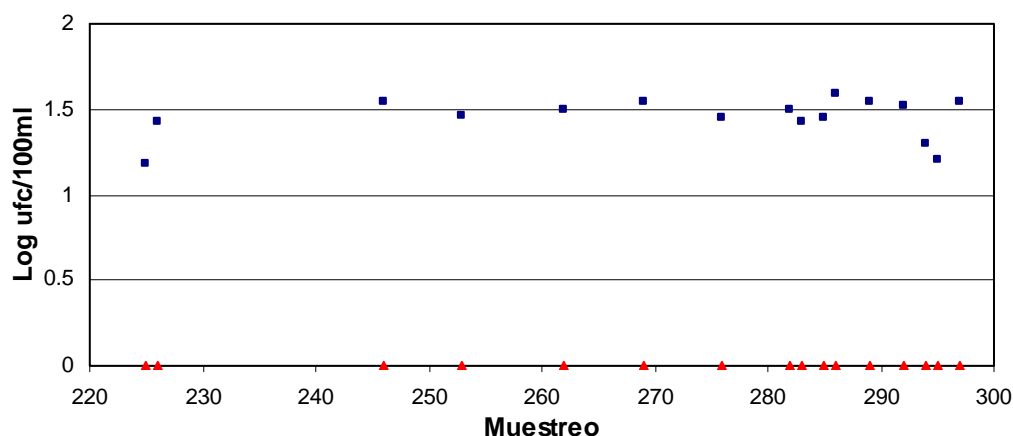


Figura 53. Presencia de *clostridium perfringens* en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Al igual que en el caso de los enterococos, este indicador de contaminación microbiológica también se encuentra presente en todas las muestras analizadas del influente de la planta presentando una concentración prácticamente constante durante todo el tiempo de análisis, con valores entre 39 ufc/100 ml y 15 ufc/100 ml. La Tabla 51 muestra la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos de la fase II y la fase I de la investigación.

Tabla 51. Análisis de la varianza para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	100,79	4	25,20	0,21	0,9312
Dentro de los grupos	4674,18	39	119,85		
Total corregido	4774,98	43			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 52) muestra homogeneidad entre grupos tanto de la fase II como de la fase I de la investigación, destacando que a diferencia del resto de indicadores, su concentración en el influente se ha mantenido constante.

Tabla 52. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de *Clostridium perfringens* en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	26,5	X
Fase I	1-219	26,6	X
11	277-297	29,3	X
9	257-266	31,0	X
10	267-276	31,5	X

Al igual que para los anteriores indicadores, el permeado en todas las muestras estuvo exento de estas bacterias, teniendo el sistema de tratamiento instalado un rendimiento de eliminación del 100 % siendo el cribado de la membrana efectivo en la retención.

4.3.1.4. Colifagos somáticos.

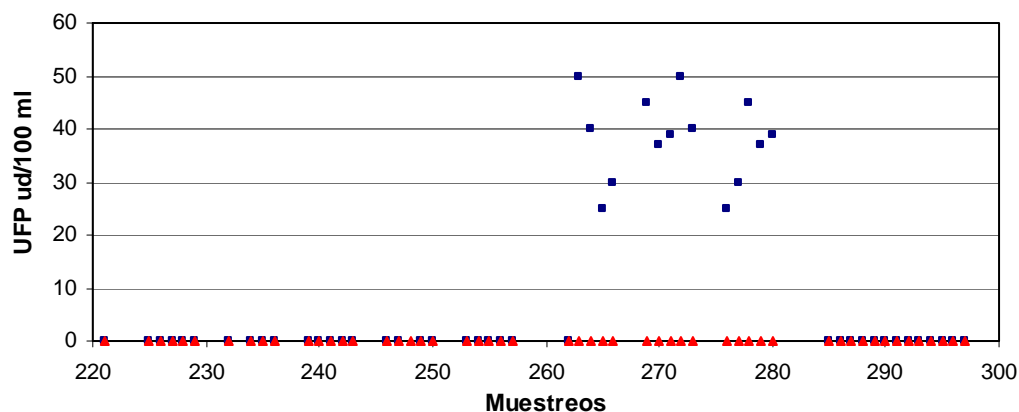


Figura 54. Presencia de colifagos somáticos en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

En la Figura 54 puede apreciarse la evolución de los colífagos somáticos para la planta de ultrafiltración junto con la coagulación y la floculación hidráulica como pre-tratamientos.

Del total de los análisis realizados sobre el influente, tan solo un 27 % fueron positivos para este indicador viral durante la fase II de la investigación, con valores máximos de 50 ufp/100 ml, no habiendo presencia en el efluente, garantizando por lo tanto una total ausencia en el agua tratada por la planta de ultrafiltración.

4.3.1.5. Microorganismos aerobios cultivables a 22°C.

La Figura 55 muestra la evolución de los aerobios tanto en el influente como en el efluente para la planta de Ultrafiltración utilizando como pre-tratamiento la coagulación y la floculación hidráulica. Los valores de aerobios totales en el influente se mostraron muy variables destacando nuevamente los valores punta, fluctuando entre 18000 ufc/ml y 400 ufc/ml y con una media de 3472 ufc/ml.

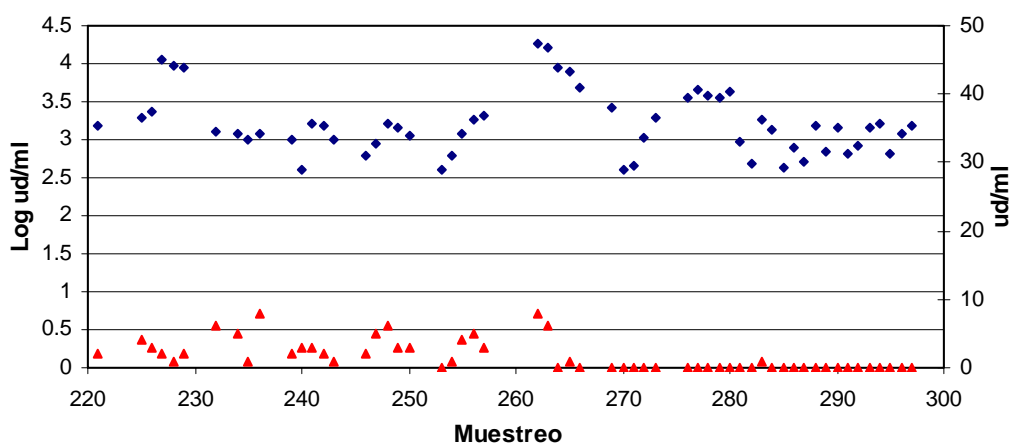


Figura 55. Presencia de microorganismos aerobios a 22°C en el influente (♦) y efluente (▲) de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

La Tabla 53 muestra la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos de la fase II y la fase I de la investigación.

Tabla 53. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	1,97652x10 ¹¹	4	4,94131x10 ¹⁰	0,37	0,8325
Dentro de los grupos	2,09250x10 ¹³	155	1,35000x10 ¹¹		
Total corregido	2,11227x10 ¹³	159			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 54) muestra homogeneidad entre grupos tanto de la fase II como de la fase I de la investigación, destacando nuevamente una importante diferencia entre los valores medios, a pesar de la homogeneidad entre grupos. La distribución entre periodos es muy similar a las obtenidas para coliformes fecales y *E. coli*.

Tabla 54. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	1623,33	X
10	267-276	2100,00	X
8	220-256	2230,80	X
9	257-266	10620,00	X
Fase I	1-219	75767,60	X

En las muestras de salida debemos destacar la casi total ausencia en los últimos muestreos, correspondientes a los dos últimos periodos de la fase II de la investigación. Para el resto de muestreos se detectan concentraciones entre 0 y 8 ufc/ml, con un valor medio de 2 ufc/ml. Estas diferencias dan lugar a la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los periodos comparados de la fase II y la fase I de la investigación (Tabla 55).

Tabla 55. Análisis de la varianza para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	144,37	4	36,09	16,78	0,0000
Dentro de los grupos	333,40	155	2,15		
Total corregido	477,77	159			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 56) muestra una gran heterogeneidad entre los periodos comparados para las muestras del efluente, destacando por un lado la casi ausencia para los últimos periodos de la fase II y un mayor recuento para los dos primeros periodos de la fase II con respecto al correspondiente de la fase I de la investigación.

Tabla 56. Test de Rangos Múltiples para las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C en el efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
10	267-276	0,00	X
11	277-297	0,04	X
Fase I	1-219	1,47	X
8	220-256	3,08	X
9	257-266	3,60	X

La Figura 56 muestra la relación existente entre los valores del influente y efluente de la planta de ultrafiltración junto con la coagulación y la floculación hidráulica. Los datos claramente no se ajustaron a una regresión lineal ($R^2 = 0.0412$), resultados que nos permiten asegurar que no se encontró ninguna correlación entre los valores de bacterias aerobias cultivables a 22°C para el influente y el efluente, es decir que la concentración en el efluente de salida no depende de la concentración en el agua de entrada, especialmente para los dos últimos periodos de la fase II de la investigación.

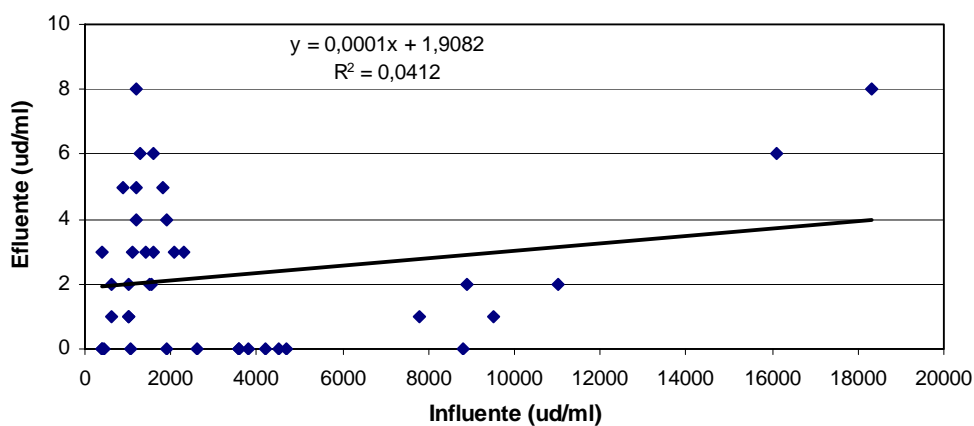


Figura 56. Correlación entre las concentraciones de bacterias aerobias cultivables a 22°C del influente y efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

4.3.2. Parámetros fisicoquímicos.

4.3.2.1. Turbidez

La Figura 57 muestra la evolución de los valores de turbidez tanto para el influente como para el efluente utilizando como tratamiento híbrido del agua la tecnología de ultrafiltración junto con la coagulación y floculación hidráulica. Los valores iniciales del influente oscilaron entre 7,98 y 2,36 UNT, con medias de 4,57 UNT. Tal como sucediera en la fase I de la investigación, existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores registrados para cada uno de los periodos comparados de la fase II de la investigación, así como con respecto a la fase I (Tabla 57) para las muestras del influente.

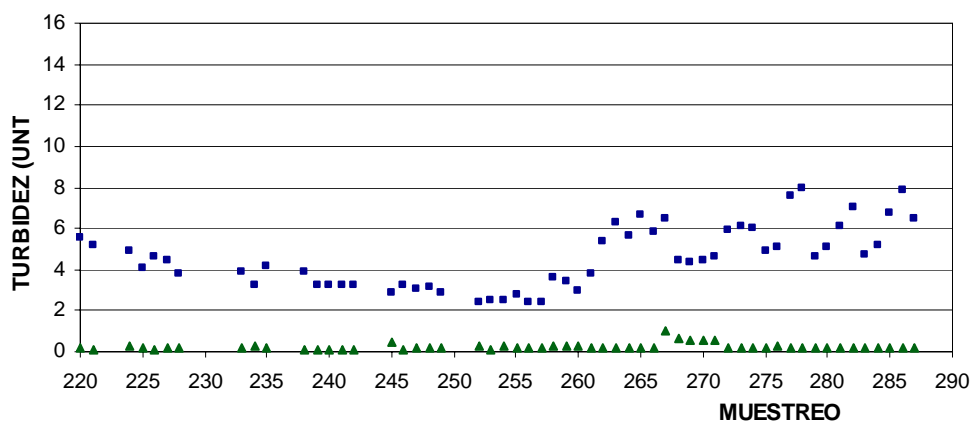


Figura 57. Valores de turbidez del influente (■) y efluente (▲) de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

Tabla 57. Análisis de la varianza para los valores de turbidez del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	198,59	4	49,64	19,14	0,0000
Dentro de los grupos	464,37	179	2,59		
Total corregido	662,96	183			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 58) muestra una gran heterogeneidad entre los periodos comparados para las muestras del influente, destacando que los valores registrados en la Fase I fueron algo superiores a los obtenidos en la fase II, pero manteniendo la variabilidad anteriormente detectada. La distribución entre periodos para la turbidez fue diferente a la observada para los diferentes indicadores de contaminación fecal analizados.

Tabla 58. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestréos	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	3,53	X
9	257-266	4,59	XX
10	267-276	5,24	XX
11	277-297	6,31	XX
Fase I	1-219	6,42	X

El efluente presentó unos valores que oscilaron entre 0,48 y 0,12 UNT, con una media de 0,24 UNT, muy similar a la obtenida para la fase I de la investigación. El rendimiento medio de eliminación de la planta fue del 94,34 %, con el 100 % de los resultados con un valor inferior a 1 UNT, cumpliendo de esta forma con la normativa actual aplicada a aguas para el consumo humano.

La Tabla 59 muestra la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos comparados para las muestras del efluente, tal como sucediera para los diferentes periodos de la fase I.

Tabla 59. Análisis de la varianza para los valores de turbidez del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	0,4915	4	0,12288	4,02	0,0038
Dentro de los grupos	5,4784	179	0,03006		
Total corregido	5,9699	183			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 60) muestra una gran homogeneidad entre periodos, en comparación con la fase I de la investigación, salvo para el periodo comprendido entre los muestreos 267-276 en el que se registraron una serie de valores elevados (Figura 56), ocasionando la existencia de diferencias estadísticas. La similitud entre los periodos de la fase II y la Fase I muestra que la coagulación-floculación aplicada no afecta en gran medida a este parámetro. La distribución entre periodos para la turbidez obtenida de las muestras del efluente es diferente a la observada para los diferentes indicadores de contaminación fecal analizados, así como para los valores de turbidez del influente, lo que muestra la inexistencia de correlación entre los valores del efluente con respecto a los del influente.

Tabla 60. Test de Rangos Múltiples para los valores de turbidez del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	0,18	X
8	220-256	0,19	X
9	257-266	0,22	X
Fase I	1-219	0,23	X
10	267-276	0,43	X

La Figura 58 muestra una comparación entre los valores de turbidez que presentaba el influente y el efluente, y se puede observar como los datos no se ajustaron a la regresión lineal mostrada con un $R^2 = 0.0031$. Este ajuste lineal pone de manifiesto que no existe ninguna relación entre los valores esperados para la turbidez del efluente y la calidad del influente inicial, con lo cual se puede asegurar una calidad constante del agua tratada con respecto a este parámetro.

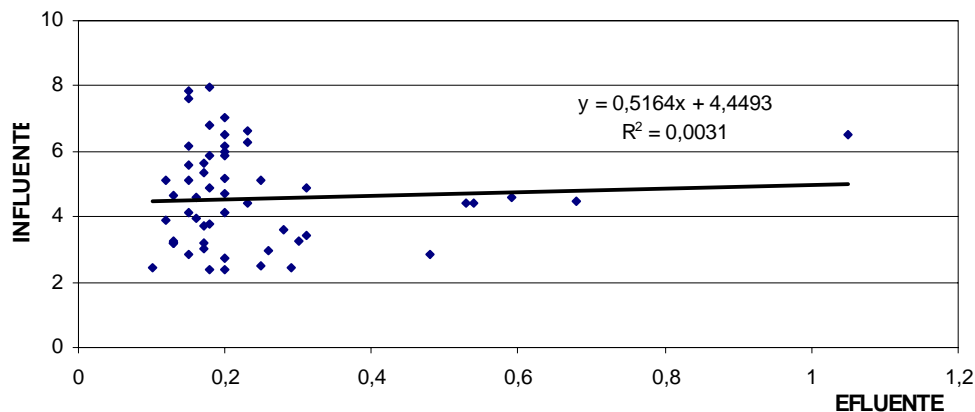


Figura 58. Regresión lineal entre los valores de turbidez de influente y efluente para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

4.3.2.2. pH.

La Figura 59 muestra los resultados de la evolución del pH para el influente, cuyos valores oscilaron entre 8,37 y 7,53 con un valor medio de 7,94, y para el efluente cuyos valores oscilaron entre 8,45 y 7,59 con un valor medio de 7,98. El sistema de ultrafiltración no modificó en ningún momento este parámetro, debido a que la actividad de Ultrafiltración es netamente física. Claramente se aprecia que el rendimiento de reducción por la membrana es nulo y curiosamente se obtuvo un valor medio ligeramente superior para el pH del efluente con respecto al influente.

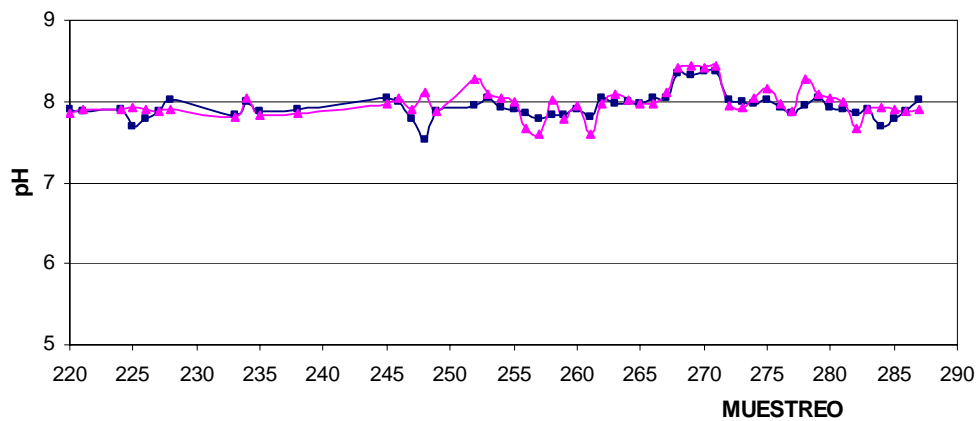


Figura 59. Variación del pH para el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica Conductividad.

4.3.2.3. Conductividad eléctrica.

La Figura 60 muestra la evolución de la conductividad eléctrica tanto para el influente como para el efluente de la investigación usando el tratamiento híbrido entre la coagulación, la floculación hidráulica y la membrana de ultrafiltración. Como se puede ver, no se aprecia una clara disminución ni diferencia significativa entre los valores de entrada ni de salida. Los valores medios de la conductividad para el influente y el efluente fueron $202 \mu\text{s}/\text{cm}$ y $205 \mu\text{s}/\text{cm}$ respectivamente, con un rendimiento despreciable debido a la nula influencia de la membrana sobre las sales disueltas. Es relevante destacar que los valores de la conductividad en el permeado fueron ligeramente mayores que en el influente.

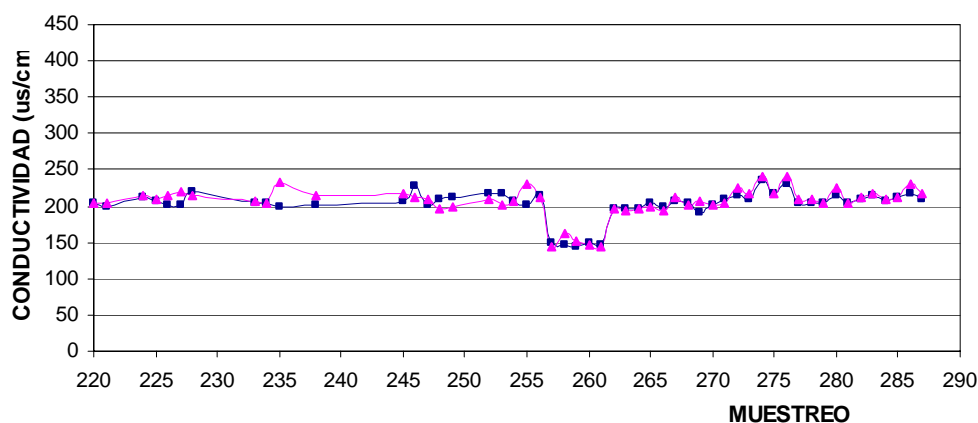


Figura 60. Variación de la conductividad en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

4.3.2.4. Color norma UNE

Los datos que se muestran en la Figura 61 corresponden a los valores que presentaron tanto el influente como el efluente para el color medido a una longitud de onda de 436 nm usando como pre-tratamiento a la membrana de ultrafiltración la coagulación y la floculación hidráulica. Siguiendo las especificaciones de la norma UNE, los valores de absorbancia se ven representados por medio del coeficiente de absorción espectral m^{-1} . Los valores para el influente durante la fase II de la investigación fluctuaron entre 0,5 y 0,1, con una media de 0,21. El análisis de la varianza no mostró la existencia de diferencias estadísticamente significativa entre los diferentes periodos comparados, tal como se muestra en la Tabla 61.

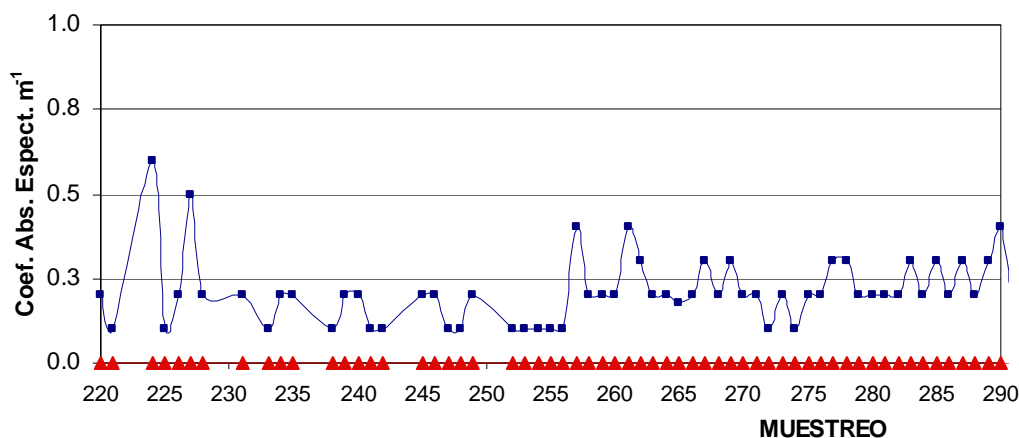


Figura 61. Variación del coeficiente de absorción espectral (α_{436}) en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

Tabla 61. Análisis de la varianza para el coeficiente de absorción espectral (α_{436}) del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	0,1452	4	0,03631	1,34	0,2557
Dentro de los grupos	4,7851	177	0,02703		
Total corregido	4,9303	181			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 62) muestra homogeneidad entre los periodos comparados, no apreciándose diferencias entre los periodos de la fase II y los valores obtenidos para la fase I, aunque estos presentaron un valor medio ligeramente superior. Tal

como se apreció en la fase I de la investigación, para la fase II los valores del coeficiente de absorción espectral del influente no siguieron una distribución similar a la encontrada para otros parámetros de control como la turbidez o los de tipo microbiológico.

Tabla 62. Test de Rangos Múltiples para los coeficientes de absorción espectral (α_{436}) del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	0,18	X
10	267-276	0,20	XX
11	277-297	0,23	XX
9	257-266	0,25	XX
Fase I	1-219	0,26	X

El efluente no presentó ningún tipo de color asegurando así un rendimiento del 100% en la eliminación de este parámetro utilizando este tratamiento híbrido entre la coagulación, la floculación hidráulica y la tecnología de ultrafiltración.

Con respecto a los coeficientes de absorción espectral a 525 nm y 620 nm los valores de absorbancia tanto para el influente como para el efluente fueron igualmente nulos. Debe destacarse para esta fase de la investigación una ligera mejora en la reducción del color al emplear la coagulación-floculación, a pesar de que el propio reactivo coagulante empleado (FeCl_3) aporta color al agua.

4.3.2.5. Color Pt-Co.

Durante esta fase de la investigación, los resultados para el color Pt-Co tanto para el influente y el efluente fueron constantes e iguales a 2 mg/l Pt-Co, no existiendo ninguna variación en los resultados obtenidos para el influente.

El comportamiento para este parámetro revela que es poco fiable ya que el ensayo se basa en una apreciación humana al realizar una comparación de la muestra con unos patrones pre-establecidos de concentraciones conocidas de Pt-Co. Además, cuando el valor no coincide hay que hacer una aproximación al valor más próximo y por lo general las muestras del efluente presentaron poco color de modo que había que diluir el patrón mas bajo (5 mg/l Pt-Co) y aproximar el resultado, dando por lo tanto un valor de 2 mg/l Pt-Co.

4.3.2.6. Sólidos en suspensión.

La Figura 62 muestra la evolución de las concentraciones de sólidos en suspensión para el influente y el efluente usando la ultrafiltración junto con la coagulación y floculación hidráulica como tratamiento integral de potabilización.

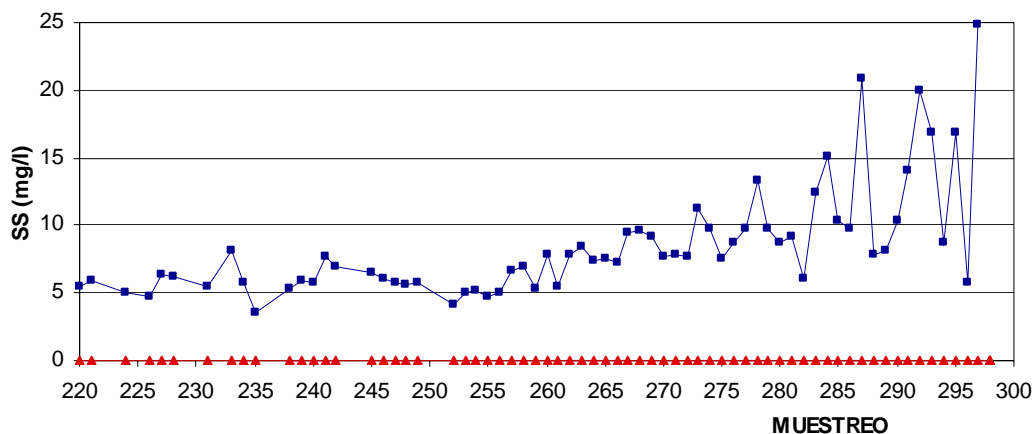


Figura 62. Valores de sólidos en suspensión (SS) en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

Los valores del influente variaron entre 24,9 mg/l y 3,5 mg/l con un valor medio de 8,6 mg/l. Nuevamente, tal como se mostró para la Fase I de la investigación, existen diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes periodos comparados para el influente (Tabla 63).

Tabla 63. Análisis de la varianza para la concentración de sólidos en suspensión del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	1605,24	4	401,31	3,30	0,0123
Dentro de los grupos	21919,2	180	121,77		
Total corregido	23524,5	184			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 64) muestra la heterogeneidad de los valores del influente entre periodos de la investigación comparados, destacando los valores de la fase I, al ser superiores a los obtenidos para los diferentes periodos de la fase II. Nuevamente la distribución obtenida fue diferente que la observada para el resto de parámetros analizados.

Tabla 64. Test de Rangos Múltiples para la concentración de sólidos en suspensión del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	5,68	X
9	257-266	7,07	XX
10	267-276	8,86	XX
11	277-297	12,32	X
Fase I	1-219	13,52	X

En el efluente obtenido se aprecia una total ausencia de sólidos en suspensión en todos los ensayos durante la fase II. El rendimiento obtenido en la eliminación de sólidos en suspensión por la planta fue del 100%, sin que exista ninguna relación entre los valores del influente con respecto a los de efluente, y queda de manifiesto la efectividad de la membrana en la eliminación de este tipo de materiales del agua.

4.3.2.7. Índice de oxidabilidad al permanganato.

La Figura 63 muestra la evolución de los valores del índice de oxidabilidad al permanganato para el influente y para el efluente obtenidos durante la fase II de la investigación. Los valores están delimitados por líneas de diferentes colores diferenciándose en 4 periodos distintos.

El primer periodo, delimitado por la línea roja corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 6,5 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron 0,75 mgO₂/l y 0,19 mgO₂/l respectivamente. El segundo periodo (delimitado por las líneas roja y verde) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 20 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron 1,21 mgO₂/l y 0,3 mgO₂/l respectivamente. El tercer periodo (delimitado por la línea verde y negra) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 70 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron 1,28 mgO₂/l y 0,27 mgO₂/l respectivamente. El último periodo de esta fase de la investigación (delimitado por la línea negra) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 100 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron 1,61 mgO₂/l y 0,16 mgO₂/l respectivamente.

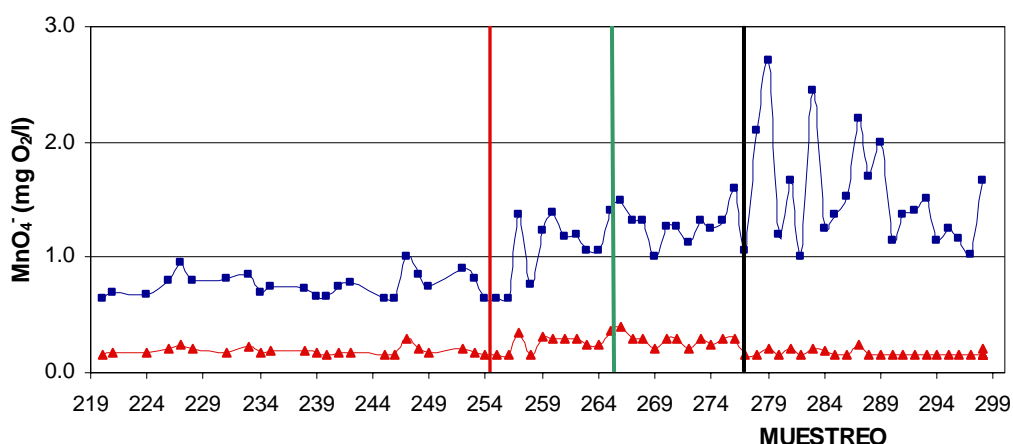


Figura 63. Valores de oxidabilidad al MnO_4^- en el influente (■) y efluente (▲) para la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

A tenor de los resultados mostrados, la concentración de materia orgánica disuelta para el influente durante la fase II presentó cierta tendencia a aumentar a medida que lo hacían también los periodos, aunque como se indicó para la fase I, la variabilidad fue muy baja, ya que la calidad del influente era buena, siendo el valor más alto registrado 2,7 mgO_2/l . Lógicamente se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores registrados para cada uno de los periodos comparados (Tabla 65).

Tabla 65. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	8,82213	4	2,20553	21,21	0,0000
Dentro de los grupos	18,8177	181	0,10396		
Total corregido	27,6398	185			

El Test de Rangos Múltiples (Tabla 66) muestra la heterogeneidad de los valores del influente entre periodos de la investigación comparados, siendo los valores de la fase I intermedios. La distribución obtenida para este parámetro fue diferente que la observada para el resto de parámetros analizados.

Tabla 66. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	0,75	X
Fase I	1-219	0,96	X
9	257-266	1,21	X
10	267-276	1,28	X
11	277-297	1,53	X

Los valores del permeado obtenidos para la fase II de la investigación presentaron cierta homogeneidad entre los periodos comparados, aunque existen diferencias estadísticamente significativas con respecto a la fase I de la investigación (Tabla 67), lo que muestra una mejora en la eliminación de materia orgánica al aplicar la coagulación-floculación como pretratamiento

Tabla 67. Análisis de la varianza para la oxidabilidad al permanganato del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	6,41092	4	1,60273	41,47	0,0000
Dentro de los grupos	6,99494	181	0,03864		
Total corregido	13,4059	185			

El test de Rangos Múltiples (Tabla 68) muestra las diferencias entre valores medios, no existiendo una distribución lógica en referencia a las características de funcionamiento del floculador hidráulico.

Tabla 68. Test de Rangos Múltiples para la oxidabilidad al permanganato del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	0,16	X
8	220-256	0,19	X
10	267-276	0,27	X
9	257-266	0,29	X
Fase I	1-219	0,59	X

La Figura 64 muestra los rendimientos en eliminación de la materia orgánica disuelta medida por medio de la oxidabilidad al permanganato en los cuatro periodos comparados en la fase II de la investigación. Los rendimientos alcanzados fueron del 75,2 %, 75,7 %, 78,6 y 89,2 %, para los periodos con el floculador hidráulico trabajando a 6,5, 20, 70 y 100 mbar de presión diferencial. Claramente se apreció una mejoría en los

rendimientos a medida que las condiciones de presión diferencial en la cámara de floculación aumentaron.

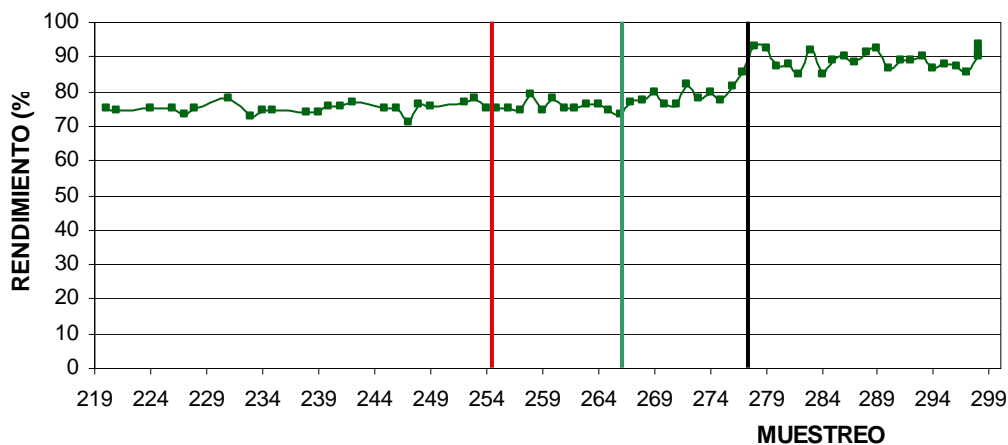


Figura 64. Rendimiento en la reducción para el índice de oxidabilidad al MnO_4^- para efluente e influente para la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

Para la última etapa del ensayo donde la presión diferencial fue de 100 mbar, claramente se obtuvieron los mejores resultados en eliminación de los compuestos orgánicos, siendo el rendimiento máximo del 93,6 % y el mínimo 85 %. Esta variabilidad en los rendimientos obedece única y exclusivamente a la variación del contenido de materia orgánica en el influente pues como puede verse claramente en la Figura 63 los valores en el permeado permanecen prácticamente constantes.

Siguiendo la misma línea de análisis de los resultados anteriores, y con el objetivo de evidenciar claramente la relación entre la calidad de entrada y salida, la Figura 65 representa la correlación existente entre los valores del influente y efluente para la fase II de la investigación en los cuatro periodos comparados. Se aprecia como los valores del efluente con respecto de los del influente para el periodo correspondiente a los muestreos 220 y 256, así como el periodo comprendido entre los muestreos 257 y 266, presentaron una fuerte correlación, ajustándose a regresiones lineales cuyos coeficientes de correlación fueron: $R^2=0.838$ y $R^2=0.934$ respectivamente. Estos ajustes lineales ponen de manifiesto el hecho de que bajo estas condiciones de trabajo en la cámara de floculación hidráulica, los niveles de materia orgánica disuelta esperados en el permeado son directamente proporcionales a los presentes en el influente, es decir que a mayor concentración en el influente mayor será la concentración en el permeado.

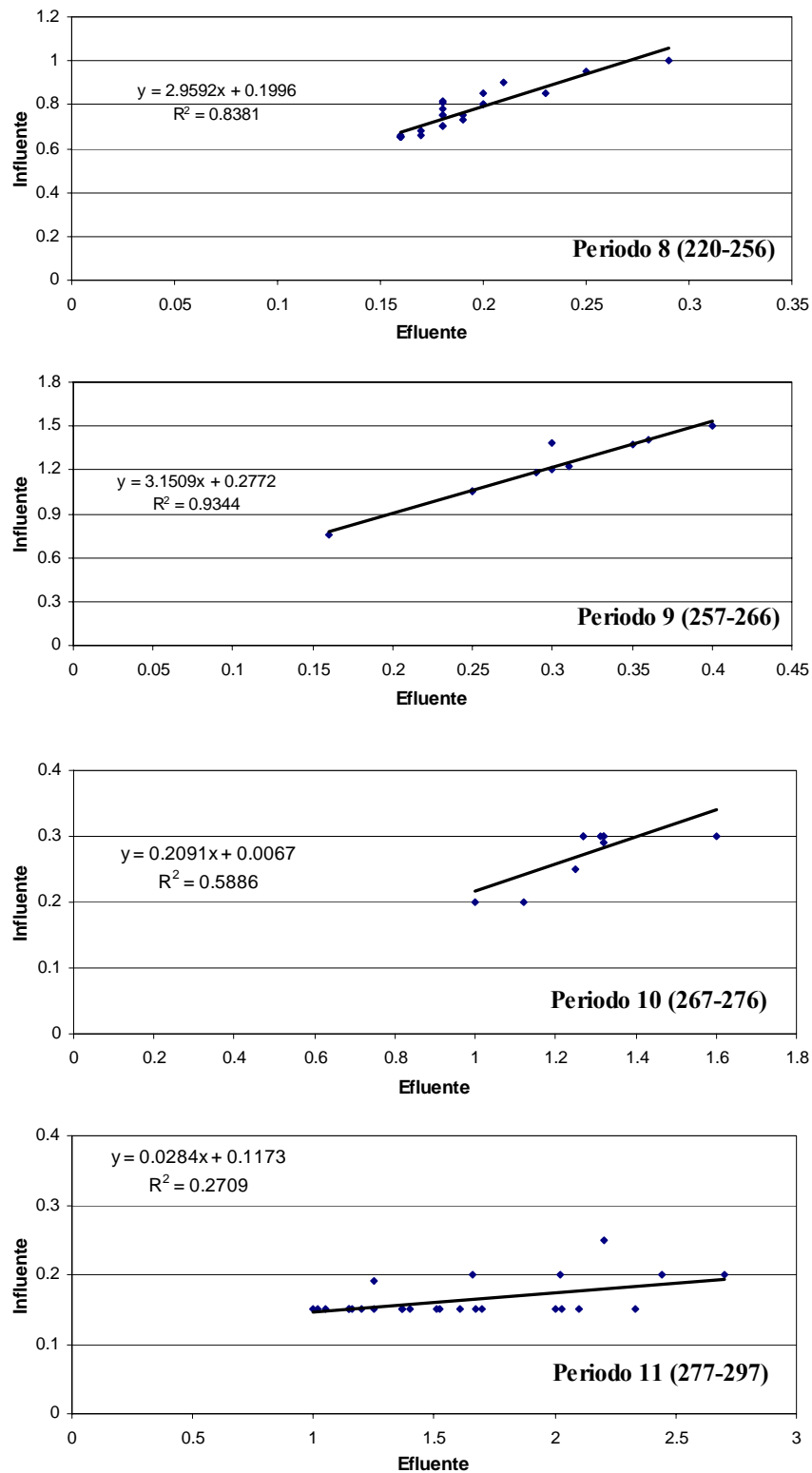


Figura 65. Regresiones lineales entre los valores del índice de oxidabilidad al permanganato del influente y efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de la coagulación y floculación hidráulica trabajando a diferentes presiones diferenciales.

A diferencia de lo observado para los dos periodos descritos, los correspondientes a 70 mbar (muestréos 267-276) y 100 mbar de presión diferencial (muestréos 277-297) no presentaron correlación entre los valores del influente y efluente con los siguientes coeficientes de correlación $R^2=0.5886$, $R^2=0.2709$ respectivamente. Esto indica que los resultados esperados de materia orgánica disuelta en el permeado no son dependientes del contenido inicial en el influente. Existe claramente una disminución en la correlación entre los resultados obtenidos del influente y del efluente a media que aumenta la presión diferencial.

4.3.2.8. Materia orgánica medida a 254 nm.

La Figura 66 muestra la evolución de los valores de la medición de materia orgánica disuelta por medio de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm para el influente y para el efluente obtenidos durante la fase II de la investigación, dividida de igual manera en 4 periodos correspondientes con cada una de las presiones diferenciales ensayadas en el floculador hidráulico.

El primer periodo (delimitado por la línea roja) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 6,5 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente fueron $1,125 \text{ m}^{-1}$ y $0,705 \text{ m}^{-1}$ respectivamente. El segundo periodo (delimitado por las líneas roja y verde) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 20 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron $1,54 \text{ m}^{-1}$ y $0,76 \text{ m}^{-1}$ respectivamente. El tercer periodo (delimitado por la línea verde y negra) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 70 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron $1,81 \text{ m}^{-1}$ y $0,86 \text{ m}^{-1}$ respectivamente. El último periodo de esta fase de la investigación (delimitado por la línea negra) corresponde a los valores obtenidos trabajando con una presión diferencial de 100 mbar en la cámara de floculación. Los valores medios obtenidos para el influente y efluente durante esta etapa fueron $2,127 \text{ m}^{-1}$ y $0,858 \text{ m}^{-1}$ respectivamente.

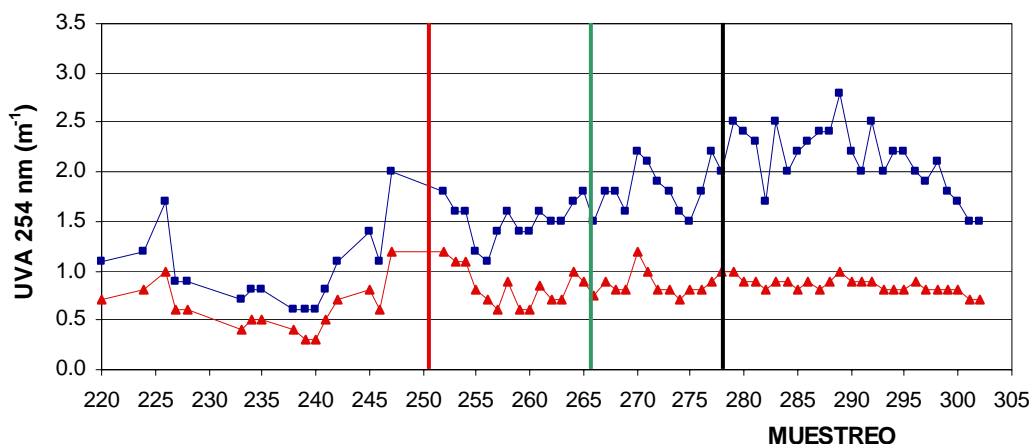


Figura 66. Valores de materia orgánica UVA 254 nm (m^{-1}) en el influente (■) y efluente (▲) de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica.

Tal como se observó para los análisis de oxidabilidad al permanganato, los valores de absorbancia a 254 nm para el influente durante la fase II se incrementaron con los periodos a comparar, obteniéndose diferencias estadísticamente significativas entre los valores registrados para cada uno de los periodos comparados (Tabla 69).

Tabla 69. Análisis de la varianza para los valores de absorbancia a 245 nm del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	13,7892	4	3,4473	15,14	0,0000
Dentro de los grupos	21,8563	96	0,22767		
Total corregido	35,6455	100			

El test de Rangos Múltiples (

Tabla 70) muestra la heterogeneidad de los valores entre periodos de la investigación comparados, siendo los valores de la fase I intermedios. La distribución obtenida para este parámetro fue idéntica a la obtenida para la oxidabilidad al permanganato.

Tabla 70. Test de Rangos Múltiples para los valores de absorbancia a 254 nm del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	1,125	X
9	257-266	1,540	X
10	267-276	1,810	XX
Fase I	1-219	1,893	X
11	277-297	2,223	X

Los valores del permeado obtenidos para la fase II de la investigación presentaron cierta homogeneidad entre los periodos comparados, aunque menos significativa que la observada para los valores de oxidabilidad al permanganato. Las principales diferencias se producían con respecto a los valores obtenidos para la fase I, obteniéndose diferencias estadísticamente significativas (Tabla 71).

Tabla 71. Análisis de la varianza para los valores de absorbancia a 254 nm del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	2,88257	4	0,7206	10,70	0,0000
Dentro de los grupos	6,46463	96	0,06734		
Total corregido	9,34738	100			

El test de Rangos Múltiples (Tabla 72) muestra las diferencias entre valores medios, no existiendo una distribución lógica en referencia a las características de funcionamiento del floculador hidráulico, aunque si muestra la mejora de calidad con respecto a la fase I.

Tabla 72. Test de Rangos Múltiples para los valores de absorbancia a 254 nm del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	0,705	X
9	257-266	0,760	XX
10	267-276	0,860	XX
11	277-297	0,881	X
Fase I	1-219	01,125	X

La Figura 67 muestra los rendimientos en eliminación de la materia orgánica disuelta medida por medio de la absorbancia UVA 254 nm en los cuatro periodos comparados durante la fase II de la investigación. Los rendimientos medios alcanzados

fueron del 37,9%, 51%, 52,5% y 59,1% para el sistema híbrido entre coagulación, floculación hidráulica y ultrafiltración, trabajando a 6,5, 20, 70 y 100 mbar de presión diferencial respectivamente. Al igual que para los análisis de oxidabilidad al permanganato, se apreció una mejora en los rendimientos a medida que las condiciones de presión diferencial en la cámara de floculación aumentaron, aunque los rendimientos alcanzados fueron significativamente inferiores a los mostrados para los valores de oxidabilidad al permanganato.

Para la floculación hidráulica trabajando con una presión diferencial de 100 mbar, se obtuvieron los mejores resultados en eliminación de los compuestos orgánicos identificados por medio de la absorbancia UVA 254 nm, siendo el rendimiento máximo 66,7 % y el mínimo 52,9 %. Esta variabilidad en los rendimientos obedece a la variación del contenido de materia orgánica en el influente, como puede verse claramente en la Figura 66 donde los valores del permeado permanecieron prácticamente constantes.

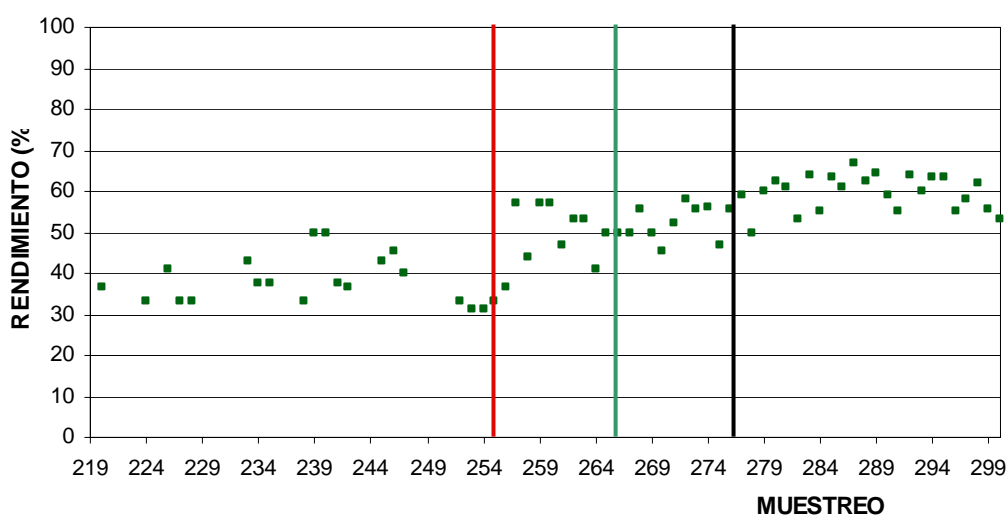


Figura 67. Rendimiento en la eliminación para la materia orgánica disuelta UVA 254nm de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Siguiendo la misma línea de análisis de resultados anteriores, y con el objetivo de evidenciar claramente la relación entre la calidad de entrada y salida, la representa la correlación que existe entre los valores del influente y efluente para la fase II de la investigación en todas sus etapas.

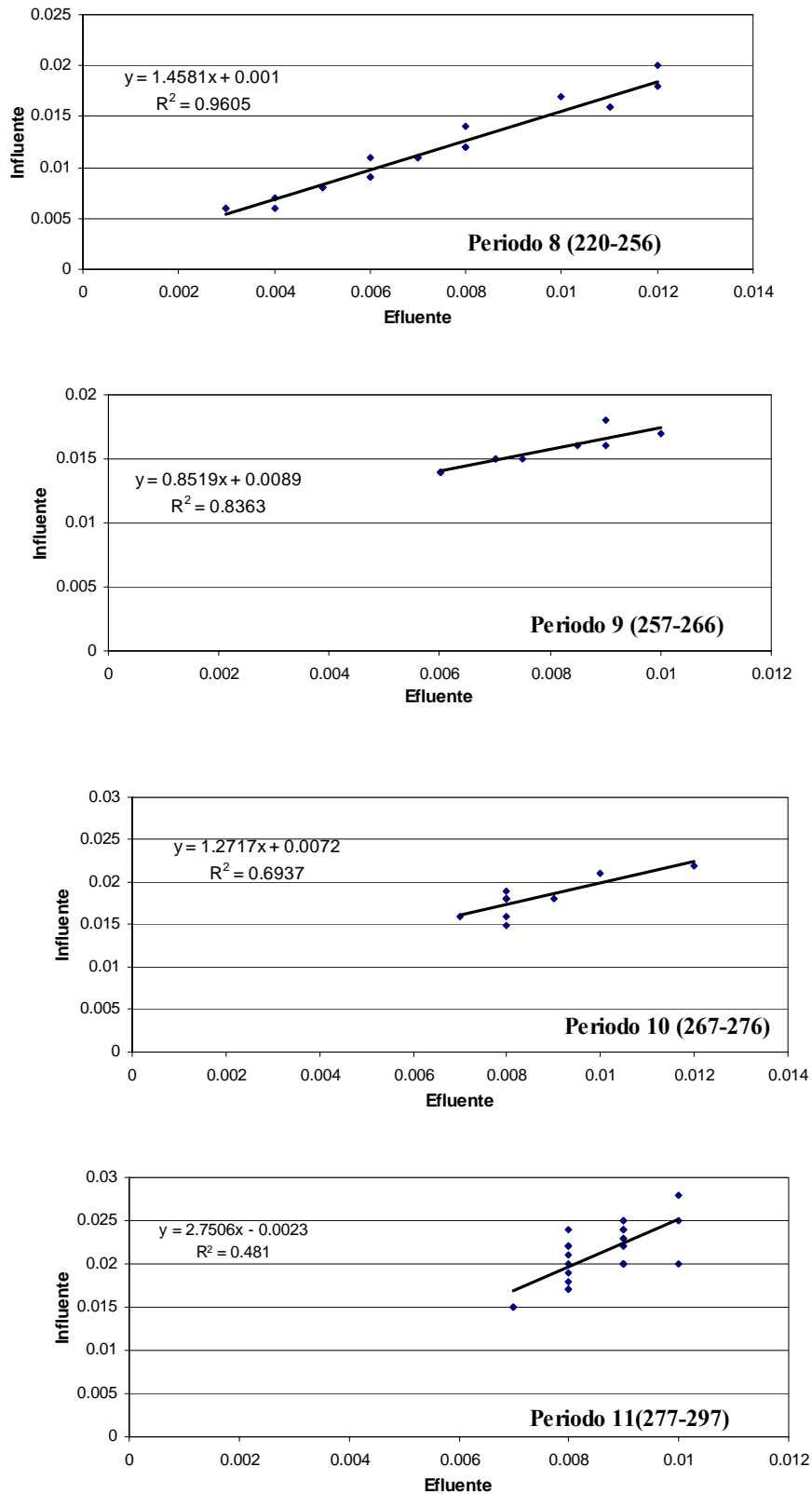


Figura 68. Regresiones lineales entre los valores de materia orgánica disuelta UVA 254nm del influente y efluente de la planta de Ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación floculación trabajando a diferentes presiones diferenciales.

Se aprecia como los valores del efluente con respecto de los del influente en los periodos 8 (muestréos 220-256) y 9 (muestréos 257-266) presentaron una fuerte correlación, ajustándose a regresiones lineales cuyos coeficientes de correlación fueron: $R^2=0.9605$ y $R^2=0.8363$ respectivamente. Estos ajustes lineales ponen de manifiesto el hecho de que bajo estas condiciones de trabajo en la cámara de floculación hidráulica, los niveles de materia orgánica disuelta esperados en el permeado son directamente proporcionales a los presentes en el influente. Ahora bien, para los periodos 10 (muestréos 267-276) y 11 (muestréos 277-297) el coeficiente de correlación fue $R^2=0.6937$ y $R^2=0.481$ respectivamente, no ajustándose a una regresión lineal. Esto, claramente representa una disminución considerable entre la relación influente y efluente al igual que sucediera para los valores de oxidabilidad al permanganato, aunque los coeficientes obtenidos fueron algo mayores para los análisis de absorbancia a 254 nm. Por tanto a medida que aumenta la presión diferencial disminuye la correlación entre los resultados obtenidos del influente y del efluente.

4.3.3. Análisis de distribución de partículas.

Al igual que para los resultados de la fase I, los análisis de distribución de partículas de los influentes durante la fase II se analizaron mediante la integración entre los tamaños de partículas $2\ \mu\text{m}$ y el máximo tamaño de partícula registrado, para el ajuste matemático de mayor correlación (ajuste recíproco sobre la variable "X").

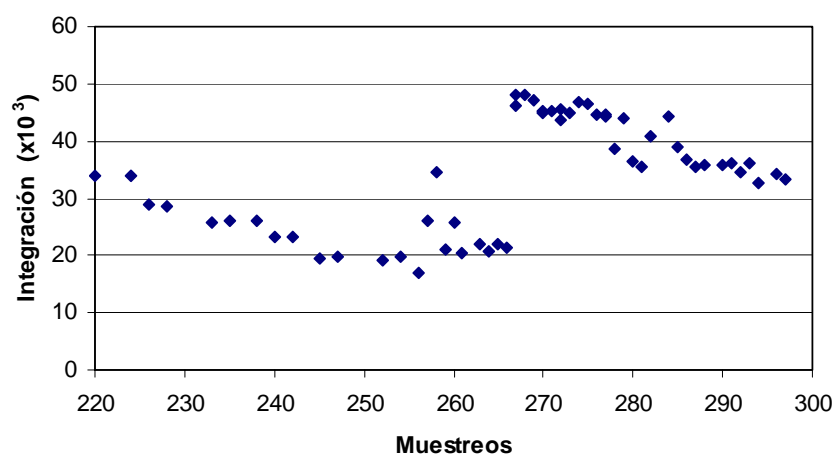


Figura 69. Valores de integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del influente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

La Figura 69 muestra los valores de la integración, los cuales fueron muy variables, tal como sucediera para los influentes de la Fase I.

Los valores de integración obtenidos para cada una de las distribuciones de partículas resultantes de las muestras de influente de los diferentes periodos de la fase II de la investigación presentaron diferencias estadísticamente significativas (Tabla 73), lo cual pone de manifiesto nuevamente la variabilidad en la calidad del influente para el contenido de materia particulada, al igual que sucediera para la mayoría de los parámetros analizados.

Tabla 73. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$5,87231 \times 10^9$	4	$1,46808 \times 10^9$	32,68	0,0000
Dentro de los grupos	$6,82919 \times 10^9$	152	$4,49289 \times 10^7$		
Total corregido	$1,27015 \times 10^{10}$	156			

Mediante el test de Rangos Múltiples (Tabla 74), se observó las diferencias entre periodos de la fase II y de estos con respecto a los valores de la fase I de la investigación, apreciándose heterogeneidad entre periodos.

Tabla 74. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
9	257-266	23781,9	X
8	220-256	24677,9	X
11	277-297	37813,1	X
Fase I	1-219	40777,8	X
10	267-276	45892,9	X

La Figura 70 muestra una comparación de las distribuciones medias obtenidas durante los cuatro periodos comparados en la fase II de la investigación. Cada una muestra la distribución media de todos los resultados obtenidos para el influente antes y después de la coagulación y para el efluente de la planta de ultrafiltración bajo las diferentes presiones diferenciales ensayadas en el floculador hidráulico.

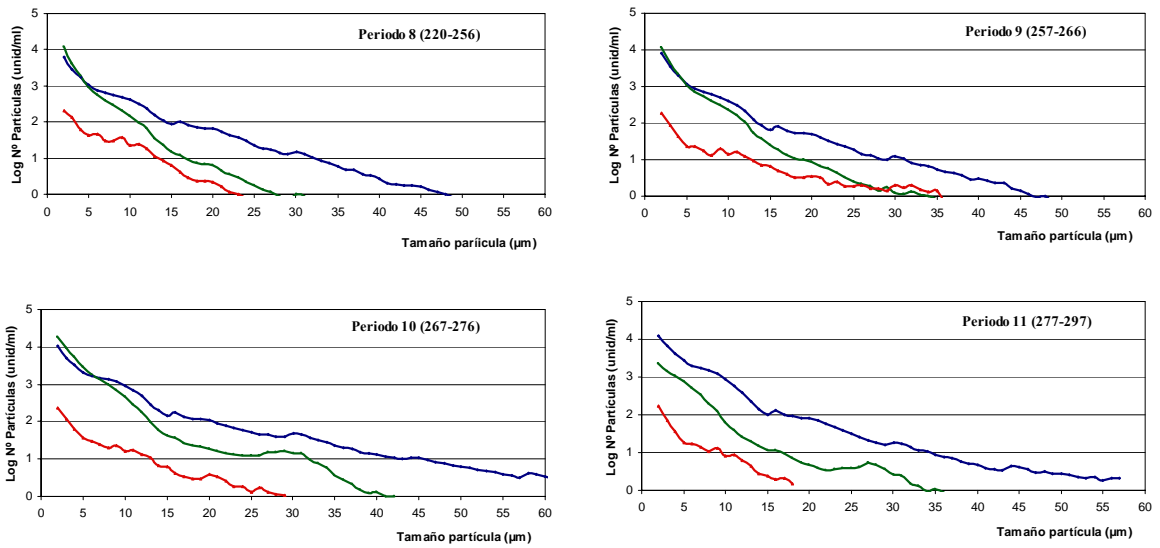


Figura 70. Distribuciones medias de partículas para cada uno de los periodos de la fase II de la investigación para el influente normal (■), influente tras la coagulación (■) y el efluente (■) de la planta de ultrafiltración.

Para todas las distribuciones de partículas puede apreciarse un incremento en el número de partículas de gran tamaño tras el proceso de coagulación. Sin embargo, con respecto al número de partículas de pequeño tamaño se aprecia un descenso en el número, salvo para el último periodo entre los muestreos 277 y 297 en el que tanto las partículas de gran tamaño como las de pequeño tamaño experimentan un incremento tras la coagulación. Evidentemente estas distribuciones de partículas sufren un descenso considerable tras la membrana de ultrafiltración, aunque nuevamente debemos destacar la existencia de partículas de tamaño superior al poro medio de la membrana.

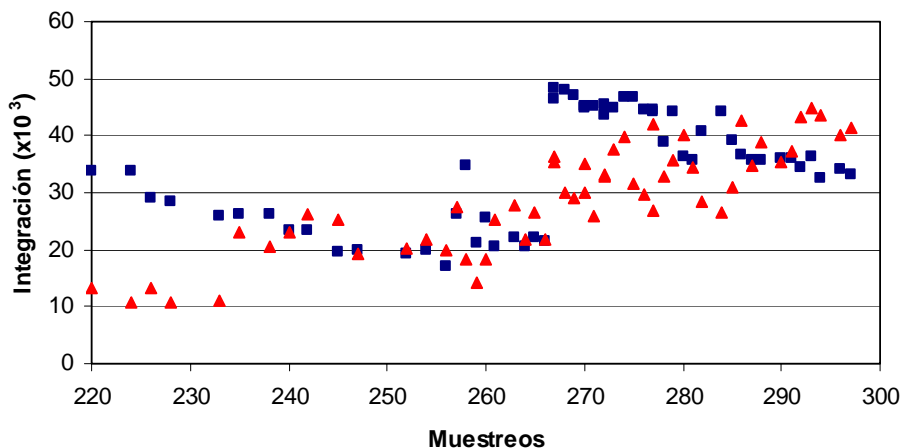


Figura 71. Valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la instalación (■) y el influente a la membrana de ultrafiltración tras el pre-tratamiento mediante coagulación y floculación (▲).

Los valores de la integración de los análisis de distribución de partículas de las muestras obtenidas tras la floculación hidráulica (Tabla 75) muestran un crecimiento continuo en función del periodo de análisis, obteniéndose diferencias estadísticamente significativas para cada uno de los periodos, tal como puede apreciarse en la Tabla 75.

Tabla 75. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la membrana de ultrafiltración tras el con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$3,2930 \times 10^9$	3	$1,09768 \times 10^9$	41,02	0,0000
Dentro de los grupos	$1,3645 \times 10^9$	51	$2,67566 \times 10^7$		
Total corregido	$4,6576 \times 10^9$	54			

El test de Rangos Múltiples (Tabla 76), muestra la homogeneidad para los dos primeros periodos y la existencia de diferencias estadísticas para el resto, apreciándose un incremento en los valores medios.

Tabla 76. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del influente a la membrana de ultrafiltración tras el pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
8	220-256	18462,0	X
9	257-266	22383,6	X
10	267-276	32805,8	X
11	277-297	36805,7	X

Es destacable como los valores de integración tras la coagulación son inferiores a los obtenidos para el influente en los primeros periodos de la fase II de la investigación, siendo coincidente para estos periodos un incremento en el número de partículas de gran tamaño, mientras que descienden las partículas de pequeño tamaño tras la floculación hidráulica. Sin embargo, para el último periodo, trabajando con 100 mbar de presión diferencial, donde se incrementan tanto las partículas de gran tamaño como las de menor tamaño, el valor de integración tras la floculación hidráulica es superior al obtenido para el influente.

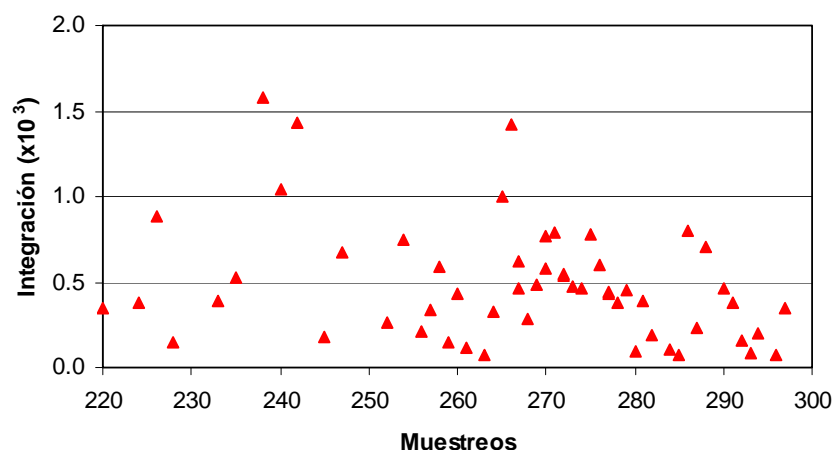


Figura 72. Valores de integración sobre el ajuste matemático para las distribuciones de partículas del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Los valores de integración obtenidos para las distribuciones de partículas del efluente (Figura 72) presentaron un claro descenso con respecto al influente y especialmente con respecto a los obtenidos en la fase I de la investigación, obteniendo diferencias estadísticamente significativas (

Tabla 77).

Tabla 77. Análisis de la varianza para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente de la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	F-calculada	Nivel de significación
Entre grupos	$7,06831 \times 10^6$	4	$1,76708 \times 10^6$	3,27	0,0132
Dentro de los grupos	$8,20863 \times 10^7$	152	$0,54004 \times 10^6$		
Total corregido	$8,91546 \times 10^7$	156			

El test de Rangos Múltiples (

Tabla 78), muestra una importante diferencia entre los valores de la fase I de la investigación con respecto a los periodos de la fase II, especialmente el último periodo, con el floculador hidráulico trabajando a 100 mbar de presión diferencial. Para el resto de periodos de la fase II no se observaron diferencias estadísticas entre ellos.

Tabla 78. Test de Rangos Múltiples para los diferentes valores de integración resultantes del ajuste matemático de las distribuciones de partículas obtenidos de muestras del efluente a la planta de ultrafiltración con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación.

Periodo de muestreo	Muestras	Valores Medios	Grupos Homogéneos
11	277-297	315,33	X
9	257-266	493,54	XX
10	267-276	567,51	XX
8	220-256	628,39	XX
10	1-219	898,46	X

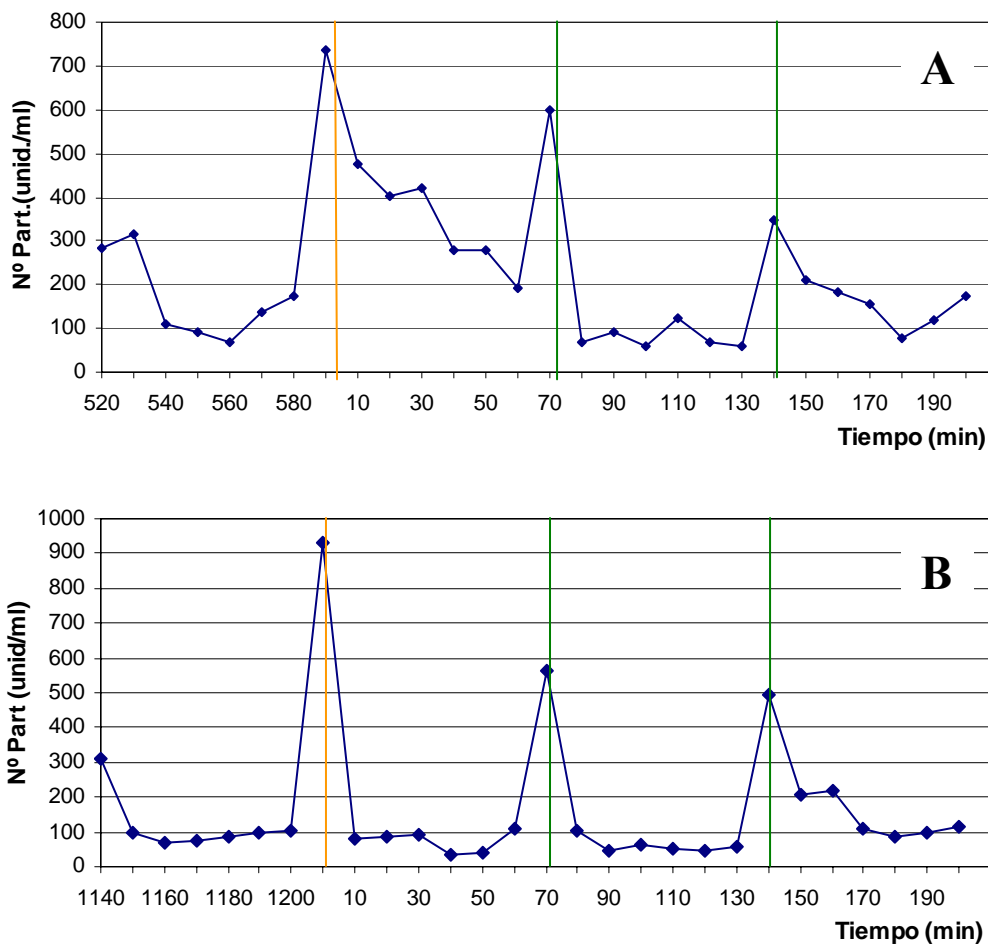


Figura 73. Análisis de distribución de partículas para el efluente de la planta de ultrafiltración trabajando con pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica tras limpieza química con Cl₂ (a) y Ácido cítrico (b).

La Figura 73 muestra la evolución del número total de partículas halladas para el efluente de la planta piloto de ultrafiltración bajo las condiciones determinadas para el último periodo de la fase II (100 mbar de presión diferencial en el floculador hidráulico)

tras una limpieza química con Cl_2 y con ácido cítrico, representadas ambas por las líneas naranja. Puede observarse como el número total de partículas al final del primer periodo justo antes de la limpieza química fue de 173 y 102 partículas/ml respectivamente para la limpieza con Cl_2 y ácido cítrico y justo cuando terminan dichas limpiezas el conteo total de partículas aumenta hasta 736 y 930 partículas/ml. Es destacable por tanto la alta cantidad de partículas aportadas al efluente obtenido inmediatamente después de las limpiezas de la membrana, además del hecho de que este número de partículas disminuye con mucha rapidez en todos los periodos delimitados, manteniendo una tendencia variable y de disminución, teniendo como valor medio 180 partículas/ml (Figura 73a) y manteniéndose una tendencia prácticamente constante en la limpieza con ácido cítrico teniendo como valor medio 91 partículas/ml (Figura 73b). Igualmente tras los contralavados realizados cada 6 minutos de proceso, representados por las líneas verdes, se apreció un ligero incremento en el número total de partículas contabilizadas por el equipo, las cuales descendieron nuevamente hasta los valores medios habituales.

4.4. RESULTADOS FASE III

Los resultados que se expondrán a continuación corresponden a los obtenidos para diversas condiciones de funcionamiento de potabilización de aguas. Los experimentos fueron diseñados para comparar dos diferentes líneas de tratamiento de agua, usando en primera instancia la tecnología de filtración por membranas de ultrafiltración como único tratamiento del agua y en segundo lugar utilizando las operaciones de coagulación y floculación hidráulica como pre-tratamiento a la membrana de ultrafiltración, frente a la generación de subproductos de la cloración.

Por tanto y con el fin de sentar claramente las condiciones de trabajo se procederá a explicar dicha configuración: La línea híbrida de tratamiento de agua está conformada en primera instancia por la coagulación, seguida por la operación de floculación hidráulica con una presión diferencial de 100 mbar, terminando con el proceso de filtración por membrana de ultrafiltración. En cada una de las dos configuraciones de tratamiento se comprobó la efectividad en la reducción de los materiales orgánicos disueltos presentes en el agua tanto en su estado natural como siendo aportados al agua artificialmente, mediante dosificación de ácidos húmicos en diferentes concentraciones ascendentes, evaluando su papel en la

generación de subproductos de la cloración no deseados como lo son los trihalometanos. Así mismo y en concordancia con los objetivos planteados inicialmente de generación de subproductos de desinfección se realizó, al mismo tiempo, la comparación de la generación de dichos compuestos en todos los casos y en diferentes escenarios de desinfección, variando las concentraciones de cloro desde la demanda del reactivo hasta 30 mg/l de dosis máxima, valorando así el potencial de generación de subproductos de la cloración.

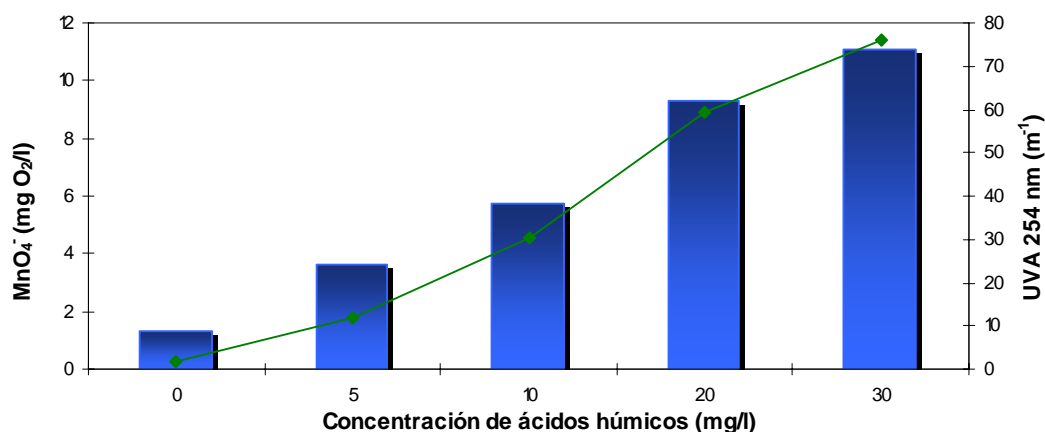


Figura 74. Evolución de la concentración de materia orgánica en el influente medida por medio de la oxidabilidad al permanganato (barras) y la absorbancia a 254 nm (líneas) con respecto de la dosis de ácidos húmicos adicionada al agua.

La Figura 74 nos muestra la variación media de la materia orgánica disuelta en el influente, medida por medio de la oxidabilidad al permanganato y la absorbancia a 254 nm. En ella se puede apreciar claramente como la calidad del influente empeora en la medida que se aumenta la concentración de la solución de ácidos húmicos adicionada. Queda suficientemente ilustrada la buena calidad que presenta el agua natural utilizada durante toda la investigación realizada, teniendo como valor medio de oxidabilidad y de absorbancia a 254 nm 1,31 mg O₂/l y 1,7 m⁻¹ respectivamente, si se comparan estos valores con los siguientes escenarios de trabajo. Adicionando 5 mg/l de ácidos húmicos se triplica prácticamente la concentración de materia orgánica disuelta medida por medio de la oxidabilidad y casi 10 veces más en la medición de la absorbancia a 254 nm, alcanzando sus valores más altos a 30 mg/l de ácidos húmicos adicionado, con una media de 11,1 mg O₂/l y 76 m⁻¹ para la oxidabilidad y la absorbancia a 254 nm respectivamente. Es relevante remarcar que las concentraciones de materia orgánica disuelta del influente natural y el contaminado con 5 y 10 mg/l de ácidos húmicos se encuentran por debajo de los 5 mg O₂/l que marca la ley como el límite máximo permitido para agua potable, siendo este valor

superado solo con las dosis mas altas de ácidos húmicos. Ahora bien se ha encontrado que los resultados hallados para la materia orgánica disuelta por medio de la oxidabilidad al permanganato con respecto a las dosis de ácidos húmicos se ajustaron una regresión lineal con $R^2=0.9711$, de modo que a mayor dosis de ácidos húmicos adicionada al agua mayor concentración se esperara en la oxidabilidad. Igualmente los resultados para la materia orgánica medida por medio de la absorbancia a 254 nm y la dosis de ácidos húmicos se ajustaron a una regresión lineal con $R^2=0.9856$, lo cual nos permite asegurar que la relación entre éstos es directamente proporcional a la dosis de ácidos húmicos aportada.

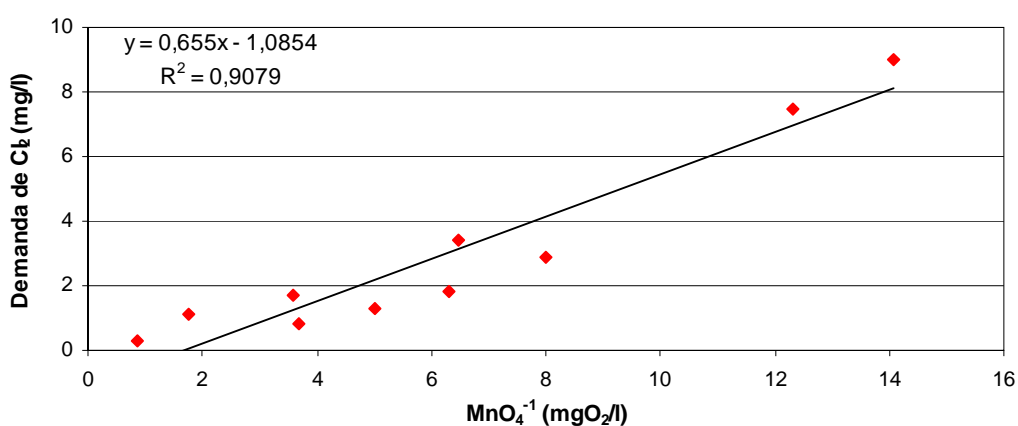


Figura 75. Relación entre los valores de materia orgánica disuelta en las muestras analizadas con respecto a la demanda de cloro del agua.

La Figura 75 nos muestra la regresión lineal a la cual se ajustaron los resultados obtenidos para el influente con respecto del contenido de materia orgánica disuelta (oxidabilidad al permanganato) y la demanda de cloro del agua. Claramente se puede apreciar que dichos resultados se ajustan a una regresión lineal ($R^2=0.9079$), de modo que los valores esperados para la demanda de cloro son directamente dependientes de la concentración de materia orgánica presente en el agua, siendo ésta un fuerte condicionante de la dosis requerida por el agua para su desinfección.

La Figura 76 nos muestra la generación de trihalometanos en el influente en función del contenido de materia orgánica al someterlo a diferentes dosis de cloro. Claramente puede apreciarse que para la mayoría de los casos, la generación de trihalometanos no superó los 100 mg/l, alcanzándose mayores concentraciones para dosis de cloro superiores a los 20 mg/l y presencia de altas concentraciones de materia orgánica.

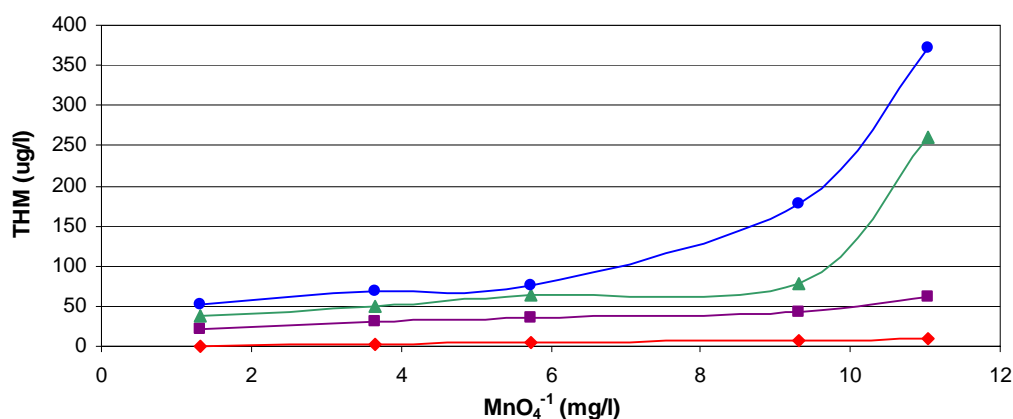


Figura 76. Evolución media de la concentración de trihalometanos generados en el influente con respecto a la oxidabilidad al permanganato, al tratarlo con diferentes dosis de cloro: al punto de ruptura (◆), 10 mg/l (■), 20 mg/l (▲) y 30 mg/l (●).

Aunque el contenido de ácidos húmicos obviamente es un factor fundamental para la generación de subproductos de la desinfección, la dosis de cloro adicionada al agua afectó de forma más significativa a la generación de subproductos. Si observamos la evolución de la concentración de trihalometanos a demanda de cloro, ésta no presenta grandes variaciones como sucede en los ensayos con supercloración, lo cual pone de manifiesto que los incrementos en la concentración de ácidos húmicos no fué el factor más determinante en la generación de trihalometanos, aunque también debe anotarse que su tendencia fue de incremento, apreciándose una correlación entre la concentración de precursores y la producción de trihalometanos.

Ahora bien, si comparamos esta distribución con la regresión correspondiente a la súper cloración con una concentración de 30 mg/l Cl₂, se observa como la generación de trihalometanos incrementa de forma exponencial al aumentar el contenido de precursores y de forma exponencial.

Tabla 79. Regresiones a las que se ajustaron las distribuciones medias de los resultados en el influente de la generación de trihalometanos y los valores de oxidabilidad el permanganato al ser tratado con diferentes dosis de cloro.

Dosis de cloro (mg/l)	Expresión	R ²
Demanda de cloro	$y = 0,9585x - 0,8424$	0,9772
10	$y = 3,654x + 15,775$	0,9105
20	$y = 27,355 e^{0,1641x}$	0,788
30	$y = 33,447e^{0,1949x}$	0,9188

La Tabla 79 nos muestra las regresiones a las que se ajustaron los resultados de la generación de trihalometanos y el contenido de materia orgánica medida por medio de la oxidabilidad el permanganato para las distintas dosis de cloro. Claramente puede apreciarse teniendo presentes los coeficientes de correlación de las regresiones, que la generación de trihalometanos es dependiente de la concentración de materia orgánica en el agua. Ahora bien, para la demanda de cloro y para 5 mg/l adicionados, las expresiones corresponden a regresiones lineales mientras que para las dosis más altas de 20 y 30 mg/l de cloro, las expresiones corresponden a regresiones exponenciales. El hecho de que el ajuste sea lineal pone de manifiesto que el potencial en el aumento del contenido de subproductos generados es mucho menor que en el ajuste exponencial, lo cual indica que la dosis de cloro adicionada al agua en condiciones de baja calidad es la principal responsable de la cantidad de subproductos generados durante la desinfección con cloro.

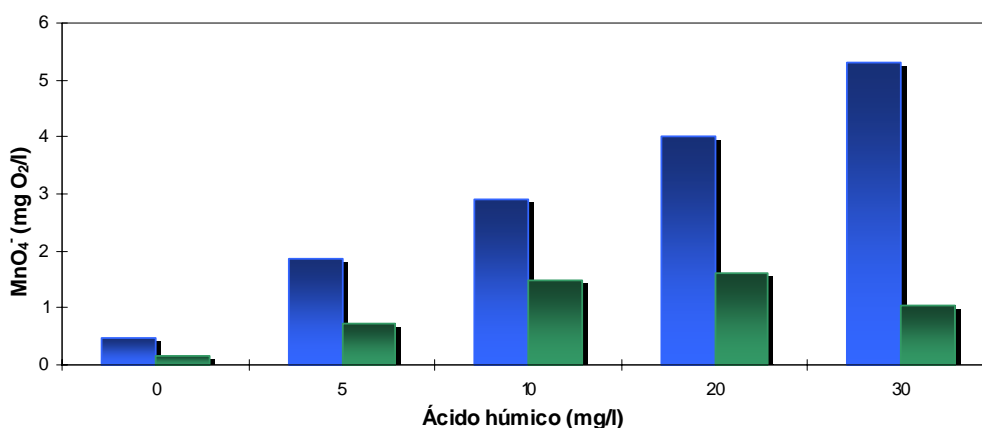


Figura 77. Evolución de la oxidabilidad al permanganato del efluente de la ultrafiltración (barras azules) y de la ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica (barras verdes) con distintas dosis de ácidos húmicos.

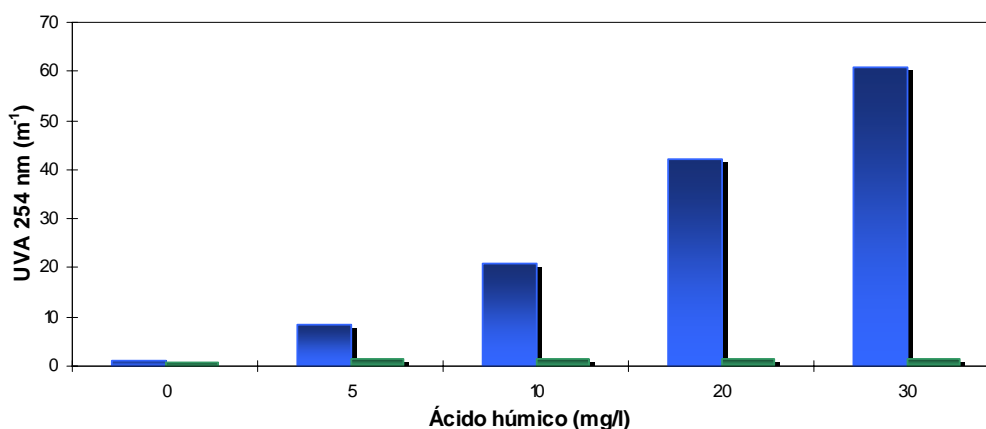


Figura 78. Evolución de la absorbancia a 254 nm del efluente de la ultrafiltración (barras azules) y de la ultrafiltración con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica (barras verdes) con distintas dosis de ácidos húmicos.

La Figura 77 y la Figura 78 muestran la evolución de la materia orgánica disuelta medida por medio de la oxidabilidad al permanganato y la absorbancia a 254 nm respectivamente para el efluente de la membrana de ultrafiltración con y sin coagulación y floculación hidráulica. Claramente puede apreciarse como la línea de tratamiento usando en conjunto la ultrafiltración con las operaciones de coagulación y floculación hidráulica presentó una disminución más acusada de los precursores orgánicos presentes en el agua tanto de forma natural como en las muestras donde se realizó la contaminación con las soluciones de ácidos húmicos en las dosis que aparecen reflejadas en dicha gráfica. Con respecto a la absorbancia a 254 nm se apreció una notable disminución de estos materiales disueltos cuantificados, siendo la concentración hallada en el tratamiento híbrido muy baja con pequeñas variaciones, independiente del aumento de la concentración de los ácidos húmicos, mientras que la concentración utilizando solo como tratamiento la membrana de ultrafiltración presentó una gran variación y una tendencia claramente al aumento en la medida que lo hizo la concentración de ácidos húmicos adicionados. En cuanto a los valores medidos con la oxidabilidad al permanganato, se presentó prácticamente el mismo fenómeno en las dos configuraciones de tratamiento que con la absorbancia a 254 nm, apreciándose una ligera relación en la variación con respecto al contenido de precursores, aunque mucho menos acusada en el tratamiento híbrido que en el caso del tratamiento trabajando solo con la membrana de ultrafiltración.

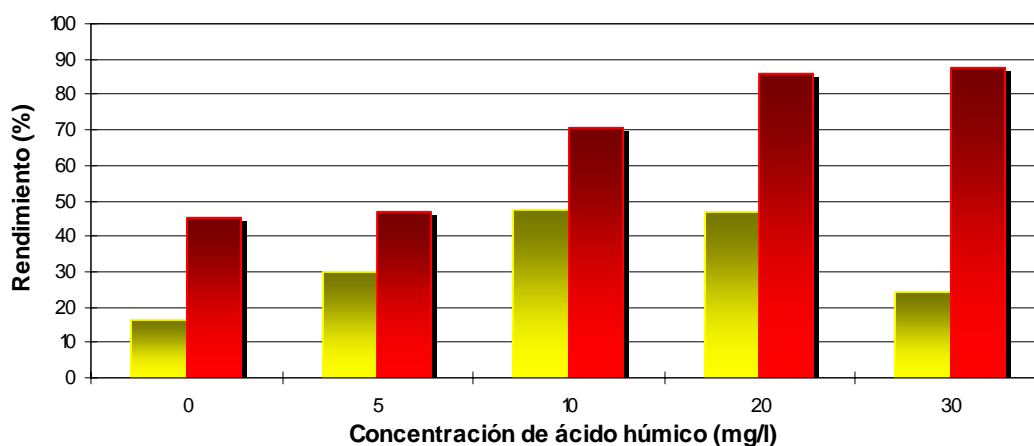


Figura 79. Rendimiento en la disminución de la dosis de cloro al punto de ruptura para el efluente del tratamiento con ultrafiltración (barras amarillas) y con pre-tratamiento mediante coagulación y floculación hidráulica (barras rojas).

La Figura 79 muestra los rendimientos en la disminución de la dosis de cloro al punto de ruptura en el efluente de la planta piloto usando la membrana de ultrafiltración con y sin coagulación y floculación hidráulica. Claramente se aprecia como en el tratamiento híbrido dicho rendimiento aumenta conforme lo hace la dosis adicionada de ácidos húmicos siendo el rendimiento del 45 % con el agua natural y llegando al 88 % cuando la dosis de ácidos húmicos fue de 30 mg/l. Si comparamos dichos rendimiento con los obtenidos al emplear solo la membranas de ultrafiltración, vemos como el rendimiento es menor en el caso del agua natural con un 16 %, el cual aumentó paulatinamente hasta alcanzar un valor máximo de 47 % a una dosis de ácidos húmicos de 10 mg/l, momento en el que disminuye hasta terminar en un 24 % para la dosis más alta de 30 mg/l de ácidos húmicos. Las diferencias en los rendimientos están condicionadas por la eficacia en la retención de materia orgánica al usar como pre-tratamiento la coagulación y la floculación.

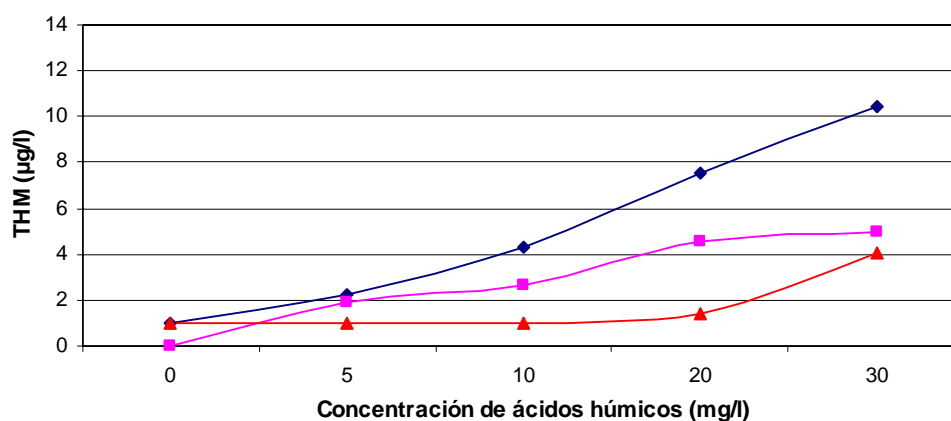


Figura 80. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (♦) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) a demanda de cloro.

La Figura 80 muestra la distribución de los resultados obtenidos para la concentración de trihalometanos generados a demanda de cloro con diferentes dosis de ácidos húmicos para el influente y los diferentes efluentes obtenidos con y sin pre-tratamiento. Como se indicó anteriormente la generación de subproductos de la cloración a demanda de cloro en el influente fue muy baja aunque su tendencia fue al aumento, por lo que es obvio que la concentración en el efluente fuese igualmente reducida. Se puede apreciar como la concentración de los subproductos claramente disminuyen usando la coagulación y floculación previo a la membrana con un rendimiento de 69,4 %, en comparación con los obtenidos trabajando sólo con la membrana, con un rendimiento de

36,4 %. Puede así concluirse que las operaciones de pre-tratamiento favorecieron la disminución en la cantidad de subproductos generados por la cloración.

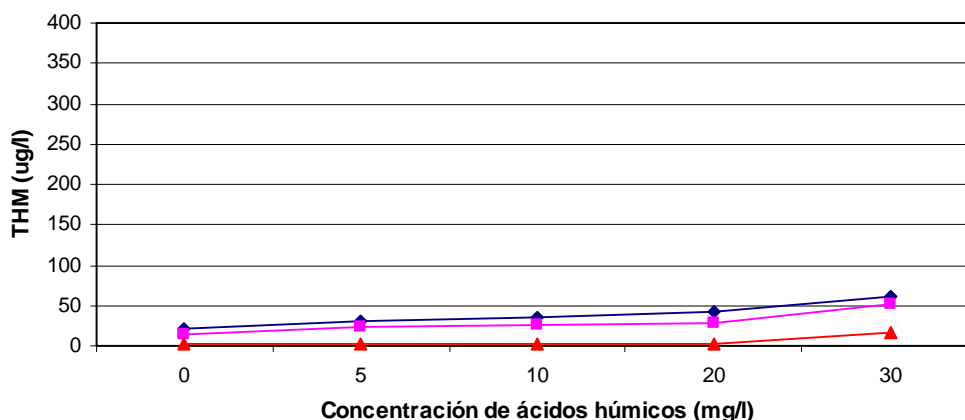


Figura 81. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (◆) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) con dosis de 10 mg/l de cloro.

La Figura 81 muestra la distribución de los resultados obtenidos para la concentración de trihalometanos generados adicionando 10 mg/l de cloro a diferentes dosis de ácidos húmicos en el influente y los diferentes efluentes obtenidos con y sin pre-tratamientos. Claramente puede apreciarse como la generación de trihalometanos se ve incrementada con el aumento de la concentración de ácidos húmicos, aunque con ciertos matices interesantes. Como anteriormente se indicó, la producción de trihalometanos en el influente fue muy baja, estando siempre por debajo de las concentraciones estipuladas por la legislación, aún en las condiciones más extremas de adición de precursores. También hay que destacar que la diferencia entre la generación de trihalometanos trabajando con la membrana sola y con pre-tratamiento, comienza a ser más evidente siendo la reducción de la concentración mas acusada en el efluente del tratamiento híbrido con un rendimiento de 88 %, que en el de la membrana como único tratamiento, con un rendimiento del 27 %. Se evidencia, al igual que a demanda de cloro, la tendencia al aumento en la generación de trihalometanos y que está relacionada directamente con la concentración de precursores presentes en el agua y condicionada por la dosis de cloro aportada al agua.

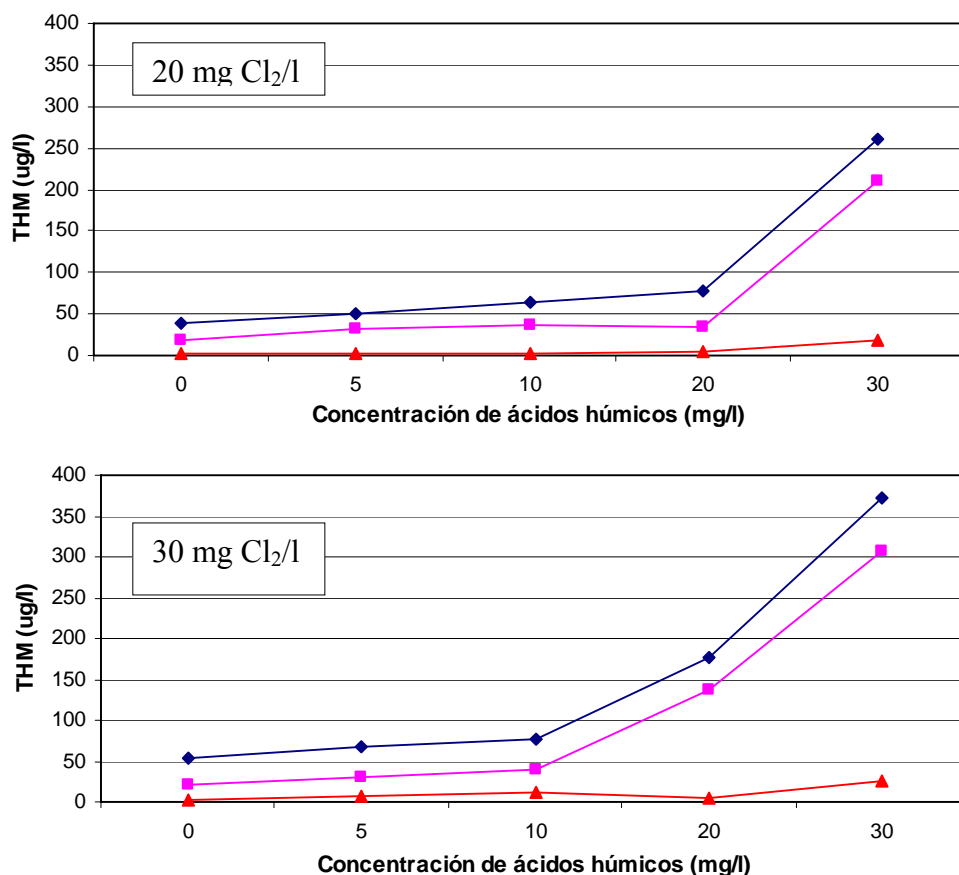


Figura 82. Distribución de la concentración de trihalometanos en el influente (◆) y efluentes de la membrana de ultrafiltración (■) y de la membrana con pre-tratamiento de coagulación y floculación (▲) con dosis de cloro de 20 mg/l y 30 mg/l.

La Figura 82 muestra la distribución de los resultados obtenidos para la concentración de trihalometanos generados adicionando 20 mg/l y 30 mg/l de cloro respectivamente, a diferentes dosis de ácidos húmicos en el influente y los diferentes efluentes obtenidos con y sin pre-tratamiento. Claramente se puede apreciar una disminución muy acusada en la concentración de trihalometanos generados en el efluente de la membrana adicionando 20 y 30 mg/l de cloro al incorporar la coagulación y floculación hidráulica en la línea de tratamiento siendo su distribución prácticamente paralela al eje x con un rendimiento medio de disminución de 83% y 89 % respectivamente, a diferencia del efluente de la membrana sin pre-tratamiento el cual presenta una fuerte correlación con la concentración generada en el influente y un rendimiento medio de disminución del 40 y 43 % respectivamente.

Anteriormente se comento que la generación de trihalometanos en los efluentes de ambas configuraciones de tratamiento eran muy bajas y que su generación dependía tanto de la concentración de precursores orgánicos así como de la dosis de cloro adicionada, línea que siguen los resultados obtenidos para los anteriores con 20 y 30 mg/l de cloro, donde la generación de estos compuestos aumenta a medida que lo hace la concentración de ácidos húmicos, pero que claramente es la dosis de cloro la condicionante de la concentración final de subproductos obtenidos.

Con respecto al tipo de trihalometano generado, el compuesto dominante fue sin duda el cloroformo, representando para todos los casos más del 90 % del total de los trihalometanos generados. Otro de los compuestos detectados fue el bromodiclorometano el cual aparecía para muestras con alta concentración de cloro adicionado, no observándose en muestras donde la dosis de cloro aplicada fue inferior a 10 mg Cl₂/l. La presencia de este compuesto se dio bajo las circunstancias de alta dosis de cloro tanto en el influente como en el efluente, sin que el empleo de la coagulación y floculación hidráulica afectase. Otros compuestos como el dibromoclorometano o el bromoformo no se apreciaron en ninguna de las muestras analizadas.

V. DISCUSIÓN

5. DISCUSIÓN

El trabajo de investigación realizado presenta múltiples aspectos fundamentales que obedecen a los objetivos planteados en el estudio. Se consideró además hacer una evaluación del comportamiento general de la planta y de la membrana de ultrafiltración SpiraSep900 con tecnología TrySep, determinando su fiabilidad y resistencia físico-química y mecánica. Se realizó un seguimiento del comportamiento tanto del funcionamiento individual de la membrana, así como de los aditamentos necesarios para el óptimo funcionamiento de la planta procurando hacia condiciones extremas de caudal de producción, reconfigurar algunas operación de limpieza necesarias para el óptimo funcionamiento del proceso de potabilización.

Continuando con los objetivos de la investigación, se planteó a la tecnología de filtración por membranas de ultrafiltración como una técnica adecuada y eficaz para el tratamiento de agua potable. Se evaluó su desempeño siguiendo la evolución de diversos parámetros físico-químicos y microbiológicos usándola como tratamiento integral para la potabilización de aguas de consumo humano. Igualmente se evaluó su desempeño para los mismos parámetros físico-químicos y microbiológicos trabajando en conjunto con pre-tratamiento de coagulación y floculación hidráulica en una línea híbrida de potabilización.

Ahora bien, como consecuencia de la problemática que gira entorno a los desinfectantes como el cloro, a la disminución de la calidad del agua que es dispuesta para potabilización y a la generación de subproductos no deseados, compuestos ampliamente estudiados y catalogados como potenciales carcinógenos, generados durante la pre y post-cloración en las estaciones de tratamiento de agua potable, se planteó la influencia que el tratamiento integral del agua con la membrana de ultrafiltración e incluyendo los pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica tenían sobre la reducción de la materia orgánica disuelta precursora de dichos subproductos como lo son los trihalometanos bajo diferentes escenarios de cloración.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en cada una de las fases de la investigación se han analizados de forma individual, realizando una discusión en conjunto en aquellos aspectos que tienen una coincidencia o discrepancia relevante. De esta manera el apartado

se fragmentara en varios bloques centrando el análisis en valorar tanto el comportamiento del sistema en solitario como ayudado por los pre-tratamientos en cuanto de la calidad final del efluente así como de la evolución del influente tanto natural como contaminado de forma artificial.

Como se comento en apartados anteriores, la membrana Spirasep900 de TRISEP esta hecha de polietersulfona, un material que según los fabricantes presenta inmejorables condiciones de resistencia tanto física como química. Esta afirmación ha quedado completamente comprobada durante la investigación que se realizó utilizando la membrana para la potabilización de agua. En ningún momento de la investigación se tuvo evidencia de que la integridad de la membrana hubiera sido vulnerada, así como la efectividad en la eliminación de compuestos por la acción de cribado permaneció invariable e inmutable durante todo el periodo de investigación. También debe hacerse referencia a que ha presentado debilidades en algunos parámetros importantes como en la disminución de la materia orgánica disuelta, para cuyos materiales constitutivos la acción física de filtración y por tanto de eliminación por parte de la membrana, es insuficiente como único tratamiento aplicado. La resistencia mecánica y la rigidez de la membrana también fueron comprobadas, sometiéndola a presiones muy cercanas al límite máximo tanto en producción como en los contralavados, pruebas que fueron superadas satisfactoriamente durante todo el periodo de investigación realizado pues dichas condiciones fueron de carácter permanente.

Uno de los principales problemas operacionales de los sistemas de membranas son el fouling y clogging de la membrana, los cuales, sin bien mejoran en algunas ocasiones la capacidad de retención de partículas, dan lugar a una rápida pérdida de permeabilidad (Choi *et. al.*, 2005) con el consiguiente incremento en la presión transmembrana (Xia *et. al.*, 2004). Nuestro sistema no manifestó problemas de pérdida de permeabilidad a lo largo de los primeros 180 días de funcionamiento, manteniendo de forma constante el caudal de trabajo de 0.9 m³/h con una presión transmembrana de -0.2 bar. Se debe destacar que desde el comienzo del estudio la membrana fue sometida a las condiciones limites sugeridas por el fabricante, pues el caudal recomendado era de 0,7 m³/h y esta fue aumentado en un 25%, además la dosificación de cloro durante el contralavado fue suprimida después de la primera semana de funcionamiento hasta el final de la investigación. No se detectaron pues problemas derivados del fouling y clogging de la membrana hasta este momento, siendo por ello adecuados aparentemente, los tiempos establecidos para las operaciones de producción,

contralavado y limpiezas químicas, los cuales fueron suficientes para mantener la operatividad del sistema bajo estas condiciones de trabajo. A partir de este momento la membrana comenzó a presentar problemas en el aumento de la presión transmembrana y cuya consecuencia directa fue la disminución en la permeabilidad y la pérdida de carga del sistema.

En apartados anteriores se expuso como el aumento de la presión transmembrana coincidió con el cambio del agua de una fuente hacia otra que había estado inactiva aproximadamente 1 año y medio esperando que la reserva de agua en dicho pantano aumentara. Cuando se realizó el cambio y dada la inactividad del canal de conducción, la suciedad acumulada durante este periodo de tiempo fue arrastrada por el agua y por lo tanto llegó por completo a la planta de investigación causando un ensuciamiento excesivo y en muy corto tiempo impidiendo que la membrana pudiera reaccionar adecuadamente.

Existen diversos factores que fueron responsables directa o indirectamente del aumento en la PTM de la membrana. Se evidencia en primer lugar una debilidad en el diseño de la planta piloto al no poder contrarrestar episodios de suciedad extrema, evitando al mínimo que el daño llegase hasta la membrana. Los filtros de anillas correspondientes al sistema de prefiltrado de protección, no pudieron retener los materiales del agua y adicionalmente se colmataron rápidamente impidiendo el paso de agua hasta el depósito de la membrana dejándola completamente sucia y sin suministro de agua, aumentando aun más el efecto del ensuciamiento sobre esta y generando las condiciones para el incremento en la presión transmembrana. La membrana al no estar completamente cubierta de agua y expuesta al medio ambiente en fase de producción, facilitó que los materiales posiblemente formaran una “capa compacta” sobre la cara sucia de la membrana y particularmente entre los espacios por donde fluye el agua de entrada haciendo más difícil su posterior limpieza y recuperación tras el suceso. Cornelissen *et. al.* (2007) usando una membrana arrollada en espiral concluyeron que el principal problema que presentaba dicha configuración era el ensuciamiento de los espacios vacíos por donde fluía el agua de alimentación, siendo estos los puntos más sensibles para la acumulación y compactación de materiales. En segundo lugar se aprecia como las limpiezas químicas fueron ineficaces en estas condiciones extremas y excepcionales de ensuciamiento debido a una debilidad en el diseño de funcionamiento de dichas limpiezas. Pero estas debilidades fueron aun más evidentes

cuando se dio comienzo con el trabajo de la coagulación y floculación hidráulica como pre-tratamientos a la membrana.

Para la identificación de las posibles debilidades inherentes al funcionamiento de las limpiezas químicas, se midió el pH del agua del depósito de la membrana durante las limpiezas químicas con Cl_2 y NaOH y Cl_2 con ácido cítrico que en condiciones normales deben ser de 12 y 4 respectivamente. Las mediciones mostraron que los valores no eran los adecuados, siendo la diferencia muy significativa y haciendo que dichas limpiezas fueran ineficaces en las condiciones excepcionales de funcionamiento. Cuando comenzaba la dosificación de reactivo durante cada limpieza, la planta seguía introduciendo agua al depósito disminuyendo así la concentración necesaria en el agua del tanque de la membrana; por otra parte el tiempo de contacto sugerido por el fabricante de 3 y 5 minutos era muy corto para lograr una acción efectiva de los compuestos químicos dadas las concentraciones conseguidas en el depósito de la membrana como se expuso anteriormente. En vista de tales inconvenientes, se realizó una adecuación en el funcionamiento de la planta piloto reconfigurando el software y de esta manera asegurar el corte de suministro de agua al depósito de la membrana durante las limpiezas químicas y se eliminó el periodo de 60 minutos de producción manteniéndolo de forma ininterrumpida y ajustando los contralavados cada 6 minutos con una duración de 15 segundos por contralavado, hecho que tuvo un impacto positivo sobre la presión transmembrana manteniéndola estable. Estos cambios en ningún momento desmejoraron el rendimiento de recuperación de agua de la membrana, manteniendo por tanto el alto porcentaje de recuperación como se anotó en apartados anteriores.

Durante un periodo largo de producción como lo eran 60 minutos, se permite a los materiales presentes en el agua depositarse sobre la superficie de la membrana con mayor compactación, haciendo que se formara una torta más rígida y resistente y lógicamente al dar inicio al contralavado era menos eficaz en eliminarla, lo cual afectó negativamente a las limpiezas químicas como se observó en otras investigaciones (Boerlage *et. al.*, 2002; Schippers *et. al.*, 1980). Dado que la limpieza con Cl_2 y NaOH era realizada una vez al día y con ácido cítrico cada dos días, esta torta posiblemente estaba mejor asentada y compactada sobre la membrana una vez que había trabajado bajo estas condiciones durante 24 horas seguidas, dejando un escenario más complicado para un buen trabajo de dichas limpiezas. Ahora bien al permitir una producción continua y una disminución de los tiempo

de contralavado se consiguió el efecto contrario, evitar la formación y compactación excesiva de dicha torta, haciendo más eficaz la acción de las limpiezas químicas lo cual quedó comprobado a partir de los experimentos con una presión diferencial en el floculador de 70 mbar. En este momento de la investigación tuvieron lugar los cambios y se consiguió estabilizar la presión transmembrana evitando la pérdida de carga, aumentando así la presión transmembrana y la disminución en la permeabilidad y al mismo tiempo mantener los porcentajes de agua recuperada en el mismo nivel sin ir en detrimento del rendimiento de la planta piloto. Katsoufidou *et. al.* (2005) y Boerlage *et. al.* (2002), obtuvieron una disminución en el ensuciamiento y una mejora en la PTM de sus respectivas membranas al variar los tiempos de producción y de contralavados, teniendo como consecuencias relevantes el aumento del caudal de producción sin afectar negativamente a dicha presión. Lipp *et. al.*, (2005) llevaron a cabo un estudio de tres años usando membranas de ultrafiltración, probando distintas configuraciones para los contralavados de la membrana. Sin contralavados la membrana presentaba una pérdida de carga y un aumento en la PTM demasiado acelerada y conforme iban reduciendo el periodo de actividad del contralavado las condiciones iban mejorando considerablemente, hasta llegar a la mejor configuración para controlar dichos inconvenientes con un contralavado cada 30 minutos y adicionando una pequeña cantidad de cloro.

Ahora bien, el hecho de que este inconveniente del ensuciamiento y el respectivo aumento en la presión transmembrana y la pérdida de carga fuesen más evidentes con la incorporación de la coagulación y floculación hidráulica como pre-tratamiento es un fenómeno interesante. Como se pudo apreciar a tenor de los resultados correspondientes a la distribución del número de partículas, se presentó un incremento en el número de partículas comprendidas entre 2 y 25 μm en el influente tras la coagulación y floculación hidráulica y estas aumentaron conforme se incrementaba la presión diferencial en el floculador, hecho que explica el por qué del aumento en el ensuciamiento y a la vez las variaciones en la PTM. Al aumentar la concentración de partículas de tamaños pequeños, aumenta la probabilidad de que se generen en parte atascamiento interno de los poros, disminuyendo el tamaño medio e incrementándose drásticamente el ensuciamiento y por ende creando los inconvenientes en el aumento de la PTM. Pero la concentración de partículas de tamaños entre 0,2 y 3 μm son los responsables directos en la pérdida de carga y de la disminución en la permeabilidad, mientras que las partículas con tamaños superiores tienen un menor efecto (Lahoussine-Turcaud *et. al.*, 1990) conclusiones similares a las que llegó Thorsen *et. al*

(2004) realizando un modelo matemático basado en un balance de masa encontró que el rango de tamaños de partículas entre 0,1 μm y 1,5 μm eran responsables del ensuciamiento crítico de la membrana. Así, al ir aumentando la difusión de energía en la cámara de floculación el número de partículas de tamaños superiores a las 2 μm iba aumentando, posiblemente disminuyendo la formación de partículas inferiores a este tamaño y de esta manera minimizó el atascamiento y posterior ensuciamiento de la membrana impidiendo el aumento de la presión transmembrana como claramente se apreció en los resultados. Otro inconveniente en el que varios autores han centrado su interés es en las características de la película de ensuciamiento que se va creando sobre la membrana, y han concluido que entre más pequeños son los materiales que la conforman aumenta su cohesión y esta se vuelve más compacta aumentando más los problemas de pérdida de carga a la vez que se dificulta su eliminación mientras que si el tamaño de la partícula es más grande la torta formada será más porosa, débil y menos compacta produciendo una pérdida de carga menor y a la vez ser más fácilmente eliminado por los contralavados o limpiezas de la membrana (Bing zhi *et. al.* 2007). Park *et. al.* (2006) usando como contaminante del agua una solución comercial de partículas de sílice (SiO_2) para aumentar la concentración de partículas entre 3 y 20 μm , concluyó que la filtración de partículas con tamaños pequeños eran las directamente responsables del drástico aumento en el ensuciamiento de la membrana y al mismo tiempo el aumento en la presión transmembrana, situándose dichas partículas en el rango de tamaños coloidales. Jermann *et. al.*, (2007) llevaron a cabo una investigación donde obtuvieron que los causantes de la pérdida de carga y disminución en el permeado eran partículas en el rango coloidal.

Este tipo de ensuciamiento por partículas pequeñas, tiene además matices interesantes. Cuando las partículas son de tamaños grandes estas no pueden penetrar dentro de los poros y gracias a las medidas de las que dispone la planta para evitar el ensuciamiento como la inyección continua de aire, minimiza la posibilidad de que se depositen sobre o cerca de la cara de las membranas evitando de esta manera el ensuciamiento acelerado de la membrana, como fue demostrado por Cornelissen *et. al.* (2007) quienes concluyeron que la aireación continua de la membrana mantenía constante el flujo de producción así como evitaba la formación de biopelícula sobre la membrana. Pero cuando las partículas son pequeñas estas son más fácilmente arrastradas por la corriente del permeado, acumulándose y creando depósitos con mayor facilidad cerca o directamente sobre la cara de la membrana, formando tortas más compactas y obviamente

más difíciles de eliminar por las limpiezas químicas. Ahora puede presentarse el caso en donde las partículas son adsorbidas dentro de los poros y presentarse por lo tanto el incrustamiento de estas o ensuciamiento irreversible. Este fenómeno se cree, es el responsable de que al comienzo de la fase II en donde se incluyó el pre-tratamiento con coagulación y floculación hidráulica, ni las limpiezas químicas eran suficientes para siquiera disminuir la presión transmembrana, dado que como anteriormente se expuso, tras las limpiezas la presión permanecía en el mismo punto en donde se había quedado y esta continuaba con su tendencia al aumento.

Existen autores que han realizado estudios cuyas conclusiones dan por hecho que la coagulación previa a la filtración por membranas de ultrafiltración mejora considerablemente la pérdida de carga manteniendo por lo tanto estable la presión transmembrana. Chen *et. al.* (2007), Bing-zhi *et. al.* (2007) concluyeron que la coagulación como pre-tratamiento mejoraba las condiciones de permeabilidad de la membrana, favoreciendo la eliminación de partículas que producían la drástica disminución del caudal de producción. Sucede que el objetivo de nuestra investigación era el de comprobar la tecnología de floculación hidráulica para lograr la agregación de las partículas desestabilizadas tras la coagulación. Se diseñó el proceso con el objetivo de conseguir una micro-floculación dadas las características de tamaño de poro de la membrana, caso contrario a los otros estudios en donde se perseguía la formación de flóculos normales sedimentables obviamente con tamaños superiores a los nuestros los cuales no favorecían al incremento del ensuciamiento y eran más fáciles de eliminar por los procesos de limpiezas químicas y contralavados. Las ventajas de la floculación en nuestra investigación radica en que no se necesitan tiempos de retención hidráulica altos, así como la disminución en el requerimiento de espacio es considerable en comparación con la floculación convencional, aunque es relevante también resaltar en que los problemas del ensuciamiento son más evidentes y requieren de medidas diferentes a las normales a las cuales se les dieron las soluciones pertinentes como anteriormente se comentó.

En cuanto a la evaluación del desempeño de la membrana de ultrafiltración con relación a los indicadores de contaminación fecal, la elección de los parámetros determinados en la investigación se realizó teniendo como único referente la normativa vigente para aguas potables establecida por el Real Decreto 140/03, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Las concentraciones en

el influente tuvieron una fluctuación normal para este tipo de aguas naturales destinadas para potabilización, y estas variaciones obedecieron a factores ambientales externos. De igual manera es importante aclarar que el origen de estos microorganismos no es exclusivo de una contaminación fecal, encontrándose estos de forma natural en el suelo y plantas.

Una de las grandes virtudes de las membranas de ultrafiltración es su capacidad para desinfectar el agua sin problemas como las resistencias de los microorganismos al proceso de desinfección o la calidad del influente (Gómez et al, 2006). Esta capacidad quedó corroborada en nuestros ensayos para potabilización de aguas, con una eliminación del 100 % para los indicadores de contaminación fecal: Coliformes fecales, *E.coli*, Enterococos y *Clostridium perfringens*. Esta calidad ha sido inalterable a lo largo de toda la experimentación independientemente de la calidad del influente, el cual mostró importantes fluctuaciones. Hagen, (1998) usando un modulo de membrana de ultrafiltración presento un completa eliminación de bacterias, parásitos del influente durante los dos años de duración del estudio. Xia *et. al.*, (2004), usando también membranas de ultrafiltración elimino perfectamente todas las bacterias coliformes fecales, entre muchos autores mas con resultados idénticos en la eliminación de indicadores bacterianos de contaminación fecal.

Al igual que sucediera para los indicadores de contaminación fecal bacterianos, el sistema de ultrafiltración ensayado mostró una elevada eficacia en la retención de colífagos somáticos aspecto motivado por el tamaño medio de poro de la membrana y la baja concentración de estos indicadores en el influente. El 100 % de las muestras analizadas para el permeado de la membrana presentaron ausencia total de estos indicadores de tipo viral garantizando así la calidad microbiológica tanto bacteriana como viral del efluente obtenido mediante la membrana de ultrafiltración, independientemente de la calidad del influente.

Uno de los parámetros microbiológicos para el que es sumamente importante realizar un seguimiento especial cuando trabajamos con membranas es el recuento de bacterias aerobias totales. Los valores obtenidos en el efluente de la membrana no son significativos de una mala calidad del agua, aunque si nos asesoran del grado de limpieza de nuestra membrana, aspecto de suma importancia en potabilización de aguas con ultrafiltración. Autores como Jacangelo *et. al.* (1991) o Gómez *et. al.* (2006), observaron una contaminación de la membrana en la zona de permeado que podía dar lugar a la presencia incluso de indicadores de contaminación fecal en el efluente, sin que su

procedencia estuviese relacionada con la calidad del influente o problemas de integridad en la membrana. Nuestro sistema no estuvo en condiciones de esterilidad, por lo que pudieron darse las condiciones adecuadas para el desarrollo de biopelículas, tal como sucede en sistemas de distribución de aguas (Percival *et. al.*, 2000), provocando una pérdida de calidad del agua. La presencia de estas bacterias en el efluente, justificó la presencia de partículas mayores al tamaño de poro de la membrana, tal como se indicó anteriormente en otros apartados. Dado que el control sobre este tipo de contaminación es dependiente de los procesos de limpieza de la membrana, la mayor o menor presencia de bacterias aerobias totales será dependiente de la eficacia de estos procesos, especialmente las limpiezas con cloro. Dado que desde el comienzo del estudio de forma intencionada, se suprimió la dosis de cloro en los contralavados para observar precisamente esta evolución del ensuciamiento de las zonas de permeado y de la cara limpia de la membrana, vemos como sufren un ensuciamiento paulatino, aunque a tenor de los resultados, este no es creciente con el tiempo puesto que no solo los contralavados son llevados a cabo como una medida de limpieza y eliminación de materiales tanto de la cara limpia como de la sucia de la membrana. La planta presenta otras operación de limpieza donde se dosifica cloro, razón por la que las bacterias aerobias permanecen en continuo control evitando su proliferación y por tanto su aumento en los resultados presentados. Arévalo *et. al.*,(2007) llevó a cabo un estudio destinado al tratamiento y a la reutilización de aguas residuales urbanas por medio de la tecnología de biorreactores de membrana sumergida, seguida de una filtración por membranas de ultrafiltración, en el cual se muestra un seguimiento del conteo total de bacterias aerobias en el permeado y a diferencia de nuestros resultados, los contenido de aerobios totales aumentaban con el tiempo como consecuencia de que en este proceso las limpiezas químicas eran hechas cada 20 días, luego el contenido de bacterias aumentaba con el tiempo y caían drásticamente tras la limpieza siendo cíclico durante todo el tiempo de investigación.

Es fundamental resaltar el hecho de que la inclusión de los pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica no variaron los rendimientos de la membrana cuando fue utilizada como único tratamiento, dejando claramente comprobado de que el inmejorable trabajo de eliminación y desinfección física llevados a cabo en el influente fue merito único y exclusivo de la membrana de ultrafiltración.

De la misma manera como se eligieron los parámetros microbiológicos, así fueron elegidos los fisicoquímicos, hecho motivado por la normativa vigente en donde vienen catalogados dichos parámetros medibles en el agua potable con sus respectivos límites y así garantizar una calidad del agua para beber en óptimas condiciones.

Determinadas propiedades del agua como la turbidez o la concentración de sólidos en suspensión, mejoran considerablemente con la aplicación de las membranas de ultrafiltración, obteniéndose una calidad más o menos estable para estos parámetros, con rendimientos elevados. Esta calidad se mantuvo a lo largo de todo el periodo de experimentación, independientemente del tiempo de funcionamiento y la calidad del influente, el cual presentó importantes fluctuaciones a lo largo del periodo de ensayo. Este comportamiento es propio de sistemas de cribado tal como se ha valorado por otros investigadores (Choi *et al*, 2005). Podemos así asegurar una total ausencia de sólidos en suspensión y una calidad constante en lo referente a la turbidez del agua con un valor medio de 0.24 UNT tan solo con la aplicación de las membranas de ultrafiltración sobre aguas superficiales embalsadas. Xia *et. al.* (2004) y Hagen (1998), usando la tecnología de ultrafiltración obtuvieron rendimientos similares en la reducción de la turbidez asegurando una calidad constante en el permeado independientemente de la calidad del influente cuya media reportada fue de 0.2 UNT y 0.25 UNT así como una total ausencia de sólidos en suspensión en ambos estudios. De la misma manera que para los resultados de los parámetros microbiológicos, la inclusión de los pre-tratamientos no varió ni afectó a los rendimientos obtenidos hasta entonces con la membrana de ultrafiltración aplicada como tratamiento integral del agua.

El pH y la conductividad eléctrica no presentaron variaciones significativas en cuanto a la calidad del influente con respecto de las del efluente usando la membrana de ultrafiltración con y sin pre-tratamientos. Tan solo se apreció una ligera disminución en los valores medios obtenidos tras los pre-tratamientos de coagulación y floculación, hecho motivados por la adición al agua del reactivo coagulante FeCl_3 , una sal metálica que al disociarse libera iones metálicos cargados positivamente haciendo que el pH del agua disminuya, aunque en nuestro caso prácticamente insignificante, hecho motivado por las dosis bajas adicionadas.

La determinación de color descrita en la norma UNE-EN ISO 7887: 1995, contempla la determinación del coeficiente de absorción espectral a tres diferentes longitudes de onda, 436, 525 y 620 nm. Sin embargo, el influente empleado en la experimentación presentaba valores nulos para 525 y 620 nm, presentando solo absorción a 436 nm. Este comportamiento es típico de las aguas naturales con colores marrones-amarillentos más o menos intensos en función del contenido orgánico. La membrana de ultrafiltración produjo una corrección importante del color no afectándose por la calidad del influente, obteniendo un efluente con valores para el coeficiente de absorción espectral (α_{436}) bajo 0.4 m^{-1} , lo que supone un valor inferior a 2 mg Pt/L . Esta mejora sustancial estuvo motivada por el origen de los elementos que produjeron color en nuestro influente, los cuales son filtrables con una membrana de $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño medio de poro. La aplicación de los tratamientos previos de coagulación, el cual ha sido frecuentemente asociado a las membranas de ultrafiltración para eliminar color (Fiksdal and Leiknes, 2006), y floculación hidráulica tuvieron un efecto positivo en cuanto a la disminución de los materiales que produjeron cierto color en el permeado en la primera fase de la investigación. La línea de tratamiento alcanzó una total ausencia de color en el agua tras la aplicación de la coagulación y la floculación, motivado por la desestabilización y agregación de partículas en el rango coloidal en otras de mayor tamaño para poder ser retenidas por la membrana (Jung *et. al.*, 2005; Fiksdal and Leiknes, 2006).

Como hemos visto, hasta ahora la membrana con o sin pre-tratamientos ha sido efectiva en la reducción de la turbidez, y partículas como los microorganismos tanto bacterianos como virales y los sólidos en suspensión, pero usualmente no es eficiente en la eliminación de partículas en el rango de tamaños coloidales y disueltos tal como la materia orgánica natural (Mijatovic, *et.al.*, 2004).

La presencia de materia orgánica en el efluente tratado usando la membrana de ultrafiltración como único tratamiento puede considerarse como muy baja, con valores medios de $0.59 \text{ mg O}_2/\text{l}$ para la oxidabilidad al permanganato y de $1,14 \text{ m}^{-1}$ para la UVA 154 nm. Sin embargo, esta baja concentración es debida a la baja concentración que presentó el influente, alcanzándose para este parámetro los rendimientos más bajos de entre todos los parámetros empleados. Esta misma situación ha sido descrita por otros autores (Xia *et. al.*, 2004) para parámetros similares como la demanda química de oxígeno (COD),

incluso trabajando con membranas de ultrafiltración de bajo corte molecular (Di Zio *et. al.*, 2005; Choi *et. al.*, 2005). Hay una fuerte correlación entre la calidad del efluente y la del influente tal como puede apreciarse en los resultados, de modo que para altas concentraciones de materia orgánica en el influente, es esperable una alta concentración de materia orgánica en el efluente. Galambos *et. al.* (2004) llevaron a cabo una investigación trabajando con membranas de ultrafiltración y nanofiltración, concluyendo que la membrana de ultrafiltración presentaba una baja eficiencia en la eliminación de materiales orgánicos disueltos medidos como ácidos húmicos naturales. Igualmente, Mijatovic *et. al.* (2004) estudiaron la eficiencia de membranas de ultrafiltración en la eliminación de ácidos húmicos de aguas naturales, utilizando el índice de oxidabilidad de permanganato como medida de la concentración, obteniendo resultados medios de eliminación en torno al 25 %. Teniendo esto en cuenta nuestra instalación produce un efluente de calidad debido a que la calidad del influente también lo es. La presencia en el influente de una importante porción de materia orgánica natural, haría inservible la membrana de ultrafiltración para su control y por tanto la tecnología no serviría para el tratamiento de agua para el consumo humano al ser aplicada como único tratamiento.

Si recordamos el peso molecular de corte de nuestra membranas es de 500 kda, lo cual quiere decir que toda partícula con un peso inferior estaría en condiciones de atravesar sin problemas la membrana, si creamos un ambiente ideal en el que solo tuviéramos en cuenta éste parámetro y el tamaño medio de poro. Ahora bien, la materia orgánica natural como se explicó anteriormente es una mezcla compleja de sustancias producidas de formas hasta el momento no muy bien entendidas, pero podrían clasificarse en dos grandes grupos dependiendo de su naturaleza y afinidad por el agua en hidrofílica cuyos pesos moleculares de corte son los más bajos entre 1 kda y 5 kda y en hidrofóbica con pesos moleculares superiores a 5 kda. Por tanto claramente se aprecia que la membrana se ajusta a lo que teóricamente se plantea anteriormente y los resultados se ajustan a dichas afirmaciones. Mijatovic *et. al.* (2004) usando una membrana de ultrafiltración del mismo corte molecular obtuvo rendimientos de eliminación de materia orgánica incluso inferiores a los de nuestra investigación en torno al 22 %. Aunque Yoon *et. al.* (2005) llevaron a cabo pruebas con membranas de ultrafiltración de diferentes pesos moleculares de corte y llegaron a la conclusión de que no solo este parámetro es el único predictor de las características de eliminación de la materia orgánica natural pues membranas con pesos moleculares de corte superiores tuvieron el mismo rendimiento de eliminación de la materia orgánica natural que

aquellas con menores pesos. La densidad de carga de la materia orgánica, el ángulo de contacto con la membrana y la hidrofiliidad e hidrofobicidad de los materiales que conforman dichos compuestos orgánicos tiene la misma o aun mayor importancia (Leiknes *et. al.*, 2004; Vickers *et. al.* 1995).

Como consecuencia de la excelente acción de cribado que realizó la membrana eliminando cualquier material superior a su tamaño medio de poro 0.05 μm se obtuvieron estos rendimientos en eliminación de materia orgánica e inorgánica posible de degradar, medida por la oxidabilidad al permanganato y UVA 254 nm, posiblemente como consecuencia de una eliminación de partículas con pesos moleculares de corto altos, que por la eliminación de materiales en estado coloidal y mucho menos disueltos. Es importante comentar también que, podríamos asegurar que buena parte de la materia orgánica natural en el agua estudiada posee un peso molecular de corte superior a los 500 kda, aunque este hecho no seria muy significativo en el momento de evaluar el rendimiento de la membrana teniendo en cuenta la eliminación de precursores de subproductos de la desinfección debido a que es bien sabido que los materiales directamente responsables de este fenómeno se ubican muy por debajo de estos rangos de eliminación (Yoon *et. al.*, 2003; Kim *et. al.*, 2002; Rodríguez *et. al.*, 2007).

Ahora bien se evidencia claramente en los resultados el efecto positivo que los pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica tuvieron sobre la eliminación de la materia orgánica medida por medio de la oxidabilidad al permanganato y la absorbancia a 254 nm y estos rendimientos aumentaron en la medida que también lo hacia la presión diferencial en la cámara de floculación. El incremento fue significativo pues se paso de 39 % trabajando con la membrana sin pre-tratamiento a un 89,2 % al incluir la coagulación y la floculación hidráulica con 100 mbar de presión diferencial para la oxidabilidad, apreciándose un menor incremento en la absorbancia a 254 nm de una 39% a un 59,1 % respectivamente con una presión diferencial en la cámara de floculación de 100 mbar. Es evidente que la oxidabilidad al permanganato presento una disminución mas acusada tras la ultrafiltración dada la clase de compuestos que reaccionan en el ensayo y por consiguiente son cuantificados. Este ensayo esta relacionado con cualquier material posiblemente oxidable sea orgánico o inorgánico y en cualquier rango de tamaño por tanto esta disminución puede asociarse con el excelente cribado del agua hecho por la membrana junto con una parte de la materia orgánica natural, mientras que el ensayo de la absorbancia

a 254 nm monitorea la fracción de la materia orgánica natural de tamaño macro molecular generalmente con estructuras aromáticas (Kabsch-Korbutowicz, 2005) quedando excluidas por no presentar absorbancia la fracción orgánica de menor tamaño cuyos compuestos no tienen absorbancia. Este fenómeno puede ser explicado por.

La desestabilización causada sobre la materia orgánica natural debido a los productos hidrolizados del tricloruro de hierro usado como coagulante y su posterior agregación en la cámara de floculación fue la explicación para la mejoría en la eliminación de materiales orgánicos naturales. Multitud de investigaciones han demostrado que la eliminación de materia orgánica natural por medio de la ultrafiltración puede ser incrementada por la adición de coagulantes al influente (Schafer *et. al.*, 2001; Choksuchart *et. al.*, 2002; Jung *et. al.*, 2005). Es de general acuerdo que los mecanismos de desestabilización de la materia orgánica al adicionar coagulante al agua incluyen entre otros la neutralización de la carga superficial del coloide, aunque características específicas de los materiales tales como la distribución de pesos moleculares, y las características hidrofílicas e hidrofóbicas de los coloides han mostrado una influencia significativa en la eficiencia de la eliminación de materia orgánica natural (Collins *et. al.*, 1985; Bose y Reckhow, 1998). Pero tras la neutralización y posterior desestabilización se debe favorecer que estas partículas se agreguen y formen complejos o flóculos con un diámetro mayor. La floculación hidráulica instalada por tanto en la investigación realizada buscó como principal objetivo favorecer dicho fenómeno. Ahora bien, dado que las características de la coagulación han permanecido estables durante todo el trabajo con una dosis de 4 mg/l de FeCl₃ y con una disminución de pH sin importancia para crear cambios en el tratamiento, fue claramente la floculación hidráulica y sus variaciones la directa responsable de la disminución de los contenidos de materia orgánica natural del influente.

La mejoría en la eliminación de materia orgánica es evidente con la adición de coagulante al agua, pero esta mejoría sigue incrementándose con las variaciones hechas en la floculación hidráulica. Este hecho puede explicarse por la disipación de la energía conseguida, gracias al aumento en la presión diferencial dentro de la cámara de floculación, y su influencia sobre las partículas desestabilizadas previamente por el coagulante. Cuando las partículas coloidales desestabilizadas entran en el floculador hidráulico, lo que se persigue es favorecer los choques y las interacciones partícula-partícula con el objetivo de que se atraigan unas a las otras y se aglomeren, creando partículas de mayor tamaño. Estas

partículas generadas constituidas por la materia orgánica natural coloidal desestabilizada, fueron las que mas adelante se eliminaron por la ultrafiltración y por ende disminuyendo el contenido orgánico en el permeado como ha sucedido.

El aumento en la presión diferencial del floculador esta en relación directa con el aumento en el gradiente hidráulico (s^{-1}), parámetro fundamental en el momento del diseño de este tipo de procesos en el tratamiento de aguas. Lo que se consiguió con el aumento en el gradiente hidráulico es favorecer la agitación y por tanto la velocidad de las partículas y de esta manera aumentar el máximo la probabilidad de aumentar el numero de interacciones entre ellas en un tiempo determinado y estable. Al ir aumentando la presión diferencial se incrementó la probabilidad de que los coloides desestabilizados chocaran y entraran en contacto unos con los otros, creando una escenario mas favorecedor para la generación de un mayor numero de partículas, y al generar mayor numero de partículas se consigue favorecer aun mas la posibilidad de que dichas interacciones se presenten mas fácilmente, favoreciendo por tanto la consecución del objetivo principal que era la eliminación de la materia orgánica natural del influente.

Por otra parte y siguiendo con el análisis de la eliminación de la materia orgánica por la ultrafiltración con y sin pre-tratamientos, tenemos el hecho de que una vez generado el micro-flóculo y al tener un tamaño mayor es retenido sobre la membrana, creando posiblemente una segunda barrera de características especiales la cual posiblemente favoreció la eliminación de partículas de menor tamaño que sin esta película hubieran podido atravesar la membrana incrementando posiblemente los valores de materia orgánica en el permeado. Como anteriormente se comento, la barrera formada de materiales provenientes de la coagulación y floculación tienen una mayor porosidad, menor densidad y mayor tamaño, creándose posiblemente una “membrana activa”, haciendo que partículas de menores tamaños queden adheridas sobre ella antes de llegar y posiblemente atravesar la membrana. Muchos autores coinciden con esta afirmación y en múltiples investigaciones ha sido comprobado que esta capa de materiales actúa como una segunda membrana impidiendo que otros materiales lleguen hasta la membrana (Guigui *et. al.*, 2002; Vickers *et. al.*, 1995; Yoon *et. al.*, 2005) y al mismo tiempo es un factor fundamental en el mejoramiento del rendimiento de la membrana ya que se impide que estos compuestos obstruyan posiblemente los poros de la membrana evitando la perdida de carga y el

aumento en la presión diferencial (Dong *et. al.*, 2007; Leiknes *et. al.*, 2004; Chen *et. al.*, 2007).

Ha sido visto hasta el momento, un excepcional comportamiento de la membrana en cuando a la eliminación de material particulado lo cual quedó demostrado con los parámetros de la turbidez y de los sólidos en suspensión. Durante la investigación se pudo contar con otro parámetro físico químico muy importante como lo es el análisis y la distribución de partículas. Gracias a los resultados obtenidos se pudo evidenciar el buen desempeño de la membrana en la retención de materiales con tamaños superiores a los 2 μm límite mas bajo identificado por el equipo utilizado. Claramente se obtuvieron rendimientos en todos los análisis realizados usando como único tratamiento la membrana de ultrafiltración superiores al 99 %. Este hecho nos asesora en cuanto a la impecable acción de cribado y a que la membrana en ningún momento vio comprometida su estructura manteniendo dichos rendimientos durante todas las fases de la investigación. También ha sido comentado que el rendimiento de la membrana en la eliminación de materiales por debajo de su tamaño medio de poro fue insuficiente, siendo por tanto un grave inconveniente pues la disposición del agua tratada es para el consumo humano razón por la que la presencia de estos compuesto supone un riesgo para la salud.

Ha sido expuesto como la incorporación de los pre-tratamientos de coagulación y floculación hidráulica tuvieron un efecto positivo en la eliminación de la materia orgánica al igual que en el control de la pérdida de carga y por ende una regulación de la presión transmembrana evitando su incremento exagerado en cortos periodos de tiempo. Como anteriormente se explico, el efecto global de los pre-tratamientos aplicados fue mejorar el rendimiento de la membrana facilitando su trabajo al conseguir un contenido de partículas con tamaños adecuados para su eliminación. Es así como las características y variaciones en el tamaño de los materiales presentes en el agua natural incluidos los microfloculos generados pudieron evaluarse indirectamente por medio del análisis de distribución de partículas. Una clara distinción en las distribuciones de tamaños de partículas presentes en las muestras del influente tras la coagulación fue observada de los resultados obtenidos al realizar las variaciones en la presión diferencial en la cámara de floculación. Las diferencias entre las distribuciones del tamaño de partículas evidencian un claro aumento del conteo total de las partículas en la medida que se incrementa el gradiente hidráulico de mezcla y este aumento es sobre todo significativo en el numero de partículas con tamaños

comprendidos entre 2 y 6 μm . Si entendemos la distribución completa del abanico de partículas en el influente como un ajuste similar a una campana de gauss, posiblemente sucede que tras la coagulación y la floculación hidráulica se produce un desplazamiento de esta curva hacia la derecha, es decir hacia tamaños mas grandes de partículas cuya consecuencia fue como se pudo observar a tenor de los resultados, un incremento en el conteo de partículas de tamaños superiores y una posible disminución en los de menor tamaño, pues los primeros aumentan en detrimento de los pequeños. Park *et. al.* (2002) probando varias configuraciones de coagulación, obtuvieron resultados que los llevaron a concluir que la coagulación del influente favorecía la formación de microfloculos identificables por el equipo utilizado y que el rango de crecimiento comenzaba a partir de un tamaño de partícula de 2 μm . Ahora si comparamos dichos resultados con los nuestros obtenemos puntos cercanos pues el incremento claramente de estas partículas fue evidenciado. El aumento en la presión diferencial como anteriormente se explico favoreció la agregación de las partículas, muy posiblemente en el rango de tamaño coloidal, generando otras de tamaños superiores y podría asegurarse que dichas variaciones en la cámara de floculación son las directamente responsables de esta mejoría y del aumento en el conteo de partículas de tamaños grandes. Queda claramente expuesto a tenor de los resultados como tras la coagulación y la floculación hidráulica el aumento en el porcentaje de eliminación por parte de la membrana de la materia orgánica natural presente en al agua, es una consecuencia de la agregación de estos materiales en unidades de mayor tamaño mas fácilmente retenibles y que sin dichos pre-tratamientos la ultrafiltración fue insuficientemente.

Por otra parte pero como consecuencia directa del aumento del numero de partículas de tamaños grandes superiores a las 2 μm , tenemos que la presión transmembrana fue estabilizada en un rango comprendido entre -0,3 y -0,4 bar para las configuraciones de 70 mbar y 100 mbar de presión diferencial en el floculador. Durante la configuración de 6,5 y 20 mbar la inestabilidad de la presión diferencial fue evidente, siendo aun peor que durante la última etapa de la fase I de la investigación, pues en este momento ni siquiera las limpiezas químicas eran eficaces en la reducción de dicha presión. Este fenómeno podría explicarse por el aumento en el contenido de partículas pero en el rango de tamaños entre 0,1 y 1,5 μm . Se puede pensar que bajo estos gradientes hidráulicos generados en la cámara de floculación no se alcanzaban aun los objetivos de generar partículas de mas de 2 μm , ni muy grandes para ser sedimentables pero no mas pequeñas pues según, como anteriormente

se comento, varios autores han concluido de sus investigaciones que las partículas para el rango de tamaños descrito con antelación presenta el mayor el mayor inconveniente y la mayor pre-disposición al ensuciamiento y oclusión del los poros de la membrana, produciendo un aumento acelerado en la presión transmembrana y a esta se le añade que es del tipo irreversible por la adsorción dentro de la estructura de los poros (Lahoussine-Turcaud, 1990; Xia *et. al.*, 2007; Mozia *et. al.*, 2005) . Pero en el momento en el que el gradiente de mezcla fue incrementado la formación de un flóculo de mayor envergadura fue favorecido, apreciándose entonces como estos materiales eran mas fácilmente eliminados por la membranas dado que esta película de materiales formada presenta ciertas propiedades interesantes como la baja densidad, baja compresibilidad y su tamaño adecuado para ser afectadas por fuerzas cortantes que impiden su compactación excesiva (Guigui *et. al.*, 2002; Jung *et. al.*, 2005). Estas propiedades hacen que las limpiezas físico-químicas sean eficaces cumpliendo con el objetivo de disminuir la presión, manteniendo prácticamente estable el caudal de producción y reduciendo al máximo la pérdida de permeabilidad.

Debe hacerse referencia al conteo y distribución de partículas del permeado de la planta de ultrafiltración. Es interesante como se pudieron contabilizar partículas de tamaños muy superiores al tamaño medio de poro de la membrana. Si recordamos, anteriormente se comento de la presencia de microorganismos mesófilos heterótrofos presentes en la mayoría de ensayos realizados a la planta de ultrafiltración con y sin pre-tratamientos asociados y este fenómeno indiscutiblemente esta asociado a la dificultad que presenta la planta de ultrafiltración en cuanto a la eliminación de la materia orgánica natural y al hecho de que las zonas de permeado no se encuentran en condiciones de esterilidad expuestas al medio ambiente. Posiblemente el ambiente favoreció la generación de una bio-película sobre la cara limpia de la membrana y sobre las zonas de permeado de la planta y dicha capa fue removida durante los contralavados y especialmente durante las limpiezas químicas realizadas a la planta quedando por lo tanto contabilizadas por el equipo. Cuando se presento el inconveniente comentado del cambio de agua por la estación de tratamiento, el número de limpiezas se incrementó considerablemente y esto claramente produjo un incremento estadísticamente significativo en el conteo promedio de dichas partículas en el permeado, con lo cual queda demostrado que dicha presencia proviene del ensuciamiento de las zonas limpias de la membrana. Varios autores han tenido problemas similares y han demostrado que su origen es por el posible desprendimiento de capas que se forman en las zonas del permeado por acción de la limpiezas de la membrana (Gomez *et. al.*, 2006).

Una de las ventajas de utilizar membranas de ultrafiltración en potabilización es que permite reducir la aplicación de desinfectantes químicos al agua, dado que se realiza una desinfección física. Sin embargo, la presencia de materia orgánica en el efluente tras el tratamiento de ultrafiltración como único tratamiento, puede facilitar el desarrollo de microorganismos (Siddiqui *et. al.*, 1997), principalmente a través de biopelículas (Percival *et. al.*, 2000) lo cual afectará tanto a la zona de permeado de la membrana, sistemas de almacenamiento y distribución del agua con el consiguiente riesgo para la salud pública (Percival *et al* 2000) como se ha comentado en apartados anteriores.

Uno de los mecanismos para asegurar que el agua permanece desinfectada en todo el sistema de distribución es la adición de una dosis residual de cloro al efluente de la instalación de potabilización. En vista de nuestros ensayos, se aprecia que tras el tratamiento de ultrafiltración sin pre-tratamientos se reduce la demanda de cloro del agua aunque no desaparece completamente como consecuencia del cribado de la membrana. El efluente procedente de las membranas de ultrafiltración sigue presentando demanda de cloro, la cual fue mayor cuanto mayor concentración de materia orgánica disuelta presentó el influente a tratar. La materia orgánica natural (NOM) es considerada como precursora en la generación de subproductos de la cloración (Kim y Yu, 2005) donde también influye la dosis de cloro aplicada (Andrews y Ferguson, 2000), aunque es de general acuerdo que existen múltiples variables que afectan también dicha generación como la composición de la materia orgánica, las estructuras moleculares de los compuestos presentes, la presencia de bromuro entre otros (Reckhow *et. al.*, 1990; Wong *et. al.*, 2006). Debido a esto y en vista de los resultados obtenidos, para aguas con un contenido elevado de materia orgánica natural no es adecuada la aplicación de membranas de ultrafiltración como único tratamiento dado el alto potencial de generación de subproductos de la desinfección en el post-tratamiento de cloración necesario para asegurar la calidad microbiológica del agua en el grifo del consumidor.

Claramente a tenor de los resultados puede hacerse dicha afirmación, aunque se debe matizar también, que la generación de subproductos de la cloración para nuestras muestras de influente fueron prácticamente nula para el agua natural y alcanzando 10 µg/l como su valor máximo con una dosis de precursores de 30 mg/l de ácidos húmicos. Estos resultados se obtuvieron con dosis de cloro siguiendo estrictamente las concentraciones determinadas por medio de la curva de demanda de cloro al punto de ruptura.

Este fenómeno podría explicarse primero por las bajas concentraciones de materia orgánica como se demostró anteriormente y a esto se podría sumar la clase de materiales precursores en el agua natural. Las sustancias húmicas relacionadas con el contenido de materia orgánica natural en el agua están divididas en ácidos húmicos y fúlvicos, de los cuales los primeros presentan los tamaños mas grandes y menor afinidad por el agua en comparación con los segundos que son mucho mas pequeños y su afinidad por el agua es mayor (Lowe y Hossain, 2008). Posiblemente la clase de precursores orgánicos presentes de forma natural en el agua superficial utilizada para el estudio podrían ser del tipo macromolecular tales como los ácidos húmicos, muy pequeños para ser eliminados por la membrana pero los más grandes dentro de su clase como se comento anteriormente. Algunas investigaciones (Rodríguez *et. al.*, 2007) afirman que los componentes fúlvicos del agua son más reactivos que los componentes húmicos razón por la cual son asociados más al potencial de generación de trihalometanos que los segundos, aunque también hay otros (Chang *et. al.*, 2001; Veenstra y Schnoor, 1980) que afirman que son materiales de tipo hidrofóbico lo que mas afectan la generación de subproductos de la cloración. Hay que resaltar que el conocimiento exacto de las propiedades de estas sustancias orgánicas no esta muy bien entendido así como sus características y variaciones, mas aun no esta bien definido su origen ni elementos constitutivos, razón por la cual podríamos asegurar como así lo hacen otros autores que son los compuestos de mas pequeño tamaño los mayores responsables de la producción de dichos subproductos. Por lo tanto los bajos niveles de trihalometanos generados a demanda de cloro se deben posiblemente a que en nuestra agua son estas macromoléculas las que predominan sobre los materiales de menor tamaño. Esta afirmación a su vez esta justificada por la baja generación de trihalometanos obtenida con dosis realmente altas de precursores representados en este caso por ácidos húmicos industriales, los cuales se encuentran en el rango macromolecular (Park *et. al.*, 2006).

Teniendo presente que en la mayoría de las instalación de tratamiento de agua potable rara vez se trabaja con dosis de cloro al punto de ruptura, entre otras razones para asegurar la total ausencia de indicadores de contaminación microbiológica durante su recorrido por toda la red de distribución, se determinó el potencial de generación si se trabajaba con esta variable y determinar si afecta directa y considerablemente la generación de trihalometanos. En vista de los resultados se tiene que al aumentar la dosis de cloro (supercloración) se incrementó significativamente la generación de trihalometanos en el agua natural y su efecto fue aun mayor y evidente en la medida que se incrementó la

concentración de ácidos húmicos usados como precursores orgánicos lo cual pone de manifiesto que la generación de trihalometanos esta íntimamente ligada con el contenido de materia orgánica en el agua, pero que es la concentración del desinfectante la variable condicionante mas importante para el potencial de generación de trihalometanos.

Es interesante comentar, que aunque el incremento en la generación de trihalometanos del agua natural al incrementar la dosis de cloro fue evidente, estas concentraciones siguen estando muy por debajo de las concentraciones establecidas por la legislación, hecho que nos asesora nuevamente sobre las características de la materia orgánica natural presente en nuestras muestras y sobre la buena calidad que presenta el influente, además de esto es importante decir que la planta de ultrafiltración es insuficiente y presenta rendimientos en la reducción del potencial de generación de trihalometanos bajos, existiendo claramente una linealidad entre los valores esperados en relación con el potencial del influente, es decir al aumentar el potencial en el influente aumentara en relación directa el del permeado (Love y Hossain, 2008; Liang y Singer, 2003).

Este comportamiento obliga a asociar la ultrafiltración con otros tratamientos, aplicados de forma previa o posterior a las membranas y que permitan una mayor reducción en el contenido final de materia orgánica natural. La coagulación por tanto ha sido usada frecuentemente para la eliminación de precursores de trihalometanos (de la Rubia *et. al.*, 2007; Vickers *et. al.*, 1995) y la incorporación innovadora dentro de nuestra línea de tratamiento de la floculación hidráulica fue el factor determinante para lograr los objetivos planteados. En vista de los resultados puede asegurarse que dichos pre-tratamientos fueron los directamente responsables de la eliminación de los precursores orgánicos y por lo tanto se apreció una notable disminución del potencial de generación de trihalometanos. Esta claro como tras los pre-tratamientos el rendimiento en la eliminación de materia orgánica fue altísimo y dicho rendimiento se iba incrementando cuanto mayor concentración de precursores presentaba el influente, al contrario del efluentes de la Ultrafiltración sin tratamientos previos donde los contenidos de precursores aumentaban conforme disminuía la calidad del influente, con lo cual queda claramente demostrado que el sistema coagulación-floculación hidráulica-ultrafiltración es capaz de tener un altísimo rendimiento de eliminación de materiales orgánicos precursores y de mantener dicho rendimiento cuando la calidad del recurso disminuye considerablemente.

Ahora bien como se podría suponer, ha quedado demostrado como los pre-tratamientos asociados a la membrana reducen considerablemente la dosis de cloro al punto de ruptura del agua tratada y al mismo tiempo la reducción en la generación de trihalometanos, a diferencia del proceso sin pre-tratamientos en donde sucede todo lo contrario, al aumentar la concentración de precursores en el influente la concentración de trihalometanos obtenida en el permeado lo hace en proporción directa. Este hecho esta relacionada directamente por dos posibles motivos.

Como anteriormente se ha comentado la cámara de floculación favorece la agregación de las partículas desestabilizadas en otras de mayor tamaño, pero el hecho de aumentar la concentración de materia orgánica natural en forma de ácidos húmicos en el influente y por ende en la cámara de floculación, aumenta la probabilidad de que hallan mas choques e interacciones partícula-partícula favoreciendo la formación de un numero mayor de flóculos y así aumentar la agregación de mas precursores que luego fueron claramente eliminados por la membrana con facilidad. Ahora bien esta mayor cantidad de microflóculos generados formaron al parecer una capa cuyas propiedades beneficiosas aumentaron conforme aumentó el tamaño y numero de flóculos, pues como ya se comento al aumentar el numero y tamaño del floculo la película adherida a la membrana será mas porosa disminuyendo la perdida de carga, menos densa haciendo que su compresibilidad sea menor y al ser mas gruesa por el aumento en el numero de flóculos generados favorece la eliminación de compuestos de tamaños moleculares muy bajos evitando que atraviesen lo membrana o se depositen dentro de los poros afectando por tanto su desempeño. Multitud de investigaciones han defendido dichos planteamientos y han concluido que la coagulación mejora considerablemente la eliminación de precursores, a la vez que disminuye el potencial de generación durante la post-cloración y después de conseguir esto las condiciones de operación de la membranas son mejoradas (Wang y Wang, 2006; Mozia *et. al.*, 2005; de la Rubia *et.al.*, 2007; Liang y Singer, 2003; Love y Hossain, 2008).

VI. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos durante la investigación y considerando los antecedentes bibliográficos en relación con la potabilización de aguas mediante la tecnología de membranas de ultrafiltración, se han establecido las siguientes conclusiones:

1. La resistencia físico-química y mecánica de la membrana de ultrafiltración arrollada en espiral (Spirasep900) fue adecuada durante el periodo de la investigación (2 años), ya que mantuvo su integridad a pesar de estar sometida en diferentes ocasiones a presiones transmembrana cercanas al límite máximo recomendado por el fabricante, así como a la exposición intensiva a reactivos oxidantes durante las limpiezas químicas.
2. La configuración general de la línea de tratamiento con la ultrafiltración como único proceso, no es adecuada para soportar un incremento considerable en la concentración de materia particulada del influente, la cual afecta al correcto funcionamiento de la instalación, provocando incrementos considerables de la presión transmembrana, así como sucesivos atascos y paradas del sistema.
3. La capacidad de desinfección de la membrana fue excepcional, con una eliminación del 100 % para los indicadores de contaminación fecal: Coliformes fecales, *E. coli*, Enterococos fecales, *Clostridium perfringens* y colifagos somáticos. Esta calidad ha permanecido inalterable a lo largo de toda la experimentación independientemente de la calidad del influente.
4. El recuento total de bacterias aerobias cultivables a 22°C nos asesora del grado de limpieza de la membrana en la zona de permeado, estando relacionado con los procesos de limpieza química. Esto lo convierte en uno de los parámetros microbiológicos más importantes para el control de las membranas de ultrafiltración aplicadas en potabilización de aguas.
5. El análisis de la distribución de partículas se presenta como una importante herramienta de control para los procesos de ultrafiltración. La distribución de

partículas del influente nos asesora de posibles problemas con la presión transmembrana, de forma más fiable que el contenido en sólidos en suspensión o la turbidez del agua. Igualmente, esta distribución en el efluente nos asesora del grado de ensuciamiento de la zona de permeado. La utilización de este tipo de análisis es de suma importancia para decidir operaciones de mantenimiento y prevención sobre las membranas de ultrafiltración.

6. Mediante la aplicación de membranas de ultrafiltración en potabilización de aguas superficiales, podemos asegurar una total ausencia de sólidos en suspensión y una calidad constante en lo referente a la turbidez y color del agua, no dependiendo la calidad final del efluente de la del influente.
7. Debemos destacar como principal problema que presenta la tecnología de membranas de ultrafiltración aplicada como único tratamiento para la potabilización de aguas superficiales, el bajo rendimiento en la retención de compuestos orgánicos, especialmente los de tipo coloidal, siendo en todo momento dependiente la calidad del agua tratada de la del influente.
8. La introducción de la coagulación-floculación hidráulica como pretratamiento a la membrana de ultrafiltración produce un efecto positivo en el rendimiento del sistema, especialmente en lo referente a la retención de compuestos orgánicos.
9. Los rendimientos en eliminación de materia orgánica por la membrana de ultrafiltración con coagulación-floculación hidráulica como pretratamiento son dependientes del gradiente de mezcla en el floculador, dependiente a su vez de la presión diferencial, alcanzándose una mayor eficacia en la retención de compuestos orgánicos conforme se incrementa el gradiente de mezcla hasta el valor de 104 sg^{-1} , máximo aplicado en la investigación.
10. El proceso de coagulación-floculación aplicado como pretratamiento a la membrana de ultrafiltración, afectó negativamente a la presión transmembrana, dependiendo ésta a su vez del gradiente de mezcla aplicado en el floculador. Un incremento en el gradiente de mezcla aplicado supuso un mejor control de la presión transmembrana.

11. Tras el tratamiento mediante membranas de ultrafiltración existe el riesgo de generación de subproductos en un proceso final de post-cloración, debido a la presencia de precursores que afectan a la demanda de cloro del efluente. Dicho riesgo se controla mejor mediante la aplicación de la coagulación-floculación hidráulica como pretratamiento a la membrana.
12. Para la concentración de materia orgánica natural presente en los influentes ensayados a lo largo de la experimentación, el potencial de generación de trihalometanos fue muy bajo, siendo necesario aplicar grandes dosis de ácidos húmicos y cloro para la generación de concentraciones sobre los límites marcados por el R.D. 140/2003 sobre calidad de las aguas de consumo humano.
13. La generación de trihalometanos está directamente influenciada por el contenido de materia orgánica natural precursora (ácidos húmicos) y por la dosis de cloro aplicada, siendo esta última más influyente sobre la concentración final de trihalometanos que la concentración de ácidos húmicos presentes en el agua.

VII. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

7. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Una vez finalizado el estudio de investigación y haber alcanzado todos los objetivos planteados al comienzo del proyecto, es inevitable hacer una reflexión sobre las dudas e inquietudes que fueron surgiendo durante todo este tiempo de trabajo. Como consecuencia de estos cuestionamientos han ido surgiendo nuevos objetivos que darían respuestas más concluyentes a algunos aspectos atrayentes para este tema de la potabilización de aguas con membranas de ultrafiltración. Es por esto que se plantean a continuación algunas ideas con el fin de prestar cierta asesoría en futuras investigaciones

1. Probar otras opciones de pre-tratamientos como la ozonización con el fin de evidenciar cual sería la efectividad frente a la materia orgánica natural y ante otros compuestos perjudiciales presentes accidentalmente en aguas destinadas para el consumo humano, tal como los pesticidas.
2. Realizar un estudio de las características de la materia orgánica natural presente en el agua que abastece a la planta piloto con el fin de evidenciar que parte de dichos materiales causa los problemas de ensuciamiento tanto reversible como irreversible.
3. Utilizar otro tipo de coagulantes así como comprobar los efectos que tendría el aumento en la presión diferencial en la cámara de floculación. Se debería también estudiar el efecto que sobre la floculación tendría el aumento en el tiempo de retención hidráulica.
4. Aplicar otro tipo de precursores de la generación de trihalometanos mediante la cloración del agua y valorar la generación de otros subproductos de la desinfección.
5. Comprobar la efectividad del proceso de tratamiento utilizando otro tipo de membrana con diferente conformación, peso molecular y material.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abdul-Kareem Al-Sofi, M. (2001) Seawater desalination, SWCC experience and vision. *Desalination*, **135**: 121-139.
- Alborzfar, M., Jonsson, G., y Gron, C. (1998) Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research*, **32**: 2983-2994.
- Alkan, U., Teksoi, A., Atesli, A., y Baskaya, H. S. (2007) Efficiency of the UV/H₂O₂ process for the disinfection of humic surface waters. *Journal of Environmental Science and Health* **42**: 497-506.
- Amy, G. L., Collins, M. R., y Kuo, C. J. (1997) Comparing GPC and UF for molecular weight characterization of aquatic organic matter. *Journal of American Water Works Association* **99**: 43-49.
- Aoustin, E., Schäfer, A. I., Fane, A. G., y Waite, T. D. (2001) Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, **22-23**: 63-78.
- Aptel, P., y Buckley, C. A. (1998) Tipos de operaciones de membrana. In *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. A. Garcia (ed). Madrid, McGraw-Hill, pp. 13-40.
- Arboleda, J. (2000) Teoría de la desinfección del agua. In *Teoría y práctica de la purificación del agua*. A. Rendon (ed). Bogota (Colombia), McGraw Hill, pp. 633-694.
- Arnal, J. M., Sancho, M., Verdu, G., Lora, J., Gonzalvez, J. M., Ibáñez, J. (Desalintion) Design and construction of a water potabilization membrane facility and its application to the third World countries. *2002* **145**: 305-308.
- Arnal, J. M., Sancho, M., Verdu, G., Lora, J., y Marin, J. C. (2004) Selection of the most suitable Ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries. *Desalination* **168**: 256-270.
- Babi, K. G., Koumenides, K. M., Nikolaou, A. D., Makri, C. A., Tzoumerkas, F. K., y Lekkas, T. D. (2007) Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. *Desalination*, **210**: 215-224.
- Backlund, P., Kronberg, L., y Tikkanen, L. (1988) Formation of AMES mutagenicity and of the strong bacterial mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and other halogenated compounds during disinfection of humic water. *Chemosphere*, **17**: 1329-1336.

-
- Baker, J. (1926) *Use of Chlorine in the Treatment of Sewage*. New York, Surveyor, 842 pp.
- Batch, L. F., Schulz, C. R., y Linden, K. G. (2004) Evaluating Water Quality Effects an UV Disinfection of MS2 coliphage. *Journal of American Water Works Association* **96**: 75-87.
- Bellar, T. A., Lichtenbert, J. J., y Kroner, R. C. (1974) The occurrence of organohalides in chlorinated waters. *Journal of American Water Works Association* **66**: 703-706.
- Belohlav, L. R., y Mcbee, E. T. (1966) Discovery and early work. In *Chlorine: Its manufacture, properties and uses: ACS monograph N°154*. E. T. Mcbee (ed). Sconde, J., edn. New York, Van Nostrand Reinhold, pp. 45-86.
- Beltrán, F. J., Ovejero, G., y Acedo, B. (1993) Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, **27**: 1013-1021.
- Bernard, J. (1991) Oxidation-disinfection. In *The water treatment handbook*. F. Berne, & Y. Richard (eds). France, Degremont, pp. 873-914.
- Berney, M., Weilenmann, H.H., Simonetti, A., y Egli, T. (2006) Efficacy of Solar Disinfection of Escherichia coli, Shigella flexneri, Salmonella typhimurium and Vibrio cholerae. *J Appl Microbiol* **101**: 828-836.
- Bichsel, Y., y von Gunten, U. (2000) Hypoiodous acid: kinetics of the buffer-catalyzed disproportionation. *Water Research*, **34**: 3197-3203.
- Blatchley, E. R., Margetas, D., y Duggirala, R. (2003) Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Water Research*, **37**: 4385-4394.
- Bodzek, M., Waniek, A., y Konieczny, K. (2002) Pressure driven membrane techniques in the treatment of water containing THMs. *Desalination*, **147**: 101-107.
- Boerlage, S. F. E., Kennedy, M. D., Dickson, M. R., El-Hodali, D. E. Y., y Schippers, J. C. (2002) The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*, **197**: 1-21.
- Bohme, A. (1999) Ozone technology of German industrial enterprises. *Ozone: sciences and engineering* **21**: 163-176.
- Boorman, G. A., Dellarco, V., Dunnik, J. K., Chapin, R. E., y Hunter, S. (199) Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. *Environmental health perspectives* **107**: 207-217.

- Bowen, W. R., Mongruel, A., y Williams, P. M. (1996) Prediction of the rate of cross-flow membrane ultrafiltration: A colloidal interaction approach. *Chemical Engineering Science*, **51**: 4321-4333.
- Braghetta, A., DiGianno, F., Ball, W. (1997) Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *Journal of Environmental Engineering* **123**: 628-641.
- Bryson, B. G., y Valsaraj, K. T. (2001) Solvent sublation for waste minimization in a process water stream — a pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, **82**: 65-75.
- Bull, R., Birnbaum, L., Cantor, K., Rose, J., Butterworth, B., Pegram, R., & Tuomisto, J. (1995) Water Chlorination: Essential Process or Cancer Hazard? *Fundamental and Applied Toxicology* **28**: 155-166.
- Burleson, G. R., Murray, T. M., Pollard, M., y Pickett, M. (1995) Inactivation of viruses and bacteria by ozone with and without sonication. *Applied microbiology* **61**: 340-344.
- Cabassud, C., Anselme, C., Bersillon, J. L., y Aptel, P. (1991) Ultrafiltration as a non-polluting alternative to tradicional clarification in water treatment. *Filtration and separation* **28**: 194-198.
- Cabassud, C., Anselme, C., Bersillon, J., y Aptel, P. (1991) Ultrafiltration as a nonpolluting alternative to traditional clarification in water treatment. *Filtration & Separation* **28**: 194-198.
- Campos, C., Mariñas, B. J., Snoeyink, V. L., Baudin, I., y Michel Laîné, J. (1998) Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes. *Desalination*, **117**: 265-271.
- Cantor, K. P., Villanueva, C., Garcia-Closas, M., Silverman, D., Real, F. X., y Dosemece, N. (2006) Bladder cancer, disinfection byproducts, and markers of genetic susceptibility in a case-control study from spain. *Epidemiology* **17**: S150.
- Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A., y Booker, N. A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research*, **34**: 2861-2868.
- Cedergren, M. I., Selbing, A. J., Löfman, O., y Källén, B. A. J. (2002) Chlorination Byproducts and Nitrate in Drinking Water and Risk for Congenital Cardiac Defects. *Environmental Research*, **89**: 124-130.

- Cemeli, E., Wagner, E. D., Anderson, D., Richardson, S. D., y Plewa, M. J. (2006) Modulation of the Cytotoxicity and Genotoxicity of the Drinking Water Disinfection Byproduct Iodoacetic Acid by Suppressors of Oxidative Stress. *Environ Sci Technol* **40**: 1878-1883.
- Chand, R., Bremner, D. H., Namkung, K. C., Collier, P. J., y Gogate, P. R. (2007) Water disinfection using the novel approach of ozone and a liquid whistle reactor. *Biochemical Engineering Journal*, **35**: 357-364.
- Chang, E. E., Chiang, P., Ko, Y., Lan, W. (2001) Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere*, **44**: 1231-1236.
- Chellam, S., y Taylor, J. S. (2001) Simplified Analysis of Contaminant Rejection During Ground- and Surface Water Nanofiltration Under the Information Collection Rule. *Water Research*, **35**: 2460-2474.
- Chen, J., y Yeh, H. (2005) The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. *Water Research*, **39**: 4420-4428.
- Chen, Y., Dong, B. Z., Gao, N. Y., y Fan, J. C. (2007) Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. *Desalination*, **204**: 181-188.
- Cheremisinoff, N. P. (2002) Membrane separation technologies. In *Handbook of water and wastewater treatment technologies*, Woburn, Butterworth-Heinemann, pp. 335-371.
- Chin, Y., Aiken, G., y O'Loughlin, E. (1994) Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environ Sci Technol* **28**: 1853-1858.
- Cho, J., Amy, G., y Pellegrino, J. (2000) Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes. *Desalination*, **127**: 283-298.
- Cho, J., Amy, G., y Pellegrino, J. (1999) Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, **33**: 2517-2526.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., y Yoon, Y. (1998) Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. *Desalination*, **118**: 101-108.

- Choi, H., Kim, H., Yeom, I., y Dionysiou, D. D. (2005) Pilot plant study of an ultrafiltration membrane system for drinking water treatment operated in the feed-and-bleed mode. *Desalination*, **172**: 281-291.
- Choksuchart, P., Héran, M., y Grasmick, A. (2002) Ultrafiltration enhanced by coagulation in an immersed membrane system. *Desalination* **145**: 265-272.
- Christensen, J., y Linden, K. G. (2003) How particles affect UV light in the disinfection of infiltrated drinking water. *Journal of American Water Works Association* **95**: 179-189.
- Clancy, J. L., Hargy, T. M., Marshall, M. M., y Dyksen, J. E. (1998) UV light inactivation of cryptosporidium oocysts. *Journal of American Water Works Association* **90**: 92-102.
- Clapman, D. (2004) Water and health. In *Small water supplies. A practical guide*. B. Bassett (ed). New York, Clay's Library of Health and the Environmental, pp. 77.
- Clark, R. M., Adam, J. Q., y Lykins, B. W. (1994) DBP control in drinking water: cost and performance. *Journal of Environmental Engineering* **120**: 759-782.
- Clark, R. M., Thurnau, R. C., Sivaganesan, M., y Ringhand, P. (2001) Predicting the Formation of Chlorinated and Brominated By-Products. *Journal of Environmental Engineering* **127**: 493-501.
- Collins, M. R., Amy, G. L., y Steelink, C. (1986) Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. *Environ Sci Technol* **20**: 1028-1032.
- Combe, C., Molis, E., Lucas, P., Riley, R., y Clark, M. M. (1999) The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *Journal of Membrane Science*, **154**: 73-87.
- Conh, P. D., Cox, M., y Beger, N. J. (2002) Aspectos de la calidad del agua. salud y estética. In *Calidad y tratamiento del agua. manual de suministros de agua comunitaria*. R. D. Letterman (ed). España, McGraw-Hill, pp. 47-118.
- Corbitt, R. A. (1999) Water supply. In *Standard handbook of environmental engineering*. R. A. Corbitt (ed). United States of America., McGraw Hill, pp. 5.98-5.118.
- Corin, N., Backlund, P., y Kulovaara, M. (1996) Degradation Products Formed during UV-Irradiation of Humic waters. *Chemospher* **33**: 245-255.

- Cornelissen, E. R., Vrouwenvelder, J. S., Heijman, S. G. J., Viallefont, X. D., Van Der Kooij, D., y Wessels, L. P. (2007) Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements. *Journal of Membrane Science*, **287**: 94-101.
- Costa, A. R., y de Pinho, M. N. (2006) Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration in surface water treatment. *Desalination*, **199**: 73-75.
- Craun, G. F. (1986) WATERBORNE GIARDIASIS IN THE UNITED STATES 1965-84. *The Lancet* **328**: 513-514.
- Dadswell, J. V. (1990) Microbiological aspects of water quality and health. *Journal of Institute of Water and Environmental Management* **4**: 515-519.
- de la Rubia, Á, Rodríguez, M., León, V. M., y Prats, D. Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water. *Water Research*, **In Press, Corrected Proof**:
- DeAngelo, A. B., Daniel, F. B., Most, B. M., y Olson, G. R. (1997) FAILURE OF MONOCHLOROACETIC ACID AND TRICHLOROACETIC ACID ADMINISTERED IN THE DRINKING WATER TO PRODUCE LIVER CANCER IN MALE F344/N RATS. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* **52**: 425.
- Delker, D., Hatch, G., Allen, J., Crissman, B., George, M., Geter, D. et al. (2006) Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity. *Toxicology*, **221**: 158-165.
- Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., y Santoro, D. (2007) Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, **215**: 177-186.
- DeMarini D.M., Perry, E., y Shelton, M. L. (1994) Dichloroacetic acid and related compounds: induction of prophage in *E. coli* and mutagenicity and mutation spectra in Salmonella TA100. *Mutagenesis* **9**: 429-437.
- des Eaux, L. (1998) *Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones*. Madrid, McGRAW HILL, 823 pp.
- Diehl, A. C., Speitel, G. E., Symons, J. M., Krasner, S. W., Hwang, C. J., y Barrett, S. E. (2000) DBP formation during chloramination. *Journal of American Water Works Association* **92**: 76-90.

-
- Do, M. T., Birkett, N. J., Johnson, K. C., & Krewski, D. (2005) Chlorination Disinfection By-products and Pancreatic Cancer Risk. *Environmental Health Perspectives* **113**: 418.
- Dodds, L., y King, W. D. (2001) Relation between trihalomethane compounds and birth defects. *Occupational and Environmental Medicine* **58**: 443.
- Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G., y Bekassy-Molnar, E. (2002) Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*, **145**: 333-337.
- Dong, B. Z., Chen, Y., Gao, N. Y., y Fan, J. C. (2006) Effect of pH on UF membrane fouling. *Desalination*, **195**: 201-208.
- DONG, B., CHEN, Y., GAO, N., y FAN, J. (2007) Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Sciences*, **19**: 278-283.
- Donnermair, M. M., y Blatchley, E. R. (2003) Disinfection efficacy of organic chloramines. *Water Research*, **37**: 1557-1570.
- Ducom, G., y Cabassud, C. (1999) Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. *Desalination*, **124**: 115-123.
- Duke, M. C., Mee, S., y da Costa, J. C. D. (2007) Performance of porous inorganic membranes in non-osmotic desalination. *Water Research*, **41**: 3998-4004.
- Ellis, K. V., y Van Vree, H. B. R. J. (1989) Iodine used as a water-disinfectant in turbid waters. *Water Research*, **23**: 671-676.
- Facile, N., Barbeau, B., Prévost, M., y Koudjonou, B. (2000) Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for Giardia and Cryptosporidium inactivation by ozone. *Water Research*, **34**: 3238-3246.
- Fair, G. M., Geyer, J. C., y Okun, D. A. (1994) Desinfección. In *Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales*. G. Maskew (ed). México., Limusa S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores., pp. 403-437.
- Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., y Larroche, C. (2008) Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water Research*, **42**: 1325-1341.

- Fayyad, M. K., y Al-Sheikh, A. M. (2001) Determination of N-chloramines in As-Samra chlorinated wastewater and their effect on the disinfection process. *Water Research*, **35**: 1304-1310.
- Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A., y Gupta, B. B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, **100**: 259-272.
- Fiksdal, L., y Leiknes, T. (2006) The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *Journal of Membrane Science*, **279**: 364-371.
- Franzen, R., y Kronberg, L. (1994) Determination of Chlorinated 5-Methyl-5-hydroxyfuranones in Drinking Water, in Chlorinated Humic Water, and in Pulp Bleaching Liquor. *Environ Sci Technol* **28**: 2222-2227.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., y Melin, T. (2007) State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, **216**: 1-76.
- Fu, P., Ruiz, H., Lozier, J., Thompson, K., y Spangenberg, C. (1995) A pilot study on groundwater natural organics removal by low-pressure membranes. *Desalination*, **102**: 47-56.
- Galambos, I., Vatai, G., y Bekássy-Molnár, E. (2004) Membrane screening for humic substances removal. *Desalination*, **162**: 111-116.
- Galbraith, N. S., Barret, N. J., y Stanwell-Smith, R. (1987) Water and Disease after Croydon: a review of water-born and water associated disease UK 1937-1986. *Journal of Institute of Water and Environmental Management* **1**: 7-21.
- Geering, F., y Rice, R. G. (1999) Ozone application: the state of the art in Switzerland. *Ozone: sciences and Engineering* **21**: 187-200.
- Giller, S., Curieux, F., Erb, F., y Marzin, D. (1997) Comparative genotoxicity of halogenated acetic acids found in drinking water. *Mutagenesis* **12**: 321-328.
- Gomez, M. A., y Hontoria, E. (2003) *Técnicas analíticas en el control de la Ingeniería Ambiental*. Granada, Universidad de Granada, 298 pp.
- Gómez, M., de la Rúa, A., Garralón, G., Plaza, F., Hontoria, E., & Gómez, M. A. (2006) Urban wastewater disinfection by filtration technologies. *Desalination* **190**: 16-28.

- Gómez, M., Plaza, F., Garralón, G., Pérez, J., & Gómez, M. A. (2007) A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration–ultrafiltration technologies. *Desalination* **202**: 369-376.
- Gong, J., Liu, Y., y Sun, X. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research*, **In Press, Corrected Proof**:
- Gopal, K., Tripathy, S. S., Bersillon, J. L., y Dubey, S. P. (2007) Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, **140**: 1-6.
- Gray, S. R., Ritchie, C. B., Tran, T., y Bolto, B. A. (2007) Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance. *Water Research*, **41**: 3833-3841.
- Gregor, H. P., y Gregor, C. D. (1978) Synthetic membrana technology. *Scientific American* **239**: 112-128.
- Guay, C., Rodríguez, M., y Serodes, J. (2005) Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalometanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination* **176**: 229-240.
- Guigui, C., Rouch, J. C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., y Aptel, P. (2002) Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. *Desalination* **147**: 95-100.
- Gur-Reznik, S., Katz, I., y Dosoretz, C. G. (2008) Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Research*, **42**: 1595-1605.
- Haas, C. N. (2002) Desinfección. In *Calidad y tratamiento del agua. manual de suministros de agua comunitaria*. R. D. Letterman (ed). España, McGraw-Hill, pp. 917-976.
- Hagen, K. (1998) Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. *Desalination*, **119**: 85-91.
- Hassan, A. M., Farooque, A. M., Jamaluddin, A. T. M., Al-Amoudi, A. S., Al-Sofi, M. A. K., Al-Rubaian, A. F. et al. (2000) A demonstration plant based on the new NF—SWRO process. *Desalination*, **131**: 157-171.
- Helbling, D. E., y VanBriesen, J. M. (2007) Free chlorine demand and cell survival of microbial suspensions. *Water Research*, **41**: 4424-4434.

- Hemming, J., Holmbom, B., Reunanen, M., y Kronberg, L. (1986) Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters. *Chemosphere*, **15**: 549-556.
- Henry, O., Helbronner, A., y Recklinhausen, M. (1910) Nouvelles recherches sur la sterilization de grandes quantites d'eau par les rayons ultraviolets. *Comp Rend Acad Sci* **151**: 677-680.
- Hijnen, W. A. M., Beerendonk, E. F., y Medema, G. J. (2006) Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research* **40**: 3-22.
- Hinckley, A. F., Bachand, A. M., y Reif, J. S. (2005) Late Pregnancy Exposures to Disinfection By-products and Growth-Related Birth Outcomes. *Environmental Health Perspectives* **113**: 1808.
- Hong, S., y Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **132**: 159-181.
- Hoyer, O. (2004) Water disinfection with UV radiation-requirements and realization. In *Proceedings of the european conference UV karlsruhe, UV radiation. effects and technologies*. Karlsruhe, pp. 677-680.
- Hua, G., y Reckhow, D. A. (2007) Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, **41**: 1667-1678.
- Huang, W., Fang, G., y Wang, C. (2005) The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Science of The Total Environment*, **345**: 261-272.
- Hung, M. T., y Liu, J. C. (2006) Microfiltration for separation of green algae from water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **51**: 157-164.
- Hureiki, L., Croué, J. P., y Legube, B. (1994) Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Research*, **28**: 2521-2531.
- Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., y Boller, M. (2007) Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Research* **41**: 1713-1722.
- John, D. E., Nwachuku, N., Pepper, I. L., y Gerba, C. P. (2003) Development and Optimization of a Quantitative Cell Culture Infectivity Assay for the Microsporidium

- Encephalitozoon Intestinalis and Application to Ultraviolet light Inactivation. *Journal of Microbiological Methods* **52**: 183-196.
- Johnson, C. H., Marshall, M. M., DeMaria, L. A., Moffet, J. M., y Korich, D. G. (2003) Chlorine Inactivation of spores of Encephalitozoon spp. *Applied and Environmental microbiology* **69**: 1325-1326.
- Jones, K. L., y O'Melia, C. R. (2000) Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength. *Journal of Membrane Science*, **165**: 31-46.
- Jucker, C., y Clark, M. M. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **97**: 37-52.
- Judd, S. J., y Hillis, P. (2001) Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Water Research*, **35**: 2895-2904.
- Jung, A. M., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B. S., y Bersillon, J. (2005) Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation. *Water Research* **39**: 3849-3862.
- Jury, W., y Vaux Jr., H. (2007) The emerging global water crisis: Managing scarcity and conflict between water users. In *Advances in agronomy*. Donald L. Sparks (ed). Academic Press, pp. 1-76.
- Jyoti, K. K., y Pandit, A. B. (2004) Ozone and cavitation for water disinfection. *Biochemical Engineering Journal*, **18**: 9-19.
- Kane, M., y Erickson, J. (2007) Urban metabolism and payment for ecosystem services: History and policy analysis of the new york city water supply. In *Advances in the economics of environmental resources*. Jon D. Erickson, Frank Messner and Irene Ring (ed). JAI, pp. 307-328.
- Kargalioglu, Y., Mcmillan, R. A., Minear, M. J., y Plewa, M. J. (2002) Analisis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in *salmonella typhimurium*, teratogen. *Carcinogen mutagen* **22**: 113-128.
- Katsoufidou, K., Yiantsios, S. G., y Karabelas, A. J. (2005) A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, **266**: 40-50.
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., y Lee, D. (2002) Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* **151**: 1-9.

-
- Kim, H., y Yu, M. (2007) Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials*, **143**: 486-493.
- Kim, J. Y., Lee, C., Cho, M., y Yoon, J. Enhanced inactivation of E. coli and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation. *Water Research*, **In Press, Corrected Proof**:
- Kim, J., y Kang, B. (2008) DBPs removal in GAC filter-adsorber. *Water Research*, **42**: 145-152.
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., y Lee, D. (2003) Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* **151**: 1-9.
- King, W. D., Marrett, L. D., y Christy, W. (2000) Case-control study of colon and rectal cancers and chlorination by-product in treated water. *Cancer epidemiology, biomarkers and prevention* **9**: 813-818.
- Kiso, Y., Nishimura, Y., Kitao, T., y Nishimura, K. (2000) Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **171**: 229-237.
- Kitis, M. (2004) Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environment International*, **30**: 47-55.
- Košutić, K., Dolar, D., Ašperger, D., y Kunst, B. (2007) Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Separation and Purification Technology*, **53**: 244-249.
- Kosutic, K., y Kunst, B. (2002) Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination*, **142**: 47-56.
- Krasner, S. W., McGuire, M. J., y Jacangelo, J. J. (1989) The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water. *Journal of American Water Works Association* **81**: 41-49.
- Krewski, D., Balbus, J., Butler-Jones, D., Haas, D., Isaac-Renton, J., Roberts, K. J., y Sinclair, M. (2002) MANAGING HEALTH RISKS FROM DRINKING WATER--A REPORT TO THE WALKERTON INQUIRY. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* **65**: 1635-1823.
- Kulovaara, M., Corin, N., Backlund, P., y Tervo, J. (1996) Impact of UV254-radiation on aquatic humic substances. *Chemosphere*, **33**: 783-790.

- Kusakabe, K., Aso, S., Hayashi, J., Isomura, K., y Morooka, S. (1990) Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with u.v. irradiation. *Water Research*, **24**: 781-785.
- Lahoussine-Turcaud, V., Wiesner, M. R., y Bottero, J. (1990) Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pretreatment. *Journal of Membrane Science*, **52**: 173-190.
- Lainé, J. -, Vial, D., y Moulart, P. (2000) Status after 10 years of operation — overview of UF technology today. *Desalination*, **131**: 17-25.
- Larson, R. A., y Rockwell, A. L. (1979) Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ Sci Technol* **13**: 325-329.
- LeBel, G. L., Benoit, F. M., y Williams, D. T. (1997) A one-year survey of halogenated disinfection by-products in the distribution system of treatment plants using three different disinfection process. *Chemosphere* **34**: 2301-2317.
- Lee, S. C., Guo, H., Lam, S. M. J., y Lau, S. L. A. (2004) Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. *Environmental Research*, **94**: 47-56.
- Leenheer, J. A. (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ Sci Technol* **15**: 578-587.
- Leiknes, T., Odegaard, H., y Myklebust, H. (2004) Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation–microfiltration using metal membranes. *Journal of Membrane Science* **242**: 47-55.
- Lewis, C., Suffet, I. H., Hoggatt, K., y Ritz, B. (2007) Estimated Effects of Disinfection By-products on Preterm Birth in a Population Served by a Single Water Utility. *Environmental Health Perspectives* **115**: 290.
- Liang, L., y Singer, P. C. (2003) Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environ Sci Technol* **37**: 2920-2928.
- Lin, C., Huang, Y., y Hao, O. J. (1999) Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research*, **33**: 1252-1264.

-
- Lin, Y. E., Vidic, R. D., Stout, J. E., y Yu, V. L. (1996) Individual and combined effects of copper and silver ions on inactivation of *Legionella pneumophila*. *Water Research*, **30**: 1905-1913.
- Linder, R. E., Klinefelter, G. R., Strader, L. F., Suarez, J. D., y Roberts, N. L. (1997) Spermatotoxicity of dichloroacetic acid. *Reproductive Toxicology*, **11**: 681-688.
- Lipp, P., Witte, M., Baldauf, G., y Povorov, A. A. (2005) Treatment of reservoir water with a backwashable MF/UF spiral wound membrane. *Desalination*, **179**: 83-94.
- Liu, W., Cheung, L., Yang, X., y Shang, C. (2006) THM, HAA and CNCl formation from UV irradiation and chlor(am)ination of selected organic waters. *Water Research*, **40**: 2033-2043.
- Lonnen, J., Kilvington, S., Kehoe, S. C., Al-Touati, F., y McGuigan, K. G. (2005) Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research* **39**: 877-883.
- Lowe, J., y Hossain, M. M. (2008) Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination*, **218**: 343-354.
- Lu, Y., Liu, J., Tang, J., Wei, B., y Zhang, X. (2005) The removal of humic acids from water by solvent sublation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **283**: 278-284.
- Maartens, A., Swart, P., y Jacobs, E. P. (1999) Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, **163**: 51-62.
- Madaeni, S. S. (1999) The application of membrane technology for water disinfection. *Water Research* **33**: 301-308.
- Madaeni, S. S., Fane, A. G., y Grohmann, G. S. (1995) Virus removal from water and wastewater using membranes. *Journal of Membrane Science*, **102**: 65-75.
- Magbanua, B. S., Savant, G., y Truax, D. D. (2006) Combined ozone and ultraviolet inactivation of *Escherichia coli*. *Journal of Membrane Science and health Part A* **41**: 1043-1055.
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E., y Wiesner, M. R. (1998) La incidencia de las membranas en el tratamiento del agua y de las aguas residuales. In *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. A. Garcia (ed). Madrid, McGraw-Hill, pp. 1-12.

- Malliarou, E., Collins, C., Graham, N., y Nieuwenhuijsen, M. J. (2005) Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Research*, **39**: 2722-2730.
- Mamane, H., y Linden, K. G. (2006) Impact of Particle Aggregated Microbes on UV Disinfection. *Journal of Environmental Engineering* **132**: 596-606.
- Marhaba, T. F., y Pu, Y. (2000) Rapid delineation of humic and non-humic organic matter fractions in water. *Journal of Hazardous Materials*, **73**: 221-234.
- Marquet, R., Mietton-Peuchot, M., y Wheatley, A. D. (1999) Characterisation of trickling filter effluent by particle size distribution and high performance size exclusion chromatography. *Water Research*, **33**: 1415-1424.
- Marquis, R. E., y Baldeck, J. D. (2007) Sporicidal interactions of ultraviolet irradiation and hydrogen peroxide related to aseptic technology. *Chemical Engineering and Processing*, **46**: 547-553.
- Mavrov, V., Chmiel, H., Kluth, J., Meier, J., Heinrich, F., Ames, P. et al. (1998) Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production. *Desalination*, **117**: 189-196.
- Mays, L. W. (2002) Urban water infrastructure: A historical perspective. In *Urban water supply handbook*. L. W. Mays (ed). New York, McGraw-Hill, pp. 1.3-1.66.
- McGuigan, K. G., Mendez-Hermida, F., Castro-Hermida, J. A., Ares-Mazas, E., Kehoe, S. C., Boyle, M. et al. (2006) Batch solar disinfection inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water. *J Appl Microbiol* **101**: 453-463.
- Mijatović, I., Matošić, M., Hajduk Černeha, B., y Bratulić, D. (2004) Removal of natural organic matter by ultrafiltration and nanofiltration for drinking water production. *Desalination*, **169**: 223-230.
- Mills, C. J., Bull, R. J., Cantor, K. P., Reif, J., Hrudey, S. E., y Huston, P. (1998) Health risk of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group. *Chronic diseases in Canada* **19**: 91-102.
- Monarca, S., Zani, C., Richardson, S. D., Thruston, J., Alfred D., Moretti, M., Feretti, D., y Villarini, M. (2004) A new approach to evaluating the toxicity and genotoxicity of disinfected drinking water. *Water Research*, **38**: 3809-3819.
- Mondal, P., Majumder, C. B., y Mohanty, B. (2008) Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese

- from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **150**: 695-702.
- Moore, M. M., y Chen, T. (2006) Mutagenicity of bromate: Implications for cancer risk assessment. *Toxicology*, **221**: 190-196.
- Mozaia, S., Tomaszewska, M., y Morawski, A. W. (2005) Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance. *Water Research*, **39**: 501-509.
- Muellner, M. G., Wagner, E. D., McCalla, K., Richardson, S. D., Woo, Y., y Plewa, M. J. (2007) Haloacetonitriles vs. Regulated Haloacetic Acids: Are Nitrogen-Containing DBPs More Toxic? *Environ Sci Technol* **41**: 645-651.
- Najafpour, G. D. (2007) Membrane separation processes. In *Biochemical engineering and biotechnology*, Amsterdam, Elsevier, pp. 351-389.
- Ng, H. Y., y Elimelech, M. (2004) Influence of colloidal fouling on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, **244**: 215-226.
- Nieminski, E. C., Chaudhuri, S., y Lamoreaux, T. (1993) The occurrence of DBPS in Utah drinking waters. *Journal of American Water Works Association* **85**: 98-105.
- Nieuwenhuijsen, M. J., Toledano, M. B., Eaton, N. E., Fawell, J., y Elliot, P. (2000) Disinfection By-product in Water and their Association with Adverse Reproductive Outcomes. *Occup Environ Med* **57**: 73-85.
- Nikolaou, A. D., Spyros, K. G., George, B. A., Vassilis, K., y Lekkas, T. D. (2004) Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. *Chemosphere* **55**: 409-420.
- Nissinen, T. K., Miettinen, I. T., Martikainen, P. J., y Vartiainen, T. (2002) Disinfection by-products in Finnish drinking waters. *Chemosphere*, **48**: 9-20.
- Norwood, D. L., Johnson, J. D., Christman, R. F., Hass, J. R., y Bobenrieth, M. J. (1980) Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material. *Environ Sci Technol* **14**: 187-190.
- Nouraldean, A. M., y Ahmed, A. E. (1996) Studies on the mechanisms of haloacetonitrile-induced genotoxicity IV: In vitro interaction of haloacetonitriles with DNA. *Toxicology in Vitro*, **10**: 17-26.

- Nuckols, J. R., Ashley, D. L., Lyu, C., y Gordon, S. M. (2005) Influence of Tap Water Quality and Household Water Use Activities on Indoor Air and Internal Dose Levels of Trihalomethanes. *Environmental Health Perspectives* **113**: 863.
- Oates, P., Shanahan, P., y Polz, M. (2003) Solar disinfection (SODIS): simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Research* **37**: 47-54.
- Oh, H. K., Takizawa, S., Ohgaki, S., Katayama, H., Oguma, K., y Yu, M. J. (2007) Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. *Desalination*, **202**: 191-198.
- Ohanian, E. V., Mullin, C. S., y Orme, J. (1989) Health effects of disinfectants and disinfection by-products: A regulatory perspective. In *Water chlorination: Chemical environmental*. S. D. Richardson (ed). New York., AWWA, pp. Capítulo 6.
- Olvera, M., Eguía, A., Rodríguez, O., Chong, E., Pillai, S. D., y Ilangovan, K. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts in water using ultrasonic treatment. *Bioresource Technology*, **In Press, Corrected Proof**:
- Pagana, A. E., Sklari, S. D., Kikkinides, E. S., y Zaspalis, V. T. Microporous ceramic membrane technology for the removal of arsenic and chromium ions from contaminated water. *Microporous and Mesoporous Materials*, **In Press, Corrected Proof**:
- Park, C., Kim, H., Hong, S., y Choi, S. (2006) Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science*, **284**: 248-254.
- Park, N., Kwon, B., Kim, S., y Cho, J. (2006) Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants. *Journal of Membrane Science*, **275**: 29-36.
- Passantino, L., Malley, J., Knudson, M., Ward, R., y Kim, J. (2004) Effect of Low Turbidity and Algae on UV Disinfection Performance. *Journal of American Water Works Association* **96**: 128-137.
- Pedahzur, R., Lev, O., Fattal, B., y Shuval, H. I. (1995) The interaction of silver ions and hydrogen peroxide in the inactivation of *E. coli*: a preliminary evaluation of a new long acting residual drinking water disinfectant. *Water Science and Technology*, **31**: 123-129.

- Pérez-Sanz, A., Lucena, J. J., y Graham, M. C. (2006) Characterization of Fe-humic complexes in an Fe-enriched biosolid by-product of water treatment. *Chemosphere*, **65**: 2045-2053.
- Pianta, R., Boller, M., Janex, M., Chappaz, A., Birou, B., Ponce, R., y Walther, J. (1998) Micro- and ultrafiltration of karstic spring water. *Desalination*, **117**: 61-71.
- Plewa, M. J., Kargalioglu, Y., Vankerk, R. A., y Miner, R. A. (2002) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. *Environmental Mol Mutagen* **40**: 134-142.
- Plewa, M. J., Wagner, E. D., Richardson, S. D., Thruston, A. D., Woo, Y., y McKague, A. B. (2004) Chemical and Biological Characterization of Newly Discovered Iodoacetic Drinking Water Disinfection Byproducts. *Environ Sci Technol* **38**: 4713-4722.
- Pontius, F. W., y Clark, S. W. (2002) Normas, regulaciones y objetivos de calidad del agua potable. In *Calidad y tratamiento del agua. manual de suministros de agua comunitaria*. R. D. Letterman (ed). QUINTA edn. MADRID (ESPAÑA), McGraw Hill y American Water Works Association, pp. 1-48.
- Pourmoghadass, H., y Stevens, A. A. (1995) Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination. *Water Research* **29**: 2059-2062.
- Qualls, R. G., Ossoff, S. F., Chang, J. C. H., Dorfman, M. H., Dumais, C. M., Lobe, D. C., y Johnson, J. D. (1985) Factors Controlling Sensitivity in Ultraviolet Disinfection of Secondary effluents. *Journal of Water Polluting Control Federation* **57**: 1006-1011.
- Race, J. (1918) *Chlorination of Water*. New York, Wiley, 948 pp.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., y Malcolm, R. L. (1990) Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environ Sci Technol* **24**: 1655-1664.
- Rice, R. G. (1999) Ozone in the United States of America-state of the art. *Ozone: sciences and engineering* **21**: 99-118.
- Richardson, S. D. (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in analytical chemistry* **22**: 666-682.
- Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., Floyd, T. L. et al. (1999) Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environ Sci Technol* **33**: 3368-3377.

- Richardson, S. D., Thruston, A. D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O. et al. (2003) Tribromopyrrole, Brominated Acids, and Other Disinfection Byproducts Produced by Disinfection of Drinking Water Rich in Bromide. *Environ Sci Technol* **37**: 3782-3793.
- Roccaro, P., Barone, C., Mancini, G., y Vagliasindi, F. G. A. (2007) Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. *Desalination*, **210**: 205-214.
- Rodrigues, P. M. S. M., Esteves da Silva, Joaquim C.G., y Antunes, M. C. G. (2007) Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. *Analytica Chimica Acta* **595**: 266-274.
- Rodríguez, M. J., Sérodes, J. B., y Levallois, P. (2004) Behavior of trihalometanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Research* **38**: 4367-4382.
- Rojas, J. C., Moreno, B., Garralón, G., Plaza, F., Pérez, J., y Gómez, M. A. Potabilization of low NOM reservoir water by ultrafiltration spiral wound membranes. *Journal of Hazardous Materials*, **In Press, Corrected Proof**:
- Romero, J. A. (1999) *Calidad de Agua*. Mexico, Alfaomega, 273 pp.
- Rook, J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam* **23**: 234-243.
- Sadiq, R., Husain, T., y Kar, S. (2002) Chloroform Associated Health Risk Assessment Using Bootstrapping: A Case Study for Limited Drinking Water Samples. *Water, Air, & Soil Pollution* **138**: 123-140.
- Sadiq, R., y Rodriguez, M. (2004) Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of The Total Environment*, **321**: 21-46.
- Sakol, D., y Konieczny, K. (2004) Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes. *Desalination*, **162**: 61-73.
- Sanchez-Polo, M., Sakhi, E., Rivera-Utrilla, J., y vonGunten, U. (2006) Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. *Ozone: sciences and engineering* **28**: 237-245.

- Schaep, J., Van der Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Vandecasteele, C., Wilms, D. et al. (1998) Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, **119**: 295-301.
- Schäfer, A. I., Fane, A. G., y Waite, T. D. (2001) Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter. *Water Research* **35**: 1509-1517.
- Schippers, J. C., y Verdouw, J. (1980) The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination*, **32**: 137-148.
- Schlichter, B., Mavrov, V., y Chmiel, H. (2004) Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination*, **168**: 307-317.
- Shiraishi, H., Pilkington, N. H., Otsuki, A., y Fuwa, K. (1985) Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water. *Environ Sci Technol* **19**: 585-590.
- Siddiqui, M., Amy, G. L., y Rice, R. Q. (1995) Bromate ion formation: a critical review. *Journal of American Water Works Association* **87**: 58-70.
- Siddiqui, M., Amy, G., Ryan, J., y Odem, W. (2000) Membranes for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Research*, **34**: 3355-3370.
- Singer, P. C. (1994) Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Engineering* **120**: 54-59.
- Singer, P. C., y Reckhow, D. A. (2002) Oxidación química. In *Calidad y tratamiento del agua. manual de suministros de agua comunitaria*. R. D. Letterman (ed). España, McGraw-Hill, pp. 781-780.
- Singh, R. (2005) Introduction to membrane technology. In *Hybrid membrane systems for water purification*, Amsterdam, Elsevier Science, pp. 1-56.
- Smith, M. K., Randal, J. L., y Read, J. L. (1992) Developmental toxicity of dichloroacetate in the rat. *Teratology* **46**: 217-223.
- Smith, M. K., George, E. L., Zenick, H., Manson, J. M., y Stober, J. A. (1987) Developmental toxicity of halogenated acetonitriles: Drinking water by-products of chlorine disinfection. *Toxicology*, **46**: 83-93.
- Snoeyink, V. L., y Jenkins, D. (2000) *Química del agua*. Mexico, LIMUSA, 508 pp.

- Sommer, R., Haider, T., Cabaj, A., Pribil, W., y Lhotsky, M. (1998) Time dose reciprocity in UV disinfection of water. *Water Science and Technology* **38**: 145-150.
- Sorlini, S., y Collivignarelli, C. (2005) Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters. *Desalination*, **176**: 103-111.
- Staehele, J., y Hoigné, J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radicals chain reactions. *Environmental Science & Technology* **19**: 1206-1213.
- Takahashi, N. (1990) Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under ultraviolet radiation. *Ozone: science & engineering* **12**: 1-18.
- Taylor, G. R., y Butler, M. (1982) A comparison of the virucidal properties of chlorine, chlorine dioxide, bromine and iodine. *J Hyg* **89**: 321-328.
- Taylor, J. S., y Jacobs, E. P. (1998) Ósmosis inversa y nanofiltración. In *Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones*. L. des Eaux (ed). Madrid, McGrawHill, pp. 293-376.
- Taylor, J. S., y Wiesner, M. (2002) Membranas. In *Calidad y tratamiento del agua. manual de suministros de agua comunitaria*. R. D. Letterman (ed). España, McGraw-Hill, pp. 707-780.
- Thekkedath, A., Naceur, W. M., Kecili, K., Sbai, M., Elana, A., Auret, L. et al. (2007) Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments. *Comptes Rendus Chimie*, **10**: 803-812.
- Thibaud, H., De Laat, J., y Doré, M. (1988) Influence de la Concentration en Bromures sur la Formation de Chloropicrine lors de la Chloration des Eaux. Mise en Evidence de Trihalonitromethanes Bromés. *Water Research*, **22**: 381-390.
- Thoma, G. J., Bowen, M. L., y Hollensworth, D. (1999) Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment. *Separation and Purification Technology*, **16**: 101-107.
- Thorsen, T. (2004) Concentration polarisation by natural organic matter (NOM) in NF and UF. *Journal of Membrane Science*, **233**: 79-91.

-
- Tokmak, B., Capar, G., Dilek, F. B., y Yetis, U. (2004) Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. *Environmental Research*, **96**: 345-352.
- Toledano, M. B., Nieuwenhuijsen, M. J., Best, N., y Whitaker, H. (2005) Relation of Trihalomethane Concentrations in Public Water Supplies to Stillbirth and Birth Weight in Three Water Regions in England. *Environmental Health Perspectives* **113**: 225.
- Tomaszewska, M., y Mozia, S. (2002) Removal of organic matter from water by PAC/UF system. *Water Research*, **36**: 4137-4143.
- Toor, R., y Mohseni, M. (2007) UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*, **66**: 2087-2095.
- Tsukamoto, I., Constantinoiu, E., Furuta, M., Nishimura, R., y Maeda, Y. (2004) Inactivation effect of sonication and chlorination on *Saccharomyces cerevisiae*. Calorimetric Analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**: 167-172.
- Uyak, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Cakmakci, M., y Toroz, I. Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, **In Press, Corrected Proof**:
- Uyak, V., Yavuz, S., Toroz, I., Ozaydin, S., y Genceli, E. A. (2007) Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination*, **216**: 334-344.
- Van der Bruggen, B., y Vandecasteele, C. (2002) Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration. *Water Research*, **36**: 1360-1368.
- Van der Bruggen, B., y Vandecasteele, C. (2003) Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, **122**: 435-445.
- Vermeulen, A., Welvaert, K., y Vercammen, J. (2005) Evaluation of a dedicated gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of phenols in water. *Journal of Chromatography A*, **1071**: 41-46.
- Vickers, J. C., Thompson, M. A., y Kelkar, U. G. (1995) The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal. *Desalination*, **102**: 57-61.

- Vigneswaran, S., Shon, H. K., Boonthanon, S., Ngo, H. H., y Aim, R. B. (2004) Membrane-flocculation-adsorption hybrid system in wastewater treatment: micro and nano size organic matter removal. *Water Science & Technology* **50**: 265-271.
- Villanueva, C. M., Kogevinas, M., y Grimalt, J. O. (2002) Haloacetic acids and trihalometanes in finished drinking waters from heterogeneous sources. *Water Research* 958.
- Villanueva, C. M., Kogevinas, M., y Grimalt, J. O. (2001) Cloración de agua potable en España y cáncer de vejiga. *Gaceta Sabitaria* **15**: 48-53.
- Visvanathan, C., Marsono, B. D., y Basu, B. (1998) Removal of THMP by nanofiltration: Effects of interference parameters. *Water Research*, **32**: 3527-3538.
- von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, **37**: 1443-1467.
- von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, **37**: 1469-1487.
- Vreysen, S., y Maes, A. (2006) Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites. *Applied Clay Science*, **32**: 190-196.
- Vreysen, S., y Maes, A. (2006) Influence of the synthesis method of Al-hydroxy intercalated clays on their fulvic acid sorption capacity. *Applied Clay Science*, **32**: 283-290.
- Vreysen, S., y Maes, A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **In Press, Corrected Proof**: 493.
- Vrouwenvelder, J. S., Bakker, S. M., Wessels, L. P., y van Paassen, J. A. M. (2007) The Membrane Fouling Simulator as a new tool for biofouling control of spiral-wound membranes. *Desalination*, **204**: 170-174.
- Wang, G., Hsieh, S., y Hong, C. (2000) Destruction of humic acid in water by UV light—catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research*, **34**: 3882-3887.
- WANG, J., y WANG, X. (2006) Ultrafiltration with in-line coagulation for the removal of natural humic acid and membrane fouling mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, **18**: 880-884.

- Wang, W., Ye, B., Yang, L., Li, Y., y Wang, Y. (2007) Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes. *Environment International*, **33**: 219-225.
- Waniek, A., Bodzek, M., y Konieczny, K. (2001) Trihalomethanes removal from water using membrane processes. *Polish journal of environmental studies* **11**: 171-178.
- Watt, B. E., Malcolm, R. L., Hayes, M. H. B., Clark, N. W. E., y Chipman, J. K. (1996) Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. *Water Research*, **30**: 1502-1516.
- Weavers, L. K., y Hoffmann, M. R. (1998) Sonolytic Decomposition of Ozone in Aqueous Solution: Mass Transfer Effects. *Environ Sci Technol* **32**: 3941-3947.
- Weng, Y., Li, K., Chaung-Hsieh, L. H., y Huang, C. P. (2006) Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF). *Water Research*, **40**: 1783-1794.
- Westerhoff, P., Chao, P., y Mash, H. (2004) Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research*, **38**: 1502-1513.
- White, C. (2000) *Handbook of Chlorination and Alternatives Disinfectants*. New York, John Wiley & Sons, INC., 1569 pp.
- White, D. M., Garland, D. S., Narr, J., y Woolard, C. R. (2003) Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. *Water Research*, **37**: 939-947.
- Williams, D. T., Lebel, G. L., y Benoti, F. (1997) Disinfection by products in Canadian drinking water. *Chemospher* **34**: 299-316.
- Wolfe, P. (1999) *History of Wastewater*. New York, Penn Well, 795 pp.
- Wong, H., Mok, K. M., y Fan, X. J. (2007) Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes. *Desalination*, **210**: 44-51.
- Wright, J. M., Schwartz, J., y Dockery, D. W. (2003) Effect of trihalomethane exposure on fetal development. *Occupational and Environmental Medicine* **60**: 173.
- Wright, J. M., Schwartz, J., y Dockery, D. W. (2004) The Effect of Disinfection By-products andl Mutagenic Activity on Birth Weight and Gestational Duration. *Environmental Health Perspectives [H W Wilson - GS]* **112**: 920.
- Xia, S., Li, X., Liu, R., y Li, G. (2004) Study of reservoir water treatment by ultrafiltration for drinking water production. *Desalination* **167**: 23-26.

-
- Xia, S., Li, X., Zhang, Q., Xu, B., y Li, G. (2007) Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control. *Desalination*, **204**: 351-358.
- XIA, S., LIU, Y., LI, X., y YAO, J. (2007) Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, **19**: 536-539.
- Xia, S., Nan, J., Liu, R., y Li, G. (2004) Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. *Desalination*, **170**: 41-47.
- Yahya, M. T., Bluff, C. B., y Gerba, C. P. (1994) Virus removal by slow sand filtration and nanofiltration. *Water Science & Technology* **27**: 445-448.
- Yahya, M. T., Straub, T. M., y Gerba, C. P. (1992) Inactivation of coliphage MS-2 and poliovirus by copper, silver, and chlorine. *Canadian journal of microbiology* **38**: 430-435.
- Yamanaka, M., Hara, K., y Kudo, J. (2005) Bactericidal Actions of a Silver Ion Solution on Escherichia coli, Studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. *Appl Environ Microbiol* **71**: 7589-7593.
- Yang, C., Chiu, H., Cheng, M., y Tsai, S. (1998) Chlorination of Drinking Water and Cancer Mortality in Taiwan. *Environmental Research* **78**: 1-6.
- Yang, X., y Shang, C. (2004) Chlorination Byproduct Formation in the Presence of Humic Acid, Model Nitrogenous Organic Compounds, Ammonia, and Bromide. *Environ Sci Technol* **38**: 4995-5001.
- Yang, X., Shang, C., y Westerhoff, P. (2007) Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloacetones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. *Water Research*, **41**: 1193-1200.
- Yoon, J., Choi, Y., Cho, S., y Lee, D. (2003) Low trihalomethane formation in Korean drinking water. *The Science of The Total Environment*, **302**: 157-166.
- Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., y Her, N. (2005) Effects of retained natural organic matter (NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration. *Desalination* **173**: 209-221.
- Zhang, G., Zhang, P., Wang, B., y Liu, H. (2006) Ultrasonic frequency effects on the removal of *Microcystis aeruginosa*. *Ultrasonics Sonochemistry*, **13**: 446-450.

Zhao, Z., Gu, J., Fan, X., y Li, H. (2006) Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments. *Journal of Hazardous Materials*, **134**: 60-66.

Zhu, B., Clifford, D. A., y Chellam, S. (2005) Virus removal by iron coagulation–microfiltration. *Water Research*, **39**: 5153-5161.