

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental



Tesis Doctoral

**APLICACIÓN DE MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN PARA
ELIMINAR DISRUPTORES ENDOCRINOS EN LA
POTABILIZACIÓN DEL AGUA**

Ana Paula Abi-faiçal Castanheira

Director de Tesis: Dr. Martí Crespi Rosell

Barcelona, noviembre de 2010

*A mi esposo, mi madre, mi hijo
mi padre, mis hermanos,
cuñados y Luzia.*

Agradecimientos

A Dios, pues sin Él nada sería posible.

Al Profesor Dr. Martí Crespi Rosell por el apoyo, la orientación, la amistad, la corrección del español y confianza para el desarrollo de esta tesis doctoral.

Al Profesor Dr. José Maria Baldasano Recio por su apoyo y confianza.

Al bioquímico Wanderley Elias Perez, director de la “Aqualit Tecnología en Saneamento SC” por colaborar para que los experimentos a escala de laboratorio pudieran realizarse en SANEAGO (Saneamento de Goiás S.A.) y también por permitir que los ensayos para la cuantificación de estreptococos de las muestras se hiciera en la empresa “Aqualit Tecnología en Saneamento SC”.

Al Director de Producción de SANEAGO, Sr. Luiz Humberto Gonçalves Gomes, por permitir la ejecución de los experimentos en la estación de tratamiento de agua Jaime Câmara.

A la Bióloga y Especialista en Planeamiento y Recursos Hídricos y Salud Pública, Sra. Luciana de Souza Melo Machado, coordinadora de producción de agua tratada del Sistema João Leite de la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) Jaime Câmara de SANEAGO (*Saneamento de Goiás S.A.*), por su apoyo, dedicación, colaboración y amistad para el desarrollo de la parte experimental de esta tesis.

A la Bióloga y Especialista en Planeamiento y Recursos Hídricos y Salud Pública, Sra. Wilma Gomes da Silva Carmo, Técnica Industrial en Saneamiento de la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) Jaime Câmara de SANEAGO (*Saneamento de Goiás S.A.*), por su colaboración en los ensayos con Jar test.

A Dra. Maria Carmen Gutierrez Bouzán, del Instituto de Investigación Textil de Cooperación Industrial de Terrassa de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), España, por el apoyo en la propuesta del método analítico, por el incentivo para la realización de esta tesis y por la amistad.

A Dra. Maria J. López de Alda, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Barcelona, España, por el apoyo en la propuesta del método analítico.

A los Químicos y Analistas en Bioequivalencia del Instituto de Ciencias Farmacéuticas - ICF, de *Goiânia/Goiás*, Brasil, Sr. Gerente Iram Mundim y Ricardo Rodrigues Bonfim, por sus colaboraciones imprescindibles para el desarrollo y validación del método analítico para detección y cuantificación simultánea del nonilfenol y estrona en agua, utilizando el HPLC/MS/MS, resaltando el gran apoyo del Químico Ricardo en la parte analítica.

Al Laboratorio Nacional Agropecuario/GO - LANAGRO en la persona de la Sra. Coordinadora Cleia Ferreira Duarte, que tornó posible mi trabajo, permitiendo la realización de la validación del método analítico con HPLC/MS/MS para cuantificación de los contaminantes de interés y de todos los análisis cromatográficos necesarios al desarrollo de esta tesis.

Al Médico Veterinario José Eduardo França, del *Laboratorio Nacional Agropecuario de Goiás* (LANAGRO), Brasil, que tornó posible la realización de la parte analítica, autorizando la utilización de los equipos del laboratorio bajo su responsabilidad y colaborando con mucha amistad.

Al Químico y Fiscal Agropecuario Nelio Fleury Filho, del *Laboratorio Nacional Agropecuario de Goiás* (LANAGRO), Brasil, por el gran apoyo en el laboratorio, por la amistad y por la ayuda fundamental para los análisis estadísticos de los resultados.

A Doctora en Química Sra. Adriane Reis Cruvinel, del *Laboratorio Nacional Agropecuario de Goiás* (LANAGRO), Brasil, por su amistad.

A la empresa HalexIstar Industria Farmacéutica Ltda., en las personas de Gisele Bauduin, Coordinadora del Laboratorio, por el permiso para utilización del equipo para los análisis del carbono orgánico total en las muestras acuosas; y de los Químicos Helder, Ana Lúcia, Camila y demás técnicos por el apoyo en las mediciones del COT.

Al personal directamente involucrado con los análisis de *Escherichia coli*, coliformes totales, recuento de bacterias y aluminio residual por la colaboración para la realización de estos análisis en la empresa SANEAGO – *Saneamento de Goiás S/A*.

Al operador de la Estación de Tratamiento de Agua Jaime Câmara de SANEAGO, Sr. Luiz Antônio de Lima, por el apoyo en las mediciones de los demás parámetros de calidad de agua realizadas para este trabajo.

A mi hermano Roberto Abi-faiçal Castanheira, Economista, Especialista en Relaciones Internacionales y Post-Graduado en Administración Financiera por la Fundación Getulio Vargas, por la compañía y gran colaboración en los experimentos.

A *BONECHAR – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*, a *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda.* y a *Carbonífera Criciúma S/A*, por haberme concedido los carbones activos en grano y el polvo para la realización de la parte práctica de esta tesis.

A la CAPES - *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* por el apoyo financiero por un período de un año a esta tesis.

A Laura Crespi y Rubén Pedrosa por la ayuda en la corrección del español.

A mi esposo Paulo Sérgio Vilches Fresneda por el incentivo constante, por la confianza en mi trabajo, por el amor dedicado a mí y a nuestro hijo durante todo este tiempo, por la paciencia, por el apoyo emocional, por el sacrificio de quedarse lejos de mí por mucho tiempo, por el financiamiento de todos los equipos, materiales y demás costes necesarios al desarrollo de la parte práctica de esta tesis y por el amor que siempre compartimos.

A mi madre Adélia Abi-faiçal Castanheira por la dedicación, cariño y cuidados a mi hijo, João Víctor, mientras él se quedaba lejos de mí; además del apoyo emocional, del incentivo, de la confianza en mi trabajo, de su amor y de las preces a Dios por mí.

A mi hijo João Vítor Castanheira Fresneda por el sacrificio de haberse quedado lejos de mí mientras yo trabajara para la realización de esta tesis.

A Albanete Adelino de Melo y su esposo Charles Villacorta Vella por la amistad, por el incentivo, por el cariño, por las matrículas hechas en mi nombre y por recibirme en su casa.

A Luzia y a mi hermana Marilia por la dedicación, cariño y cuidados a mi hijo João Vítor mientras él se quedaba lejos de mí.

A mi padre por la comprensión y apoyo emocional para la realización de este trabajo.

A mis hermanos y cuñados (as) por el apoyo y amistad constantes.

Resumen

Muchas de las actividades humanas contribuyen al deterioro del medio ambiente debido a la gran variedad de residuos químicos vertidos. Algunas de estas sustancias químicas son bastante persistentes y causan serios efectos en los animales y en la salud humana en un largo período de tiempo, incluso cuando están presentes en concentraciones muy bajas (Kuramitz et al, 2002), como ocurre con los disruptores endocrinos (DEs). Un disruptor endocrino (DE), conforme a la definición de la Comisión de las Comunidades Europeas, es una sustancia exógena o una mezcla que altera la(s) función(es) del sistema endocrino y consecuentemente causa efectos adversos a la salud en un individuo o en su descendencia o en parte de la población (CEC, 1999). Como efectos adversos a la salud, los estudios médicos han demostrado en los últimos años un deterioro en la capacidad reproductiva humana en los países más industrializados; un aumento en la incidencia de alteraciones en el desarrollo de los órganos genitales; la aparición de la menstruación en edades cada vez más precoces (menarquia precoz); mayor frecuencia de la endometriosis; y el cáncer en los órganos que dependen de las hormonas, como es el caso de la mama, de la próstata, del testículo y del ovario. A propósito, el cáncer de ovario es una de las principales causas de mortandad en el mundo occidental (Aranda, 2004). Debido a la actividad estrogénica, tanto los detergentes como los esteroides han sido incluidos en las diversas listas preliminares de los compuestos DEs. El nonilfenol (NP) (compuesto sintético que posee actividad estrogénica, actúa como DE y es ampliamente usado como materia bruta para la fabricación de detergentes, anti-oxidantes de plástico, pesticidas y como un agente suplementario y estabilizador del cloruro de polivinilo (PVC) (Kuramitz et al, 2002)) ha sido clasificado como sustancia peligrosa prioritaria en el campo de la política del agua por la Estructura Directiva del Agua de la Comunidad Europea 2000/60/EC y por la decisión final de la Unión Europea nº 2455/2001/EC. La Directiva 2008/105/CE establece que el NP deberá presentar, como valor medio anual máximo, la concentración de 0,3 µg/L y como concentración máxima admisible, el valor de 2,0 µg/L, tanto para las aguas superficiales continentales como para otras aguas superficiales. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2006) establece, en el criterio de calidad del agua, los valores límites de concentración de NP en agua dulce: 28 µg/L (a corto plazo) y de 6,6 µg/L (media de 4 días), para proteger la vida acuática de los efectos adversos. La estrona (E1) (estrógeno natural, excretado por el hombre y por la mujer a través de la orina y de los excrementos, está presente en muchas aguas y efluentes domésticos, presenta alta persistencia en el ambiente y alto potencial como DE (Schäfer and Waite, 2002)) está en la lista nº 3 de contaminantes químicos (*CCL 3 List*) de la EPA (2001), pero no existen reglamentaciones que limiten la concentración de este contaminante en el agua. Lo que existe es una indicación de que concentraciones de E1, en el rango entre 0,01 y 0,10 µg/L, ejercen efectos estrogénicos en peces (Routledge et al., 1998; Petrovic et al., 2004). Como la cuestión de la contaminación del agua por los DEs es un problema emergente y muy grave, por la perturbación que provoca en el sistema hormonal humano, el objetivo de este trabajo es comparar la eficiencia de la eliminación del NP y de la E1 de las aguas superficiales de un río brasileño, mediante tratamientos, a escala de laboratorio, como: las técnicas de membrana de nanofiltración, de ultrafiltración, el tratamiento convencional (coagulación, floculación, sedimentación y filtración en arena) y el carbón activo en polvo y en grano, como adsorbentes, buscando contribuir con conocimientos para la mejoría de la calidad del agua potable y consecuentemente a la mejoría de la calidad de vida.

Abstract

Many human activities contribute to environmental degradation due to the wide variety of chemical waste dumped. Some of the chemicals are quite persistent and cause serious effects on animal and human health over a long period of time, even when present in very low concentrations (Kuramitz et al, 2002), like endocrine disruptors (EDs). An endocrine disruptor (ED) as defined by the Commission of the European Communities, is an exogenous substance or mixture that alters the function(s) of the endocrine system and consequently causes adverse health effects in a person or their progeny or part of the population (CEC, 1999). As adverse health effects, medical studies have shown in recent years a decline in human reproductive capacity in most industrialized countries; an increase in the incidence of abnormalities in the development of the genitals; the appearance of menstruation increasingly earlier (early menarche); increased frequency of endometriosis; and cancers in organs that depend on hormones, such as breast, prostate, testicle and ovary. By the way, ovarian cancer is a major cause of death in the Western world (Aranda, 2004). Due to estrogenic activity both detergents and steroids have been included in the preliminary lists of various ED compounds. Nonylphenol (NP) (synthetic compound that has estrogenic activity, acts as a ED and is widely used as raw material for manufacturing detergents, plastic anti-oxidants, pesticides and as an additional agent and stabilizer of polyvinyl chloride (PVC) (Kuramitz et al, 2002)) has been classified as priority hazardous substance in the field of water policy by the European Community Water Framework Directive 2000/60/EC and by the final decision of the European Union N. 2455/2001/EC. Directive 2008/105/EC provides that NP shall be limited, as an annual average, to the maximum concentration of 0.3 µg/L and to a maximum allowable concentration of 2.0 µg/L, both for inland surface and other surface waters. The Environmental Protection Agency (EPA, 2006) provides, regarding water quality criterion, the NP concentration limits in fresh water: 28 µg/L (short term) and 6.6 µg/L (average of four days) to protect aquatic life from adverse effects. Estrone (E1) (natural estrogen, excreted by men and women in urine and feces, is present in many waters and domestic wastewater, has high environmental persistence and high potential as ED (Schäfer and Waite, 2002)) is include in EPA Contaminant Candidate List 3 (CCL 3) (2001), but there are no regulations that limit concentration of this pollutant in the water. What exists is an indication that E1 concentrations in the range between 0.01 and 0.10 µg/L exert estrogenic effects in fish (Routledge et al., 1998, Petrovic et al., 2004). Since the issue of water pollution by EDs is a very serious emerging problem, for the disturbance it causes in the human hormonal system, the objective of this study is to compare the efficiency of the elimination of NP and E1 from surface waters of a river in Brazil by treatments in laboratory scale, such as the techniques of nanofiltration and ultrafiltration membrane, conventional treatment (coagulation, flocculation, sedimentation and sand filtration) and activated carbon powder and grain as adsorbents, seeking to contribute with knowledge to improve drinking water quality and consequently quality of life.

Publicaciones

Artículos

1. Castanheira, A. P. A.; Taquita, J. A. M.; Bloch, C. JR.; Gutierrez, M. C.; Crespi, M., 2005. ***“Empleo de la LC/MS para identificar y cuantificar disruptores endócrinos en el ambiente acuatico”***. Congreso Internacional en Planeamiento y Gestión Ambiental. Tema: Dinámica e Impactos Socio Ambientales de la Urbanización. Brasília/DF, Brasil. 17 p.
2. Castanheira, A. P. A; Crespi, M.; Filho, N. F.; Bonfin, R. R.; Machado, L. S. M., 2010. ***“Avaliação da eficiência do carvão ativado em pó para eliminar disruptores endócrinos do ambiente aquático”***. X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Tema: Água: abastecimento, tratamento e distribuição. Maceió/AL, Brasil. 11 p.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
1.0 INTRODUCCIÓN	1
1.1 – OBJETIVOS	5
1.1.1 – Objetivo principal	5
1.1.2 – Objetivos específicos	5
1.1.3 – Objetivo complementario	5
2.0 SISTEMA ENDOCRINO Y DISRUPTORES ENDOCRINOS	6
2.1 – SISTEMA ENDOCRINO	6
2.1.1 – Glándulas endocrinas	8
2.1.2 – Hormonas	9
2.2 – DISRUPTORES ENDOCRINOS	10
2.2.1 – Clasificación y origen de los disruptores endocrinos	14
2.2.1.1 – Sustancias químicas industriales	14
2.2.1.2 – Hormonas naturales	15
2.2.1.3 – Pesticidas	16
2.3 – EL NONILFELNOL	16
2.4 – LA ESTRONA	22
2.5 – EFECTOS DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE	25
2.6 – EFECTOS DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS SOBRE LA SALUD HUMANA	29
2.6.1 – Tendencias preocupantes respecto a la salud del hombre	30
2.6.2 – Tendencias preocupantes respecto a la salud de la mujer	31
3.0 DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL AGUA	32
3.1 – CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	32
3.2 – LA CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA	34
3.3 – VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	37
3.3.1 – Consideraciones generales	37
3.3.2 – Curva de calibración	38
3.3.3 – Especificidad del método	39
3.3.4 – Exactitud del método	40
3.3.5 – Precisión del método	40
3.3.5.1 – Repetitividad	42
3.3.5.2 – Precisión intermedia	42
3.3.5.3 – Reproducibilidad	42
3.3.6 – Linealidad	43
3.3.7 – Intervalo	44
3.3.8 – Límite de detección (LoD)	44
3.3.9 – Límite de cuantificación (LoQ)	45
3.3.10 – Robustez	45
3.3.11 – Recuperación	46

3.3.12 – Incertidumbre	46
3.4 – ANTECEDENTES SOBRE EL MÉTODO ANALÍTICO PARA CUANTIFICAR LA ESTRONA Y EL NONILFENOL	47
4.0 ELIMINACIÓN DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS DEL AGUA	52
4.1 – CONSIDERACIONES GENERALES	52
5.0 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	55
5.1 – INTRODUCCIÓN	55
5.2 – DEFINICIÓN DE MEMBRANA	58
5.2.1 – Peso molecular de corte (PMC)	58
5.3 – CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	60
5.3.1 – Clasificación por el mecanismo de separación	60
5.3.2 – Clasificación en cuanto a la morfología	61
5.3.3 – Clasificación en cuanto a su geometría	63
5.3.4 – Clasificación en cuanto a su naturaleza química	63
5.4 – PROCESO DE MEMBRANA	65
5.4.1 – Transporte de masa	67
5.4.2 – Clasificación de los procesos de membrana	68
5.5 – FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	71
5.5.1 – Preparación de membranas asimétricas	74
5.5.2 – Preparación de membranas mixtas	75
5.5.3 – Preparación de fibras huecas	75
5.5.4 – Preparación de membranas inorgánicas	76
5.6 – CONFIGURACIONES DE MÓDULO	77
5.6.1 – Módulo de placa	79
5.6.2 – Espiral	80
5.6.3 – Tubular	82
5.6.4 – Fibra hueca	84
5.6.5 – Ventajas y desventajas de las configuraciones de las membranas de UF	85
5.7 – APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS	86
5.7.1 – Membrana de microfiltración (MF)	88
5.7.2 – Membrana de ultrafiltración (UF)	89
5.7.3 – Membrana de nanofiltración (NF)	91
5.7.4 – Membrana de osmosis inversa (OI)	92
5.7.5 – Membrana de electrodiálisis (ED)	94
5.7.6 – Proceso de separación del aire por membrana	95
5.7.7 – Bioreactores de membrana	96
5.7.8 – Comparación del comportamiento típico de los procesos de filtración por membrana	97
5.8 – DISEÑO DE SISTEMAS	98
5.8.1 – Flujo	102
5.8.1.1 – Disminución del flujo y efectos de la carga de la membrana	105
5.8.2 – Caudal	109
5.8.3 – Recuperación	111
5.8.4 – Principios de rechazo en los procesos de membrana	

dirigidos por presión	112
5.8.5 – Necesidad de bombeo	116
5.8.6 – Efectos de pH	117
5.8.7 – Efectos de la temperatura	117
5.8.8 – Control de los parámetros de una planta	119
5.9 – ENSAYOS CON MEMBRANAS	120
5.9.1 – Ensayos de integridad de la membrana	122
5.10 – ENSUCIAMIENTO DE LA MEMBRANA	122
5.10.1 – Índice de densidad de sedimento (IDS)	124
5.10.2 – Concentración-polarización	124
5.10.3 – Bioensuciamiento de la membrana	126
5.11 – PRETRATAMIENTO	132
5.12 – CONTROLES	137
5.12.1 – Control de residuos	137
5.12.2 – Control microbiano	138
5.13 – POSTRATAMIENTO	138
5.13.1 – Postratamiento para desinfección	138
5.13.2 – Postratamiento para control de corrosión	139
5.14 – LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS	139
5.15 – VIDA DE LA MEMBRANA	141
5.16 – DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE TRATAMIENTO POR MEMBRANA	142
5.17 – COSTE	143
5.18 – ANTECEDENTES	145
6.0 CARBÓN ACTIVO	149
6.1 – INTRODUCCIÓN	149
6.2 – ADSORCIÓN	153
6.2.1 – Introducción	153
6.2.2 – Clasificación de la adsorción	154
6.2.2.1 – Adsorción física	155
6.2.2.2 – Adsorción química	155
6.2.3 – Aspectos cinéticos de la adsorción	156
6.2.3.1 – Migración en solución	156
6.2.3.2 – Capa de difusión	156
6.2.3.3 – Difusión interna o difusión en el poro	156
6.2.4 – Características de adsorción – isothermas	157
6.2.4.1 – Isotherma de Langmuir	159
6.2.4.2 – Isotherma de Freundlich	161
6.2.4.3 – Isotherma de adsorción de BET (Brunauer, Emmet y Teller)	162
6.2.5 – Ensayo con isoterma	163
6.2.5.1 – Interpretación de las isothermas de adsorción	164
6.2.5.2 – Factores que afectan la isoterma de adsorción	166
6.2.5.2.1 – Temperatura	166
6.2.5.2.2 – pH	166
6.2.5.2.3 – Adsorción competitiva	167
6.2.6 – Desorción	167
6.3 – PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO O	

PROPIEDADES DE ADSORCIÓN	167
6.3.1 – Número de yodo y número de melaza	168
6.3.2 – Índice de fenol – índice de azul de metileno	168
6.3.3 – Peso del carbón – densidad aparente	168
6.3.4 – Masa específica aparente y masa específica de los Granos	169
6.3.5 – Contenido de humedad	169
6.3.6 – Resistencia a la abrasión	169
6.3.7 – Contenido de ceniza	169
6.3.8 – Tamaño de la partícula	169
6.3.9 – Coeficiente de uniformidad	170
6.4 – CARBÓN ACTIVO EN POLVO (PAC)	170
6.5 – CARBÓN ACTIVO EN GRANO (GAC)	175
6.5.1 – Agotamiento	178
6.5.2 – Diseño de filtros de adsorción con GAC	179
6.5.2.1 – Zona de transferencia de masa (MTZ)	180
6.5.2.2 – Criterio EBCT (tiempo de contacto en la columna)	183
6.5.2.3 – Parámetros de operación de la columna GAC	185
6.5.2.4 – Disposición de las columnas	186
6.5.2.4.1 – Disposición en serie	186
6.5.2.4.2 – Disposición en paralelo	187
6.5.3 – Lavado del GAC	187
6.5.4 – Actividad biológica	188
6.5.5 – Regeneración y reactivación del GAC	188
6.6 – DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS DE CARBÓN ACTIVO	190
6.7 – ANTECEDENTES	190
7.0 TRATAMIENTO CONVENCIONAL	194
7.1 – INTRODUCCIÓN	194
7.2 – LA COAGULACIÓN	196
7.2.1 – Estabilidad de las partículas coloidales	201
7.2.2 – Sistemas coloidales hidrófobos e hidrófilos	204
7.2.3 – Diagramas de solubilidad en la coagulación	204
7.2.3.1 – Mecanismos de coagulación para remoción de turbidez con sulfato de aluminio	206
7.2.3.2 – Mecanismos de coagulación para remoción de color con sulfato de aluminio	208
7.2.3.3 – Coagulación con cloruro férrico	210
7.2.3.4 – Influencia de la concentración del coagulante	211
7.2.4 – Uso de polímeros como auxiliares de la floculación	212
7.2.5 – Mezcla rápida y turbulencia	213
7.3 – LA FLOCULACIÓN	215
7.3.1 – Unidades de floculación	221
7.3.2 – Uso de polímeros como auxiliares de la floculación	221
7.4 – LA SEDIMENTACIÓN	221
7.4.1 – Unidades de sedimentación	226
7.5 – LA FILTRACIÓN	226
7.5.1 – Unidades de filtración	228

7.6 – DESINFECCIÓN Y OXIDACIÓN	229
7.7 – PRODUCTOS QUÍMICOS	231
7.8 – DISEÑO	232
7.9 – ENSAYOS	233
7.10 – DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN ESTACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUA	238
7.11 – ANTECEDENTES	240
8.0 AGUA POTABLE Y REGLAMENTACIONES	243
8.1 – INTRODUCCIÓN	243
8.2 – AGUA	245
8.3 – CARACTERÍSTICAS DEL AGUA	246
8.3.1 – Características físicas del agua	246
8.3.1.1 – Turbidez	247
8.3.1.2 – Color aparente y color verdadero	247
8.3.1.3 – Sabor y olor	248
8.3.1.4 – Temperatura	248
8.3.1.5 – Conductividad	248
8.3.2 – Características químicas del agua	249
8.3.2.1 – Características orgánicas	249
8.3.2.1.1 – Carbono orgánico total	250
8.3.2.1.2 – Oxígeno disuelto	250
8.3.2.1.3 – Demanda de oxígeno	250
8.3.2.1.4 – Compuestos orgánicos volátiles	251
8.3.2.1.5 – Plaguicidas	251
8.3.2.1.6 – Compuestos orgánicos (subpro- ductos de la desinfección)	252
8.3.2.1.7 – Fenoles y detergentes	252
8.3.2.1.8 – Otros compuestos orgánicos sinté- ticos	253
8.3.2.2 – Características inorgánicas	253
8.3.2.2.1 – pH	253
8.3.2.2.2 – Alcalinidad y acidez	254
8.3.2.2.3 – Dureza	254
8.3.2.2.4 – Cloruros y sulfatos	255
8.3.2.2.5 – Nitratos y nitritos	255
8.3.2.2.6 – Hierro y manganeso	256
8.3.2.2.7 – Sustancias tóxicas	256
8.3.3 – Características biológicas del agua	256
8.3.4 – Características radiológicas o radioactivas del agua	258
8.4 – AGUA POTABLE	258
8.5 – PATRONES DE POTABILIZACIÓN DEL AGUA Y REGLA- MENTACIONES	259
8.5.1 – Introducción	259
8.5.2 – Normas de calidad del agua	259
8.5.3 – Normas y directrices respecto al nonilfenol y la estrona	265
9.0 METODOLOGÍA	267
9.1 – PARTE EXPERIMENTAL	267

9.1.1 – Consideraciones generales	269
9.1.2 – Río <i>João Leite</i> y la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) <i>Jaime Câmara</i>	274
9.1.3 – Validación del método analítico	278
9.1.3.1 – Introducción	280
9.1.3.2 – Sustancias químicas de referencia y prepara ción de las soluciones	279
9.1.3.3 – Equipo utilizado	282
9.1.3.4 – Iones precursores de la estrona, del nonilfe- nol y de la estrona-2,4,16,16-d4	281
9.1.3.5 – Curva de calibración	282
9.1.3.6 – Especificidad	283
9.1.3.7 – Precisión y exactitud	283
9.1.3.8 – Intervalo	283
9.1.3.9 – Límite de detección y de cuantificación	284
9.1.3.10 – Conclusión	285
9.1.4 – Análisis de las muestras	285
9.1.4.1 – Equipos y procedimientos	285
9.1.4.2 – Condiciones cromatográficas para los análisis	287
9.1.5 – Ensayos con carbón activo	288
9.1.5.1 – Isotermas de adsorción	289
9.1.5.1.1 – Equipos y materiales para la construcción de las isotermas de adsorción	289
9.1.5.1.2 – Procedimientos para la construcción de las isotermas de adsorción	294
9.1.5.1.3 – Elección de los carbones activos	295
9.1.5.2 – Tiempo de contacto	305
9.1.5.3 – Tratamientos con los carbones activos en polvo (PAC) y en grano (GAC)	308
9.1.5.3.1 – Equipos y materiales para los tratamientos con el PAC y el GAC	308
9.1.5.3.2 – Procedimientos para los tratamientos del agua con carbón activo en polvo	310
9.1.5.3.3 – Procedimientos para los tratamientos del agua con carbón activo en grano	311
9.1.6 – Ensayos de coagulación, floculación, sedimentación y Filtración	315
9.1.6.1 – Equipos, materiales y procedimientos	315
9.1.7 – Ensayos con membranas de ultrafiltración y de Nanofiltración	318
9.1.7.1 – Equipos y materiales	318
9.1.7.2 – Procedimientos	320
10 RESULTADOS Y DISCUSIONES	324
10.1 – VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	327
10.1.1 – Iones precursores de la estrona, del nonilfenol y de	

la estrona-2,4,16,16-d4	328
10.1.2 – Intervalo	330
10.1.3 – Curva de calibración	330
10.1.4 – Especificidad	334
10.1.5 – Precisión y exactitud	337
10.1.6 – Límite de detección y de cuantificación	339
10.1.7 – Conclusión	340
10.2 – RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON EL AGUA ULTRA-PURA	340
10.2.1 – Carbón activo	341
10.2.1.1 – Tratamiento con el carbón activo en polvo	341
10.2.1.2 – Tratamiento con el carbón activo en grano	342
10.2.2 – Tecnología de membranas	343
10.2.2.1 – Tratamiento con la membrana de ultrafil- tración	344
10.2.2.2 – Tratamiento con la membrana de nanofil- tración	345
10.2.2.3 – Tratamiento con la membrana de ultrafil- tración seguida por la de nanofiltración	346
10.3 – RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON EL AGUA SUPERFICIAL	347
10.3.1 – Tratamiento utilizando el PAC	348
10.3.2 – Tratamiento utilizando el GAC	349
10.3.3 – Tratamiento utilizando la membrana de UF	350
10.3.4 – Tratamiento utilizando la membrana de UF seguida por la de NF	351
10.3.5 – Tratamiento convencional	353
10.3.6 – Tratamientos combinados (utilizando más de una tecnología)	354
10.3.6.1 – Tratamiento convencional + carbón activo en grano (TC + GAC)	354
10.3.6.2 – Tratamiento convencional + membrana de ultrafiltración (TC + UF)	355
10.3.6.3 – Tratamiento convencional + membrana de ultrafiltración + membrana de nanofiltración (TC + UF + NF)	356
10.3.6.4 – Carbón activo en polvo + tratamiento convencional (PAC + TC)	357
10.3.6.5 – Carbón activo en polvo + membrana de ultrafiltración (PAC + UF)	358
10.3.6.6 – Carbón activo en polvo + membrana de ultrafiltración + membrana de nanofiltración (PAC + UF + NF)	359
10.4 – COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA FRENTE A LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS	360
10.5 – DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	364
10.5.1 – Tratamientos realizados utilizando el agua ultra-pura	364
10.5.1.1 – Introducción	364

10.5.1.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona del agua ultra-pura	367
10.5.1.3 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar el nonilfenol del agua ultra-pura	369
10.5.1.4 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua ultra-pura	370
10.5.2 – Tratamientos realizados utilizando el agua superficial	371
10.5.2.1 – Introducción	371
10.5.2.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua superficial	377
10.5.2.3 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos aislados y combinados para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua superficial	378
10.5.3 – Tratamientos realizados utilizando diferentes matrices Acuosas	379
10.5.3.1 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona del agua superficial y del agua ultra-pura	379
10.5.3.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar el nonilfenol del agua superficial y del agua ultra-pura	380
11 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	382
11.1 – CONCLUSIONES	382
11.1.1 – Tratamientos realizados utilizando el agua ultra-pura	382
11.1.2 – Tratamientos realizados utilizando el agua superficial	383
11.1.3 – Tratamientos realizados dos tipos de muestras acuosas	386
11.1.4 – Validación del método analítico	387
11.2 – RECOMENDACIONES PARA CONTINUIDAD	387
ANEXOS	389
A1 – TRATAMIENTO DEL AGUA ULTRA-PURA	389
A1.1 – Cuantificación de la estrona	389
A1.1.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	390
A1.1.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en los tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	392
A1.2 – Cuantificación del nonilfenol	399
A1.2.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos	

cromatogramas	399
A1.1.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en los tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogra- mas	401
A2 – TRATAMIENTO DEL AGUA SUPERFICIAL	408
A2.1 – Cuantificación de la estrona en la I etapa de los tratamientos	408
A2.1.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente conta- minada, con sus respectivos cromatogramas	408
A2.1.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en la I etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	410
A2.2 – Cuantificación de la estrona en la II etapa de los tratamientos	419
A2.2.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente conta- minada, con sus respectivos cromatogramas	419
A2.2.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en la II etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	421
A2.3 – Cuantificación del nonilfenol en la I etapa de los tratamientos	429
A2.3.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	429
A2.3.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en la I etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	431
A2.4 – Cuantificación del nonilfenol en la II etapa de los tratamientos	440
A2.4.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	440
A2.4.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en la II etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas	442
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 452

LISTA DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 2.1 - Estructura química del 17 β -estradiol.	6
Figura 2.2 - Estructuras moleculares de los estrógenos (libres y conjugados) naturales y sintéticos.	7
Figura 2.3 - Localización de las glándulas endocrinas en el cuerpo humano.	8
Figura 2.4 - Comportamientos de los disruptores endocrinos comparados con un comportamiento de una hormona normal (del propio cuerpo).	13
Figura 2.5 - Estructura química del fenol y de sus derivados.	16
Figura 2.6 - Estructura del NPnEO y del NPnEC.	17
Figura 2.7 - Ruta de la producción del n-nonilfenol en el ambiente acuático.	18
Figura 2.8 - Estructura química de la estrona.	23
Figura 3.1 - Espectro del ion obtenido del barrido completo de la estrona por APCI(PI)-MS-MS.	35
Figura 5.1 - Definición de una membrana permeable selectiva.	59
Figura 5.2 - Visión global de procesos de separación por membrana (traducida y modificada).	60
Figura 5.3 - Dibujo esquemático de una membrana asimétrica.	62
Figura 5.4 - Dibujo esquemático de una membrana mixta.	62
Figura 5.5 - Membranas UF anisotrópicas: (a) polimérica (espesor de la piel indicada), y (b) cerámica.	63
Figura 5.6 - Estructura de membrana composite de OI (FT 30, Film-Tec).	63
Figura 5.7 - Principio de una operación de membrana.	65
Figura 5.8 - (a) Filtración con flujo sin salida; (b) Filtración de flujo cruzado.	66
Figura 5.9 - Procesos de separación seleccionados y utilizados en el tratamiento de agua y rangos de varios materiales hallados en agua bruta.	70
Figura 5.10 - Representación esquemática de una máquina de producción de membrana de cara plana.	75
Figura 5.11 - Dibujo esquemático de la formación de una membrana mixta (composite) vía polimerización interfacial: a) capa soporte (membrana asimétrica UF); b) inmersión del soporte en una solución acuosa de monómero 1; c) inmersión en una solución inmiscible de monómero 2 y formación del film muy delgado en la superficie del soporte.	75
Figura 5.12 - Representación esquemática de una máquina de conformar fibra hueca.	76
Figura 5.13 - Representación esquemática de los cuatro principales módulos de membrana: (a) plana; (b) módulo espiral; (c) módulo tubular; (d) fibra hueca.	78
Figura 5.14 - Típico amontonado de membrana ED.	80
Figura 5.15 - Cartucho de osmosis inversa enrollado en espiral (traducida).	80
Figura 5.16 - Proceso dirigido a presión de un módulo típico de membrana de OI enrollada en espiral.	81

Figura 5.17 -	Diagrama de una membrana de OI enrollada en espiral.	82
Figura 5.18 -	Módulo enrollado en espiral, mostrando corrientes de flujo esquemático.	82
Figura 5.19 -	Configuración de membrana tubular.	83
Figura 5.20 -	Módulos tubulares de UF: (a) polimérico (Membranas PCI) y (b) cerámica (Kerasep [®] , por Rhodia Orelis).	83
Figura 5.21 -	Módulo típico de membrana de OI de fibra fina hueca.	84
Figura 5.22 -	Representación de un módulo de fibra hueca.	85
Figura 5.23 -	Explicación ilustrada de la osmosis inversa (traducida y modificada).	93
Figura 5.24 -	Concepto de electrodiálisis	95
Figura 5.25 -	Diagramas de flujo para el proceso de fango activo por bioreactor de membrana: (a) con unidad de separación de biosólidos usando membrana interna y (b) con unidad de separación de biosólidos usando membrana externa.	96
Figura 5.26 -	Esquema típico de flujo de sistema de membrana	101
Figura 5.27 -	Sustancias potencialmente perjudiciales para las membranas	123
Figura 5.28 -	Concentración-polarización (traducida).	125
Figura 5.29 -	Ilustración esquemática del proceso de adhesión bacteriana.	128
Figura 5.30 -	Resumen esquemático de los principales efectos del bioensuciamiento.	130
Figura 5.31 -	Ilustración esquemática mostrando los puntos potenciales de intervención en el proceso de bioensuciamiento.	132
Figura 5.32 -	Procesos típicos de pretratamiento para OI y NF.	133
Figura 6.1 -	Estructura del poro (esquemática): a) Tipo cónica; b) Tipo cilíndrica; 1 – Molécula coloidal o polimérica; 2 – Moléculas grandes adsorbidas (por ejemplo: detergentes, colorantes, compuestos húmicos); 3 – Moléculas pequeñas adsorbidas (por ejemplo: solventes, yodo).	152
Figura 6.2 -	Representación de fuerzas en un sólido	155
Figura 6.3 -	Esquema de la definición de la adsorción de un constituyente orgánico por un carbón activo.	157
Figura 6.4 -	Isoterma no lineal para una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos.	159
Figura 6.5 -	Isotermas de adsorción de Langmuir (esquemático).	160
Figura 6.6 -	Isotermas de adsorción de Freundlich (esquemático).	162
Figura 6.7 -	Isoterma de adsorción típica del carbón activo.	164
Figura 6.8 -	Isotermas de Freundlich (esquemático).	165
Figura 6.9 -	Efecto de la temperatura en la adsorción.	166
Figura 6.10 -	Carbón como una ayuda en la floculación.	172
Figura 6.11 -	Opciones básicas para la localización del tratamiento con el GAC.	177
Figura 6.12 -	Curva de “break-through”.	180
Figura 6.13 -	Curva típica de ruptura para adsorción en carbón activo.	181
Figura 6.14 -	Curva de ruptura típica para carbón activo mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (MTZ) a flujo constante (traducida).	182
Figura 6.15 -	Movimiento de la zona de transferencia de masa.	183

Figura 6.16 -	Perfil “break-through” de los filtros de carbón activo.	184
Figura 6.17 -	EBCT proporcional para fenol.	185
Figura 6.18 -	Principios de la disposición en serie.	187
Figura 6.19 -	Principio de la disposición en paralelo.	187
Figura 6.20 -	Equipos usados para reactivación del GAC.	189
Figura 7.1 -	Esquema de una estación de tratamiento de agua en ciclo completo.	195
Figura 7.2 -	Tecnología de tratamiento completo (adaptado).	195
Figura 7.3 -	Coagulación de partículas coloidales.	196
Figura 7.4 -	Difusor en un resalto.	197
Figura 7.5 -	Interacción entre dos partículas coloidales semejantes.	198
Figura 7.6 -	Configuración esquemática de la doble capa eléctrica.	199
Figura 7.7 -	Configuración esquemática de polímeros adsorbidos en la superficie de partículas coloidales.	203
Figura 7.8 -	Posibilidad de interacciones repulsivas debido a polímeros adsorbidos en las superficies de las partículas coloidales.	203
Figura 7.9 -	Curvas de turbidez residual en función de la concentración molar de cuatro tipos de coagulantes. Ensayo de coagulación, floculación y sedimentación.	204
Figura 7.10 -	Resultados típicos de la titulación de una solución de nitrato de hierro con hidróxido de sodio.	205
Figura 7.11 -	Diagrama de coagulación del sulfato de aluminio y su relación con el potencial zeta.	206
Figura 7.12 -	Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 100 uH y turbidez = 27 – 30 uT).	209
Figura 7.13 -	Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 450 uH y turbidez = 27 – 30 uT).	209
Figura 7.14 -	Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 900 uH y turbidez = 27 – 30 uT).	210
Figura 7.15 -	Diagrama de coagulación del hierro a la temperatura de 25 °C.	211
Figura 7.16 -	Planta y corte de una canal Parshall.	215
Figura 7.17 -	Tipos de turbinas.	215
Figura 7.18 -	Floculadores mecánicos de movimiento giratorio con paletas a) paralelas al eje y b) perpendiculares al eje.	220
Figura 7.19 -	Floculador mecánico de eje vertical del tipo de paletas.	220
Figura 7.20 -	Fuerzas actuantes en una partícula sólida durante la sedimentación.	222
Figura 7.21 -	Fuerzas totales actuantes en una partícula granular en suspensión en un líquido en reposo.	222
Figura 7.22 -	Reactor de equipo para ensayo de floculación.	235
Figura 7.23 -	Columna de sedimentación con suspensión de partículas floculantes.	236
Figura 7.24 -	Resultados típicos obtenidos en los ensayos de sedimentación en columna o recipientes de equipo de floculación.	236
Figura 8.1 -	Forma geométrica de la estructura de la molécula de agua	245
Figura 8.2 -	Esquema indicando la polaridad del agua.	245
Figura 8.3 -	Ligaciones de hidrógeno entre moléculas; arreglo tetraédrico	

	de la estructura electrónica.	246
Figura 9.1 -	(a) Equipo <i>Simplicity</i> [®] UV, Cat. No. SIMSV0000, Lot. No. F7NN69392, Serial No. F7NN69392B, de <i>Millipore</i> S.A.S. 67120, <i>Molsheim</i> , France; y el equipo <i>Elix 5</i> , <i>Progard</i> [®] 2, Catalog No. PROG00002, Lot. No. F8NN85352, de <i>Millipore</i> , de donde se colectó el agua ultra-pura y (b) Botella de plástico de 200 litros donde se hizo el descarte de las muestras tratadas para posterior incineración.	269
Figura 9.2 -	Aparatos utilizados para la realización de las medidas de (a) pH y de (b) conductividad.	270
Figura 9.3 -	Aparatos utilizados para la realización de las medidas de (a) turbidez, (b) color y de (c) carbono orgánico total.	270
Figura 9.4 -	Esquema general de los tratamientos, a escala de laboratorio, utilizando el agua ultra-pura, previamente contaminada con estrona y nonilfenol.	271
Figura 9.5 -	Esquema de las etapas (1), (2) y (3) de los tratamientos del agua ultra-pura contaminada, a escala de laboratorio, donde PAC = tratamiento con carbón activo en polvo, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.	271
Figura 9.6 -	Esquema de las etapas (4) y (5) de los tratamientos del agua ultra-pura contaminada, a escala de laboratorio, donde NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración, GAC = tratamiento con el carbón activo en grano y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.	272
Figura 9.7 -	Esquema general de los tratamientos del agua del Rio <i>João Leite</i> , a escala de laboratorio, previamente contaminada con estrona y nonilfenol.	272
Figura 9.8 -	Esquema de las etapas (1), (2), (3) y (4) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde TC = tratamiento convencional, GAC = tratamiento con el carbón activo en grano, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.	273
Figura 9.9 -	Esquema de las etapas (5), (6) y (7) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde GAC = tratamiento con el carbón activo en grano, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.	273
Figura 9.10 -	Esquema de las etapas (8), (9) y (10) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde PAC = tratamiento con el carbón activo en polvo, TC = tratamiento convencional, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC =	

	análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.	274
Figura 9.11 -	Trechos distintos del Río <i>João Leite</i> , en el Estado de <i>Goiás</i> , Brasil.	275
Figura 9.12 -	Localización general de la sub-cuenca del Río <i>João Leite</i> .	275
Figura 9.13 -	Ciudades que forman parte de la cuenca del Río <i>João Leite</i> : <i>Ouro Verde de Goiás</i> , <i>Campo Limpo de Goiás</i> , <i>Anápolis</i> , <i>Nerópolis</i> , <i>Teresópolis</i> , <i>Goianápolis</i> y <i>Goiânia</i> .	276
Figura 9.14 -	Un pequeño trecho del Río <i>João Leite</i> pasando por <i>Goiânia</i> , <i>Goiás</i> (Brasil).	276
Figura 9.15 -	Trecho del Río <i>João Leite</i> pasando por región con mucha vegetación.	277
Figura 9.16 -	Estación de Tratamiento de Agua <i>Jaime Câmara</i> en <i>Goiânia</i> , <i>Goiás</i> (Brasil) (Google Earth, acedido en 08/12/2009).	278
Figura 9.17 -	Estructuras de las sustancias químicas de referencia, utilizadas en la validación del método analítico: (a) Estrona; (b) Nonilfenol y (c) Estrona-2,4,16,16-d4.	279
Figura 9.18 -	Fotografía esquemática del cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas del <i>Laboratorio Nacional Agropecuario – Goiás (LANAGRO-GO)</i> .	281
Figura 9.19 -	(a) Botella de vidrio para la toma de muestra del agua del Río <i>João Leite</i> para los tratamientos y (b) Botella de vidrio con el agua del Río <i>João Leite</i> después de la contaminación con estrona y con nonilfenol, envuelta en hoja de papel aluminio.	286
Figura 9.20 -	(a) Botellas de vidrio de color ámbar utilizadas para coleccionar las muestras de la botella de vidrio grande para el tratamiento específico y; (b) Botellas de vidrio de 20 ml, de color ámbar, utilizadas para almacenar las muestras hasta los análisis con HPLC/MS/MS.	286
Figura 9.21 -	Transporte de las botellas de vidrio con las muestras para los análisis con HPLC/MS/MS, bajo enfriamiento (el hielo seco está debajo de las botellas) y la tapa también es de espuma de poliestireno.	287
Figura 9.22 -	Fotografía de los carbones activos en polvo (PAC) y en grano (GAC), utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción, siendo ellos de origen: (a) y (c) animal (hueso de buey de la empresa <i>Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda</i>); (b) y (d) vegetal (almendra de <i>babaçu</i> de la empresa <i>Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda</i>); (e) y (f) mineral (Carbotrat AP) y (Carbotrat Premium) de la empresa <i>Carbonífera Criciúma S/A</i> .	291
Figura 9.23 -	Fotografía de las botellas de vidrio transparentes de 1000 ml, recubiertas con hoja de papel aluminio (para minimizar la entrada de la luz), realizando los ensayos para la determinación de las isotermas de adsorción con carbón activo en un jar test.	292
Figura 9.24 -	(a) Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, modelo AE 160 de la marca Metler y (b) Embudo de Buckner de vidrio de <i>Millipore</i> acoplado a un kitazato de vidrio y bomba para filtración a vacío Primatec, modelo 132B, tipo: 2 VC, n° serie:	

	2064/06, motor: ¼ CV, 1720 rpm, 0,18 KW.	292
Figura 9.25 -	Procedimiento para la construcción de las isothermas de adsorción de cada carbón en respecto a la estrona y al nonilfenol, utilizando el agua ultra-pura a 25°C, cambiando la dosis del carbón activo para un tiempo fijo de 2 horas.	293
Figura 9.26 -	Carbón activo en polvo, en la granulometría que vino, y el carbón en grano, machacado y pasado 95% en el tamiz n° 325 del patrón americano, preparados para los ensayos para la determinación de las isothermas de adsorción y para la determinación del tiempo de contacto.	294
Figura 9.27 -	(a) Carbón activo en grano (GAC) y en polvo (PAC) en proceso de lavado con el agua ultra-pura, separadamente; y (b) GAC y PAC en proceso de secado por 3 horas a 150°C.	295
Figura 9.28 -	Filtros de éster de celulosa de 0,45 µm con 47 mm de diámetro (<i>Millipore</i>) después de la filtración de la solución conteniendo NP y E1 con las dosis de carbón activo correspondientes a la marcación en las botellas que están próximas de cada filtro.	295
Figura 9.29 -	Cantidad de analitos adsorbidos por los carbones activos, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas, con varias dosis de carbones en agua ultra-pura, siendo medidas: (a) concentración de estrona (E1) en µg/L frente a la dosis del carbón activo en mg/L, para la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L; y (b) concentración de nonilfenol (NP) en µg/L frente a la dosis del carbón activo en mg/L, para la concentración inicial de NP igual a 75 µg/L.	296
Figura 9.30 -	Cantidad de analitos adsorbidos por los carbones activos, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas, con varias dosis de los carbones en agua ultra-pura, siendo medidas: (a) porcentaje de E1 frente a la dosis del carbón activo (mg/L), para la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L; y (b) porcentaje de NP frente a la dosis del carbón activo (mg/L), para la concentración inicial de NP igual a 75 µg/L.	297
Figura 9.31 -	Isothermas de adsorción, según Freundlich, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para la Estrona.	300
Figura 9.32 -	Isothermas de adsorción, según Freundlich, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para el nonilfenol.	301
Figura 9.33 -	Isothermas de adsorción, según Langmuir, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para la estrona.	301
Figura 9.34 -	Isothermas de adsorción, según Langmuir, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para el nonilfenol.	302
Figura 9.35 -	Isotherma de adsorción, según el modelo de Freundlich, para el	

	PAC-BON y el GAC-BON adsorbiendo el nonilfenol, en 500 ml de agua ultra-pura, a la temperatura de 25 °C, con los respectivos valores de “ q_{eo} ” para el “ C_o ” = 75 µg/L.	304
Figura 9.36 -	Isoterma de adsorción, según el modelo de Freundlich, para el PAC-BON y el GAC-BON adsorbiendo la estrona, en 500 ml de agua ultra-pura, a la temperatura de 25 °C, con los respectivos valores de “ q_{eo} ” para el “ C_o ” = 2,5 µg/L.	304
Figura 9.37 -	Procedimiento para la determinación del tiempo de contacto, manteniendo una dosis fija de carbón activo, determinada por las isotermas de adsorción, cambiando el tiempo de contacto.	305
Figura 9.38 -	Cuantidades de (a) E1 (en µg/L); (b) NP (en µg/L); (c) E1 (en %) y (d) NP (en %) eliminados por 30 mg/L del PAC-BON, en 500 ml de agua ultra-pura, a 25 °C de temperatura, considerando la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L y de nonilfenol igual a 75 µg/L.	306
Figura 9.39 -	Cuantidades de (a) E1 (en µg/L); (b) NP (en µg/L); (c) E1 (en %) y (d) NP (en %) eliminadas por 24 mg/L del GAC-BON, en 500 ml de agua ultra-pura, a 25 °C de temperatura, considerando la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L y de nonilfenol igual a 75 µg/L.	307
Figura 9.40 -	Botella de vidrio transparente de 3000 ml, cubierta con hoja de papel aluminio para el tratamiento del agua superficial con el PAC.	309
Figura 9.41 -	(a) Esquema de la columna de filtración en vidrio para el tratamiento del agua con el carbón en grano y (b) Fotografía de la columna de filtración en vidrio para el tratamiento del agua con el carbón activo en grano.	310
Figura 9.42 -	Agitador <i>jar test</i> con 6 sitios, marca Ética.	316
Figura 9.43 -	(a) Esquema del filtro de arena constituido de una columna de vidrio de 19 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud, relleno con 15 cm de arena; (b) Fotografía del filtro de arena.	316
Figura 9.44 -	Fotografía de la toma de muestras del agua superficial después del tratamiento convencional, con la ayuda de una pipeta de 100 ml.	317
Figura 9.45 -	Botellas de vidrio de color ámbar con capacidades de 20 ml, 100 ml, 200 ml y 500 ml para la toma de muestras de los experimentos para posteriores análisis.	317
Figura 9.46 -	(a) Fotografía de la celda de filtración con membrana, de la empresa <i>Millipore</i> , utilizada en el tratamiento del agua con membrana; y (b) celda de filtración con membrana acoplada al cilindro de nitrógeno 5.0 (ultra-puro), con el regulador de presión acoplado.	319
Figura 9.47 -	Membranas de (a) ultrafiltración de 100 KDa y (b) nanofiltración de 1 KDa, ambas de 76 mm de diámetro (<i>Millipore</i>).	320
Figura 9.48 -	Acondicionamiento de las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración en agua ultra-pura, 24 horas antes de los ensayos.	322
Figura 9.49 -	Toma de las muestras de agua tratada con membranas en	

	botellas de vidrio de color ámbar para los posteriores análisis.	322
Figura 9.50 -	(a) Aspecto de la membrana de UF antes de la filtración y (b) Después de la filtración del agua superficial del Río <i>João Leite</i> .	323
Figura 10.1 -	Espectro de masas y fragmentación de la Estrona.	328
Figura 10.2 -	Espectro de masas y fragmentación del Nonilfenol.	329
Figura 10.3 -	Espectro de masas y fragmentación de la Estrona-d4.	329
Figura 10.4 -	Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 01.	330
Figura 10.5 -	Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 02.	331
Figura 10.6 -	Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 03.	331
Figura 10.7 -	Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 01.	332
Figura 10.8 -	Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 02.	332
Figura 10.9 -	Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 03.	333
Figura 10.10 -	Respuesta de la inyección de blanco (agua ultra-pura): (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	334
Figura 10.11 -	Respuesta de la inyección del agua tratada por la membrana de ultrafiltración: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	335
Figura 10.12 -	Respuesta de la inyección del agua tratada por la membrana de nanofiltración: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	335
Figura 10.13 -	Respuesta de la inyección del agua tratada por el carbón activo en polvo: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	335
Figura 10.14 -	Respuesta de la inyección del agua tratada por el carbón activo en grano: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	335
Figura 10.15 -	Respuesta de la inyección del agua tratada por el tratamiento convencional: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	336
Figura 10.16 -	Respuesta de la inyección del agua para determinar el LIQ de la Estrona: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	336
Figura 10.17 -	Respuesta de la inyección del agua para determinar el LIQ del Nonilfenol: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	336
Figura 10.18 -	Respuesta de la inyección del agua para evaluar la Estrona-d4: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.	336
Figura 10.19 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar la E1, a 25 °C.	341
Figura 10.20 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar el NP, a 25 °C.	342
Figura 10.21 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar la E1, a 25 °C.	343
Figura 10.22 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el	

	GAC para eliminar el NP, a 25 °C.	343
Figura 10.23 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar la E1, a 25 °C.	344
Figura 10.24 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar el NP, a 25 °C.	344
Figura 10.25 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la NF para eliminar la E1, a 25 °C.	345
Figura 10.26 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la NF para eliminar el NP, a 25 °C.	345
Figura 10.27 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando (UF + NF) para eliminar la E1, a 25 °C.	346
Figura 10.28 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la (UF + NF) para eliminar el NP, a 25 °C.	347
Figura 10.29 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar la E1, a 25 °C.	348
Figura 10.30 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar el NP, a 25 °C.	348
Figura 10.31 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar la E1, a 25 °C.	349
Figura 10.32 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar el NP, a 25 °C.	350
Figura 10.33 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar la E1, a 25 °C.	350
Figura 10.34 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar el NP, a 25 °C.	351
Figura 10.35 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la (UF + NF) para eliminar la E1, a 25 °C.	352
Figura 10.36 -	Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la (UF + NF) para eliminar el NP, a 25 °C.	352
Figura 10.37 -	Eficiencia del tratamiento convencional (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	353
Figura 10.38 -	Eficiencia del tratamiento convencional (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	353

Figura 10.39 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + GAC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	354
Figura 10.40 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + GAC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	355
Figura 10.41 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	355
Figura 10.42 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25°C.	356
Figura 10.43 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	356
Figura 10.44 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	357
Figura 10.45 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + TC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	357
Figura 10.46 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + TC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	358
Figura 10.47 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	358
Figura 10.48 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	359
Figura 10.49 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.	359
Figura 10.50 -	Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.	360
Figura 10.51 -	Gráfica de la alcalinidad, en mg/L de CaCO ₃ , del agua obtenida antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	362
Figura 10.52 -	Gráfica de la turbidez, en uT (unidad de turbidez) y del color aparente, en uH (unidad Hazen = mg Pt-Co/L), del agua obtenidos antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	362
Figura 10.53 -	Gráfica del pH del agua obtenido antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	362
Figura 10.54 -	Gráfica del carbono orgánico total (COT), en ppm (partes por	

	millón), presente en el agua, obtenido antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	363
Figura 10.55 -	Gráfica de los sólidos totales disueltos (SDT), en mg/L, y de la conductividad del agua, en $\mu\text{S}/\text{cm}$, obtenidos antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	363
Figura 10.56 -	Gráfica del recuento de bacterias heterotróficas en el agua, en UFC/mL (unidad formadora de colonia por mililitro), obtenido después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.	364
Figura 10.57 -	Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua ultra-pura, a 25 °C, previamente contaminada con 2,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ de E1 y con 75 $\mu\text{g}/\text{L}$ de NP, utilizando PAC, GAC, UF, NF y (UF + NF).	365
Figura 10.58 -	Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar la estrona del agua ultra-pura, a 25 °C.	366
Figura 10.59 -	Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar el nonilfenol del agua ultra-pura, a 25 °C.	367
Figura 10.60 -	Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar la estrona.	373
Figura 10.61 -	Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar el nonilfenol.	374
Figura 10.62 -	Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con 2,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ de E1 y con 75 $\mu\text{g}/\text{L}$ de NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar los dos disruptores endocrinos.	374
Figura 10.63 -	Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar la estrona del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C.	376
Figura 10.64 -	Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar el nonilfenol del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , a 25 °C.	377
Figura A1 -	Curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona.	390
Figura A2 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona.	391
Figura A3 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando el PAC	394
Figura A4 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la UF.	395

Figura A5 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la NF.	396
Figura A6 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF).	397
Figura A7 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando el GAC.	398
Figura A8 -	Curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol.	399
Figura A9 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol.	400
Figura A10 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC.	403
Figura A11 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la UF.	404
Figura A12 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la NF.	405
Figura A13 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF).	406
Figura A14 -	Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC.	407
Figura A15 -	Curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).	408
Figura A16 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).	409
Figura A17 -	Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).	412
Figura A18 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el PAC (mes de julio/2009).	412
Figura A19 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el GAC (mes de julio/2009).	413
Figura A20 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (mes de julio/2009).	413
Figura A21 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + TC) (mes de julio/2009).	414
Figura A22 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + GAC) (mes de julio/2009).	414
Figura A23 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF) (mes de julio/2009).	415
Figura A24 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona	

	utilizando el (TC + UF) (mes de julio/2009).	415
Figura A25 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la UF (mes de julio/2009).	416
Figura A26 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de julio/2009).	416
Figura A27 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF) (mes de julio/2009).	417
Figura A28 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF + NF) (mes de julio/2009).	417
Figura A29 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (reinyectadas) (mes de julio/2009).	418
Figura A30 -	Curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).	419
Figura A31 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).	420
Figura A32 -	Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).	423
Figura A33 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el PAC (mes de septiembre/2009).	423
Figura A34 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el GAC (mes de septiembre/2009).	424
Figura A35 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (mes de septiembre/2009).	424
Figura A36 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + TC) (mes de septiembre/2009).	425
Figura A37 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + GAC) (mes de septiembre/2009).	425
Figura A38 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF) (mes de septiembre/2009).	426
Figura A39 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF) (mes de septiembre/2009).	426
Figura A40 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el UF (mes de septiembre/2009).	427

Figura A41 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).	427
Figura A42 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF) (mes de septiembre/2009).	428
Figura A43 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).	428
Figura A44 -	Curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).	429
Figura A45 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).	430
Figura A46 -	Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).	433
Figura A47 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC (mes de julio/2009).	433
Figura A48 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC (mes de julio/2009).	434
Figura A49 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (mes de julio/2009).	434
Figura A50 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + TC) (mes de julio/2009).	435
Figura A51 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + GAC) (mes de julio/2009).	435
Figura A52 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF) (mes de julio/2009).	436
Figura A53 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF) (mes de julio/2009).	436
Figura A54 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la UF (mes de julio/2009).	437
Figura A55 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de julio/2009).	437
Figura A56 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF) (mes de julio/2009).	438
Figura A57 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los	

	tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF + NF) (mes de julio/2009).	438
Figura A58 -	Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (reinyectadas) (mes de julio/2009).	439
Figura A59 -	Curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).	440
Figura A60 -	Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).	441
Figura A61 -	Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).	444
Figura A62 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC (mes de septiembre/2009).	444
Figura A63 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC (mes de septiembre/2009).	445
Figura A64 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (mes de septiembre/2009).	445
Figura A65 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + TC) (mes de septiembre/2009).	446
Figura A66 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + GAC) (mes de septiembre/2009).	446
Figura A67 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF) (mes de septiembre/2009).	447
Figura A68 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF) (mes de septiembre/2009).	447
Figura A69 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la UF (mes de septiembre/2009).	448
Figura A70 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).	448
Figura A71 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF) (mes de septiembre/2009).	449
Figura A72 -	Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).	449

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES

A	-	Inclinación de la recta de calibración = sensibilidad
A	-	Constante de permeabilidad de la membrana o caída de presión transmembrana
A	-	Área
A	-	Ausente
Å	-	Angstrom
ABES	-	<i>Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental</i>
ABNT	-	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ABS	-	Alquilbenceno sulfonato
AC	-	Acetato de celulosa
A _e	-	Área de un solo elemento
AM	-	Azul de metileno
amu	-	Unidad de masa atómica
ANVISA	-	<i>Agência Nacional de Vigilância Sanitária</i>
AP(n)EOs	-	Alquilfenoles polietoxilados
APA	-	Área de protección ambiental
APCI	-	Ionización química por presión atmosférica
APE	-	Alquilfenol etoxilado
APEC	-	Alquilfenol carboxílico
APEOs	-	Alquilfenoles polietoxilados
API	-	Ionización por presión atmosférica
APs	-	Alquilfenoles
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
atm	-	Atmósfera
AWWA	-	<i>American Water Works Association</i>
AWWA, ASCE	-	<i>American Water Works Association, American Society of Civil Engineers</i>
AWWARF	-	<i>American Water Works Association – Research Foundation</i>
b	-	Intersección con el eje, cuando x = 0
b	-	Constante relacionada con la energía de adsorción y aumenta cuando la fuerza de adsorción aumenta
BET	-	Brunauer, Emmet y Teller
BET-N ₂	-	Superficie específica de los poros determinada por la isoterma de adsorción de las moléculas de nitrógeno propuesta por Brunauer, Emmett y Teller
BHA	-	<i>Butylated hydroxyanisole</i> o Hydrozianisol butirato
BPA	-	Bisfenol A
Bq	-	Bequerel
BV	-	Volumen del lecho
C	-	Concentración
C ₁	-	Concentración media del efluente a la salida de la columna
cal	-	Caloría
CAS	-	El número registrado CAS es una identificación numérica única para compuestos químicos
Cat.	-	Catálogo
C _{bruta}	-	Concentración bruta

C_c	- Concentración de soluto en la corriente de concentrado
cc	- Centímetro cúbico
C_D	- Coeficiente de rozamiento
CD	- Conductividad eléctrica
CDER	- <i>Center for Drug Evaluation and Research</i>
C_e	- Concentración de equilibrio del soluto
CE	- Conductancia específica
CE	- Comunidad Europea
CEC	- <i>Commission of the European Communities</i>
CEE	- Comunidad Económica Europea
C_{eq}	- Concentración de equilibrio
CF	- Flujo cruzado
C_f	- Concentración de soluto en la corriente de alimentación
CF	- Factor de concentración
cfu/mL	- Unidad formadora de colonia por mililitro
C_i	- Curie
cm	- Centímetro
C_m	- Concentración media
cm^3	- Centímetro cúbico
CMA	- Concentración máxima admisible
C_o	- Concentración inicial
COD	- Carbono orgánico disuelto
COS	- Compuesto orgánico sintético
COSs	- Compuestos orgánicos sintéticos
COT	- Carbono orgánico total
COV	- Compuesto orgánico volátil
C_p	- Concentración del permeado
C_{pared}	- Concentración en la superficie de la membrana
cps	- Cuenta por segundo registrado en el fotopico
CQA	- Control de calidad alta
CQB	- Control de calidad baja
CQM	- Control de calidad media
C_R	- Concentración del retenido
C_s	- Concentración del soluto
CSIC	- Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CT	- Producto de la concentración de cloro y el tiempo de contacto
CUR	- Tasa de uso del carbón activo
CV	- Caballo vapor
CV	- Coeficiente de variación
CVM	- <i>Center for Veterinary Medicine</i>
d	- Diámetro
D	- Día
DAC	- Diacetato de celulosa
DAD	- Detector por arreglo de diodos
DBO_5	- Demanda bioquímica de oxígeno en el 5º día
DBP	- Subproducto de la desinfección
DC	- Corriente continua
DC	- Distrito de Columbia en los Estados Unidos
DCA	- Ácido dicloroacético

DCO	- Demanda química de oxígeno
DDE	- Diclorodifenildicloroetileno
DDT	- Diclorodifeniltricloroetano. Es el principal compuesto organoclorado de los insecticidas
DE	- Callejón sin salida
DE	- Disruptor endocrino
DES	- Dietilestilbestrol
DEs	- Disruptores endocrinos
Di	- Diámetro interno
DIA	- Diálisis
DNA	- Ácido desoxirribonucleico
DOX	- Halógenos orgánicos disueltos
DQO	- Demanda química de oxígeno
E1	- Estrona
E-14	- Potencia de diez elevada a menos catorce
E2	- 17 β -estradiol
E3	- Estriol
EBCT	- Tiempo de contacto en la columna
EC	- Comunidad Europea
ED	- Electrodiálisis
EDCs	- Compuestos disruptores endocrinos
EDR	- Electrodiálisis inversa
EE2	- Etinilestradiol
EO	- Unidad etoxi
EOs	- Unidades etoxi
EPA	- Agencia de Protección Ambiental
EPS	- Espuma de poliestireno expandido, conocido en Brasil como “ <i>isopor</i> ”
ER	- Error relativo
ESI	- <i>Electrospray</i>
ESI-NI	- Interfase electrospray operando en modo de ionización negativo
ETA	- Estación de tratamiento de agua
ETAP	- Estación de tratamiento de agua potable
ETAR	- Estación de tratamiento de agua residual
ETAs	- Estaciones de tratamiento de agua
EUA	- Estados Unidos de la América
f	- Fracción del área del poro abierta sobre la superficie de la membrana
f	- Factor de rechazo
f	- Coeficiente de atrito de Fanning
FCT	- Factor de corrección de temperatura
F _D	- Fuerza de deformación del líquido
F _E	- Fuerza de resistencia viscosa
FFH	- Fibra fina hueca
F _G	- Fuerza de gravedad
F _{H20}	- Flujo de agua
FI	- Fuerza iónica
FL	- Detector de fluorescencia
FP	- Factor de concentración-polarización
FSH	- Hormona foliculoestimulante

F _T	- Fuerza resistente total
ft	- Pie
g	- Aceleración o gradiente de la gravedad
g	- Gramo
G	- Gas
GAC	- Carbón activo granular
GAC-AP	- Carbón activo en grano de la <i>Carbonífera Criciúma</i>
GAC-BON	- Carbón activo en grano de la empresa <i>Bonechar</i>
GAC-PRE	- Carbón activo en grano de la <i>Carbonífera Criciúma</i>
GAC-RD	- Carbón activo en grano de la empresa <i>Rio Deserto</i>
gal	- Galón
GC	- Cromatografía de gases
GC/MS o GC-MS	- Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas
GC/MS/MS	- Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas tándem con la espectrometría de masas
GCB	- Cartucho de carbón negro grafitizado
G _{crítico}	- Gradiente de velocidad crítico
G _f	- Gradiente de velocidad de la floculación
G _m	- Gradiente de velocidad medio
G _{mr}	- Gradiente de velocidad de la mezcla rápida
h	- Hora
H	- Pierda de carga
H	- Altura
ha	- Hectárea
HAA ₅	- Suma de la concentración de cinco especies de ácidos haloacéticos
HPC	- Computación de alto rendimiento
HPLC	- Cromatografía líquida de alto rendimiento
HVLP	- Código de membranas filtrantes durapore de <i>Millipore</i>
I.C.	- Intervalo de confianza
i.d.	- Diámetro interno
IAM	- Índice de azul de metileno
IC	- Inclinación de la curva de calibración
ICH	- <i>International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use</i>
ICOM	- <i>International Congress on Membranes and Membrane Processes</i>
IDS	- Índice de densidad de sedimento o de sal
IEH	- <i>Institute of Environment and Health</i>
IEM	- Índice de ensuciamiento modificado
in ²	- Pulgada al cuadrado
INMETRO	- <i>Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial</i>
IPPC	- <i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>
I _s	- Intensidad de segregación
IS	- Patrón interno
ISBN	- <i>International Standard Book Number System for Books, Software, Mixed Media etc</i>
ISO	- <i>International Organization Standardization</i>
ISTAS	- Instituto Sindical de Trabajo Ambiente y Salud

IUPAC	- Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IWA	- <i>World Water Congress</i>
J	- Caudal de agua o flujo de permeado
J	- Perdida de carga unitaria
J ₂₀	- Caudal de permeado a una temperatura de referencia de 20°C
J _i	- Caudal de soluto
J _s	- Flujo de soluto
J _T	- Caudal de permeado a una temperatura T
K	- Kilo
K	- Constante característica determinada empíricamente y está relacionada a la capacidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente
K _A	- Coeficiente de agregación
K _B	- Coeficiente de rotura
KDa	- Kilodalton
Kg	- Kilogramo
k _i	- Coeficiente de transferencia de masa del soluto
KJ	- Kilojule
Km	- Kilómetro
KPa	- Kilopascal
k _w	- Coeficiente de transferencia de masa del solvente
KW	- Kilovatio
KWh	- Kilovatio hora
L	- Litro
L	- Líquido
L	- Se refiere a una distancia o a una longitud
LANAGRO	- <i>Laboratório Nacional Agropecuario</i>
lb	- Libra
L _{Bed}	- Profundidad del lecho de carbón
LC	- Cromatografía líquida
LC/ESI(NI)-MS/MS	- Cromatógrafo líquido de alto rendimiento acoplado al espectrómetro de masas tándem con el espectrómetro de masas utilizando la interfase electrospray en el modo de ionización negativo
LC/ESI-MS/MS	- Cromatógrafo líquido de alto desempeño acoplado al espectrómetro de masas tándem con el espectrómetro de masas utilizando la interfase electrospray
LC-MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas
LC-MS-MS	- Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tandem con la espectrometría de masas
LC-oa-TOF	- <i>Liquid chromatography orthogonal acceleration time-of-flight</i>
HPLC-Q-TOF-MS	- <i>High-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight</i>
L _F	- Longitud total o final
LH	- Hormona luteinizante
LIQ	- Límite inferior de cuantificación
LLE	- Extracción líquido – líquido
LMH	- Litro por metro cuadrado por hora
ln	- Logaritmo neperiano
LoD	- Límite de detección
log	- Logaritmo

\log_{10}	- Logaritmo en la base diez
$\log_{k_{ow}}$	- Coeficiente de partición octanol/agua
LoQ	- Límite de cuantificación
Lot.	- Lote
L_s	- Longitud saturada
LSI	- Índice de saturación de Langelier
LSQ	- Límite superior de cuantificación
LTH	- Hormona prolactina
m	- Masa
m	- Metro
M	- Molar
M	- Peso molecular del agua
M	- Peso del carbón
m/z	- Relación masa/carga
MBR	- Bioreactor de membrana
MBRs	- Bioreactores de membrana
MEA	- Masa específica aparente
MEG	- Masa específica de los granos
MF	- Microfiltración
mg	- Miligramo
mgd	- Millones de galones por día
MIB	- <i>Methylobacterium</i>
μ	- Viscosidad del agua
μg	- Microgramo
μL	- Microlitro
μm	- Micrómetro
μScm^{-1}	- Microsiemens por centímetro. Como el Mho es el inverso de Ohm, esta unidad puede ser escrita como $\mu\text{Mho}/\text{cm}$.
MIFC	- Mini-índice de factor de cegado
min	- Minuto
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
mmol	- Milimol
MON	- Materia orgánica natural
MPa	- Megapascal
MRM	- Seguimiento múltiplo de reacción
MS	- Espectrometría de masas
MS	- Ministerio de la Salud
MS/MS	- Espectrometría de masas tándem con la espectrometría de masas
mSv/año	- miliSievert por año
MTZ	- Zona de transferencia de masa
MWC	- Peso molecular de corte
n	- Nano
N	- Número de mediciones
N	- Constante característica determinada empíricamente, depende de las características de adsorción
N	- Normal
N	- Concentración de partículas primarias
N	- Número total de valores en la muestra

NBR	- Norma brasileña revisada
NCA	- Norma de calidad ambiental
N _e	- Número de elementos de cada recipiente de presión
NF	- Nanofiltración
ng	- Nanogramo
NI	- Modo de ionización negativo
NIST	- Instituto Nacional de Patrones y Tecnología
nm	- Nanómetro
NMP	- Número más probable
NMWL	- Peso molecular nominal límite (<i>nominal molecular weight limit</i>)
N _o	- Concentración inicial de partículas primarias al entrar en el floculador
Nº , nº , No.	- Número
NP	- Nonilfenol
NP(n)ECs	- Nonilfenoles carboxílicos
NP(n)EOs	- Nonilfenoles polietoxilados
NPE	- Nonilfenol etoxilado
NPEOs	- Nonilfenoles etoxilados
NPs	- Nonilfenoles
NTU	- Unidad nefelométrica de turbidez, en ingles
O&M; O y M	- Organización y método
oaTOF	- <i>Orthogonal-acceleration time – of – flight</i>
°C	- Grado Celsius
°F	- Grado Fahrenheit
OI	- Osmosis inversa
OMS	- Organización Mundial de la Salud
OP	- Octilfenol
OP(n)EOs	- Octilfenol polietoxilados
OPEOs	- Octilfenol polietoxilados
OPs	- Octilfenoles
OPs	- Octilfenoles
p	- Pico
P	- Presente
p.	- Página
Pa	- Pascal
PA	- Poliamida
P _a	- Presión atmosférica
PAC	- Carbón activado en polvo
PAC-BON	- Carbón activo en polvo de la empresa “ <i>Bonechar</i> ”
PAC-RD	- Carbón activo en polvo de la empresa “ <i>Rio Deserto</i> ”
(PAC+TC)	- Tratamiento con el carbón activo en polvo seguido por el tratamiento convencional
(PAC+UF)	- Tratamiento con el carbón activo en polvo seguido por la membrana de ultrafiltración
(PAC+UF+NF)	- Tratamiento con el carbón activo en polvo seguido por las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración
PAHs	- Compuestos hidrocarbónicos polinucleares
PAN	- Poliacrilonitrilo
PAP	- Permeabilidad del agua pura

PC	- Policarbonato
PCB	- Compuesto químico persistente
PCBs	- Bifenilos policlorados
PCI	- Celulosa inorgánica polimérica
PDMS	- Polidimetilsiloxano
PE	- Polietileno
P_{entrada}	- Presión a la entrada del módulo
PES	- Polietersulfonas
PFC	- Perfluorocarbono
PG	- Permeado gaseoso
pg	- Picogramo
pH	- Medida del grado de acidez del agua o medición de la concentración de protones (iones de hidrógeno) del agua.
PI	- Modo de ionización positivo
PIZ	- Punto isoelectrico
pKa	- Constante de disociación ácida
PLC	- Controlador lógico programable
PM; Pm	- Peso molecular
PMC	- Peso molecular de corte
POPs	- Contaminantes orgánicos persistentes
PP	- Isopolipropileno
P_p	- Presión del permeado
pp'-DDE	- Metabolito del pesticida organoclorado DDT
ppb	- Parte por billón
ppm	- Parte por millón
P_{salida}	- Presión a la salida
PSf	- Polisulfonas
psi	- Unidad de presión en el sistema inglés/americano
PTFE	- Politetrafluoretileno
PTM o P_{tm}	- Presión transmembrana
PV	- Pervaporación
PVC	- Cloruro de polivinilo
PVDF	- Polifluoruro de vinilideno
PZ	- Potencial zeta
Q	- Caudal o tasa de flujo
Q	- Cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente
Q/A	- Tasa de flujo superficial
Q_c	- Caudal de la corriente de concentrado o tasa de flujo del concentrado
$q_{e0}; (q_e)_0; q_e$	- Capacidad de adsorción en relación a la concentración inicial
$(q_e)_{C_0}$	- Cantidad de constituyente adsorbido por unidad de peso de carbón cuando el carbón está en equilibrio con la concentración inicial del constituyente
Q_f	- Caudal de la corriente de alimentación o tasa de flujo de alimentación
$q_{\text{máx}} = q_m$	- Cantidad de compuestos orgánicos por unidad de masa de carbón, formando una monocapa completa en la superficie y representa el máximo valor de "q _e " que puede ser encontrado cuando "C" es aumentado
Q_p	- Caudal de la corriente de permeado o tasa de flujo producto o permeado

Q_{p-e}	- Tasa de flujo permeado producido por un único elemento
Q_{p-v}	- Tasa de flujo permeado producido por un recipiente de presión
Q_R	- Flujo retenido
R	- Recuperación
R	- Reproducibilidad
R	- Rechazo
R^2 o r^2	- Coeficiente de correlación lineal
$R_{aparente}$	- Rechazo aparente
R_{local}	- Rechazo local
R_m	- Resistencia hidráulica de la membrana
R_{masa}	- Rechazo basado en la fracción de masa
RO	- Osmosis inversa
RP	- Fase reversa
rpm	- Rotación por minuto
r_{poro}	- Radio efectivo del poro
RSD	- Desvío patrón relativo
s	- Segundo
s	- Constante empírica relativa a membrana
S	- Desviación normal
S	- Área efectiva de la membrana
S	- Sur
\int	- Integral
S/A	- Sociedad anónima
S/R	- Razón señal/ruido
SANEAGO	- <i>Saneamento em Goiás S/A</i>
SD	- Desvío patrón
SDR_R	- Desvío patrón relativo a la reproductibilidad
SDR_r	- Desvío patrón relativo a la repetitividad
SDWA	- " <i>Safe Drinking Water Act</i> "
SHMP	- Hexametafosfato
SI	- Sistema internacional de unidades
SIM	- Modo de seguimiento del ion seleccionado
SOCs	- Compuestos orgánicos sintéticos
SPE	- Extracción en la fase sólida
SPE	- Síntesis de biopolímeros
SPME	- Micro-extracción en la fase sólida
SPP	- Precursores de los subproductos
SRD_r	- Patrón relativo a la reproductibilidad
SRM	- Modo de seguimiento de la reacción seleccionada
SSPE	- Extracción en fase sólida secuencial
st	- Estado estable o estequiométrico del equilibrio de adsorción
STD; TDS	- Sólidos totales disueltos
STP	- Planta de Tratamiento del Agua Residual
t	- Tiempo
T	- Temperatura
T	- Tiempo de floculación
TC	- Tratamiento convencional
(TC+GAC)	- Tratamiento convencional seguido por el tratamiento con el carbón activo en grano

(TC+UF)	- Tratamiento convencional seguido por la membrana de ultrafiltración
(TC+UF+NF)	- Tratamiento convencional seguido por las membranas de ultrafiltración y nanofiltración
TCA	- Ácido tricloroacético
T _d	- Tiempo de floculación
t _f	- Tiempo para colectar una segunda muestra en un filtro usado anteriormente
TFC	- Composite de film fino
TFC	- Poliamida
THF	- Tetrahidrofurano
THM	- Trihalometano
t _i	- Tiempo inicial
T _{mf}	- Tiempo medio de floculación
T _{mr}	- Tiempo de mezcla rápida
t _{n-1}	- Valor crítico de la distribución de Student con “n-1” grados de libertad
t _t	- Tiempo “t”
TU	- Tasa de uso del carbón
TV	- Tasa volumétrica
U.S.	- Patrón americano
UF	- Ultrafiltración
(UF + NF)	- Tratamiento con la membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración
UFC	- Unidad formadora de colonia
uH	- Unidad Hazen
USEPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i>
UT	- Unidad de turbidez
UV	- Ultra-violeta
UV-VIS	- Detector espectrofotométrico de absorción ultravioleta visible
V	- Voltio
V	- Volumen
V	- Velocidad
V	- Coeficiente de variación o variancia absoluta
V/m	- Volumen específico. Representa el volumen del líquido que se puede tratar con una cantidad dada de carbón
V _B	- Volumen en la ruptura
V _{CS}	- Velocidad crítica de sedimentación
V _E	- Volumen en el equilibrio
VMP	- Valor máximo permitido
V _o	- Velocidad longitudinal
VOC	- Compuesto orgánico volátil
Vol.	- Volumen
W	- Oeste
Wh	- Vatios hora
WQC	- Criterio de Calidad del Agua
X	- Cantidad de analito adsorbido
\bar{x}	- Media aritmética de las mediciones
X/M	- Cantidad de analito adsorbido por unidad de peso de carbón
x _a	- Valor sospecho

x_i	- Valor individual de una medición
X_{lab}	- Valor obtenido experimentalmente o media aritmética de los valores obtenidos
$X^\circ Y'$	- X grados e Y minutos
X_v	- Valor aceptado como verdadero (valor certificado)
Y	- Respuesta medida
Y	- Recuperación
α	- Fracción de vacío
γ	- Constante relativa al compuesto orgánico específico
γ	- Peso específico
ΔC	- Gradiente de concentración
δ_m	- Espesor efectivo de la membrana
ΔP	- Presión diferencial o gradiente de presión
$\Delta \pi$	- Presión osmótica diferencial
$\Delta \Pi$	- Variación de la presión osmótica a través de la membrana
Θ	- Factor de tortuosidad del poro
Π	- Presión osmótica
π_F	- Presión osmótica en la alimentación
π_P	- Presión osmótica en el producto
ρ	- Densidad
ρ_c	- Masa específica aparente del GAC
ρ_{GAC}	- Densidad aparente del GAC
σ_k	- Constante empírica
\rightleftharpoons	- Reacción reversible
”	- Pulgadas
$\sum i$	- Suma de las molaridades de todos los constituyentes iónicos y no iónicos en solución
$1/n$	- Es una función de la fuerza de adsorción

LISTA DE TABLAS

	<i>Página</i>
Tabla 2.1 - Relación existente entre las glándulas endocrinas, las hormonas y las funciones o efectos fisiológicos causados por ellas	9
Tabla 2.2 - Concentraciones de los alquilfenoles etoxilados y sus metabolitos encontradas en el medio ambiente y en muestras de aguas residuales	21
Tabla 2.3 - Tasa del potencial estrogénico de los disruptores endocrinos comparados con el estradiol.	27
Tabla 3.1 - Ventajas y desventajas de algunos métodos para la detección de disruptores endocrinos en el medio acuático.	34
Tabla 3.2 - Recuperación (R), desvío-patrón relativo (RSD) y límite de detección (LoD) de la estrona (E1) y del nonilfenol (NP) en cada ejemplo de matriz.	48
Tabla 3.3 - Parámetros de calidad analítica correspondiendo a los análisis de la estrona, con el biosensor y con LC/MS, comprendiendo: coeficiente de correlación lineal (r^2), rango de trabajo, límite de detección (LoD), exactitud, desvío patrón relativo (RSD) y niveles de estrona detectados en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Sant Joan Despí.	50
Tabla 5.1 - Naturaleza química de los materiales para fabricación de membranas, sus características y aplicaciones.	64
Tabla 5.2 - Operaciones básicas de membrana técnicamente relevantes en el tratamiento de agua.	69
Tabla 5.3 - Presiones de alimentación típicas para procesos de membrana dirigidos a presión.	71
Tabla 5.4 - Estructuras moleculares de los materiales de fabricación de las membranas.	72
Tabla 5.5 - Configuraciones de membrana.	77
Tabla 5.6 - Ventajas y desventajas de las configuraciones de las membranas de UF.	86
Tabla 5.7 - Aplicaciones típicas para los procesos de membrana	87
Tabla 5.8 - Presiones de alimentación típicas para procesos de membrana a presión.	88
Tabla 5.9 - Impacto de diversos pretratamientos a la NF/OI sobre los índices de ensuciamiento y densidades de partículas.	89
Tabla 5.10 - Comparación entre los procesos de separación por membrana y el intercambio iónico	97
Tabla 5.11 - Rendimiento típico de los procesos de filtración por membrana (calidad de los permeados).	98
Tabla 5.12 - Terminología de membranas	99
Tabla 5.13 - Equipos generalmente presentes en las áreas de proceso y áreas típicas del proceso que normalmente son incorporadas en los diseños de construcción.	100
Tabla 5.14 - Análisis recomendadas para el agua de alimentación para sistemas de membrana dirigidos por presión.	101

Tabla 5.15 -	Valores aproximados de resistencia de membrana y presiones transmembrana (PTM), para procesos de membrana impulsados por presión.	108
Tabla 5.16 -	Presión de alimentación y recuperación típicas para sistemas de membrana de OI y NF.	111
Tabla 5.17 -	Ratios de recuperación típica (en porcentaje) para cada elemento modular en procesos de membrana impulsados a presión.	111
Tabla 5.18 -	Frecuencia típica de colección de datos en las plantas de OI/NF.	120
Tabla 5.19 -	Principales causas en el proceso de bioensuciamiento de membrana.	129
Tabla 5.20 -	Principales efectos adversos del bioensuciamiento de membranas de OI.	131
Tabla 5.21 -	Suciedades comunes y sus pretratamientos en osmosis inversa.	136
Tabla 5.22 -	Proceso a baja presión (referencia), STD = 400 mg/L, capacidad de Planta (mgd), recuperación al 85 por 100.	144
Tabla 6.1 -	Constantes isotérmicas para los disruptores endocrinos seleccionados.	164
Tabla 6.2 -	Sitios de aplicación de la suspensión del PAC.	173
Tabla 6.3 -	Especificaciones típicas para el GAC.	176
Tabla 6.4 -	Guía para los filtros de carbón activo.	178
Tabla 6.5 -	Valores de diseño típicos para contactores de GAC.	179
Tabla 7.1 -	Criterios básicos para el dimensionamiento de decantadores convencionales de flujo horizontal.	226
Tabla 7.2 -	Materiales utilizados como medios filtrantes	229
Tabla 7.3 -	CT (producto de la concentración de cloro (mg/L) y el tiempo de contacto (min)) de desinfección para inactivación del 99 por 100 de los agentes patógenos.	231
Tabla 7.4 -	Principales productos químicos usados en tratamientos de aguas de abastecimiento.	231
Tabla 8.1 -	Impurezas más comunes halladas en el agua, como se encuentran y sus principales efectos para el agua.	243
Tabla 8.2 -	Enfermedades de transmisión hídrica más comunes, con sus respectivos agentes causantes.	244
Tabla 8.3 -	Tamaños relativos de varias formas de microorganismos.	244
Tabla 8.4 -	Límites microbiológicos de potabilidad del agua para consumo humano.	260
Tabla 8.5 -	Límites de turbidez para agua post-filtración o pre-desinfección.	260
Tabla 8.6 -	Recomendaciones de la OMS/2006, de la Directiva 98/83/CE, de la Portaria MS nº 518/2004 de Brasil y del Real Decreto 140/2003 español, relativas a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.	261
Tabla 8.7 -	Valores de referencia de la OMS/2006 y de la Directiva 2008/105/CE, correspondientes a sustancias químicas, cuya	

	presencia en el agua de consumo humano puede afectar a la salud; y sustancias peligrosas prioritarias en el ámbito de la Política de las Aguas (Anexo X de la Directiva 2008/105/CE).	263
Tabla 8.8 -	Criterio de Calidad del Agua (WQC) para el nonilfenol en agua dulce y agua salada, considerando efectos agudos y crónicos.	266
Tabla 9.1 -	Manera de preparar las soluciones con estrona.	280
Tabla 9.2 -	Manera de preparar las soluciones con nonilfenol.	280
Tabla 9.3 -	Concentraciones nominales de la estrona y del nonilfenol para la construcción de la curva de calibración y para los controles de calidad.	282
Tabla 9.4 -	Muestras analizadas para fines de comprobación de la especificidad del método analítico.	283
Tabla 9.5 -	Especificaciones y propiedades de los carbones en polvo (PAC) utilizados para la determinación de las isotermas de adsorción.	290
Tabla 9.6 -	Especificaciones y propiedades de los carbones en grano (GAC) utilizados para la determinación de las isotermas de adsorción.	291
Tabla 9.7 -	Valores obtenidos experimentalmente, utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción de la estrona por los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-RD y GAC-BON, de acuerdo con la Norma D-98 de la ASTM (2003).	299
Tabla 9.8 -	Valores obtenidos experimentalmente, utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción del nonilfenol por los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-RD y GAC-BON, de acuerdo con la Norma D-98 de la ASTM (2003).	299
Tabla 9.9 -	Parámetros encontrados experimentalmente, por las isotermas de Freundlich y de Langmuir, para la estrona.	302
Tabla 9.10 -	Parámetros encontrados experimentalmente, por las isotermas de Freundlich y de Langmuir, para el nonilfenol.	302
Tabla 9.11 -	Valores obtenidos experimentalmente para el carbón activo en grano (GAC-BON), de la empresa <i>Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.</i> , considerando la adsorción del nonilfenol y de la estrona en agua ultra-pura a 25 °C.	312
Tabla 9.12 -	Valores de la TV (tasa volumétrica) y de la TU (tasa de uso del carbón), obtenidos utilizando las ecuaciones [9.5] y [9.6] y los valores expuestos en la Tabla 9.11, obtenidos experimentalmente.	312
Tabla 9.13 -	Relación entre la altura de la capa de carbón activo en grano con el EBCT, para una tasa de flujo fija y el volumen de agua tratada.	314
Tabla 10.1 -	Valores de “G” críticos con 95% de confianza	326
Tabla 10.2 -	Valor de “t” para el intervalo de confianza (I.C.) del valor crítico t para “P” valores de número de grados de libertad.	327
Tabla 10.3 -	Iones formados por la retirada de un protón y los respectivos iones detectados para cada analito después de la disociación debido a la colisión de cada molécula desprotonada.	328

Tabla 10.4 -	Intervalo de cuantificación de la estrona y del nonilfenol por el método analítico validado.	330
Tabla 10.5 -	Resultados de las curvas de calibración de la estrona.	333
Tabla 10.6 -	Resultados de las curvas de calibración del nonilfenol.	333
Tabla 10.7 -	Ecuaciones de las curvas de calibración para la estrona y para el nonilfenol, con sus respectivos coeficientes de correlación lineal.	334
Tabla 10.8 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 1 de la estrona.	337
Tabla 10.9 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 2 de la estrona.	337
Tabla 10.10 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 3 de la estrona.	337
Tabla 10.11 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 1 del nonilfenol.	338
Tabla 10.12 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 2 del nonilfenol.	338
Tabla 10.13 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 3 del nonilfenol.	338
Tabla 10.14 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-serie (series diferentes) para la estrona.	338
Tabla 10.15 -	Valores obtenidos en el proceso de validación inter-serie (series diferentes) para el nonilfenol.	339
Tabla 10.16 -	Límites de detección (LoD) y de cuantificación (LoQ) de la estrona y del nonilfenol utilizándose el método analítico.	339
Tabla 10.17 -	Eliminaciones, en porcentaje, obtenidas utilizando el agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando las membranas de UF, de NF y de (UF + NF).	347
Tabla 10.18 -	Eliminaciones de los contaminantes E1 y NP, en porcentaje, obtenidas utilizando el agua superficial del Río <i>João Leite</i> , utilizando las membranas de UF y de (UF + NF).	352
Tabla 10.19 -	Parámetros físicos y químicos de calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , en cada etapa de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.	361
Tabla 10.20 -	Parámetros microbiológicos de la calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , utilizando una sola tecnología de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.	361
Tabla 10.21 -	Parámetros microbiológicos de la calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río <i>João Leite</i> , utilizando tecnologías combinadas de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.	361
Tabla 10.22 -	Eficiencia de los diferentes tipos de tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, realizados a escala de laboratorio, a 25 °C, con objeto de eliminar la E1 y el NP.	365
Tabla 10.23 -	Secuencia de la eficiencia de los tratamientos realizados para eliminar E1 y NP del agua ultra-pura, a 25 °C.	366

Tabla 10.24 -	Eficiencia de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, para eliminar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), utilizando una única tecnología de tratamiento.	372
Tabla 10.25 -	Eficiencia de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, para eliminar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), utilizando tecnologías de tratamiento combinadas.	372
Tabla 10.26 -	Secuencia de la eficiencia de los tratamientos realizados para eliminar E1 y NP del agua superficial, a 25 °C.	375
Tabla A1 -	Tabla de las mediciones de estrona en agua ultra-pura obtenidas por HPLC/MS/MS.	392
Tabla A2 -	Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua ultra-pura obtenidas por HPLC/MS/MS.	401
Tabla A3 -	Tabla de las mediciones de estrona en agua superficial (I etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.	410
Tabla A4 -	Tabla de las mediciones de estrona en agua superficial (II etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.	421
Tabla A5 -	Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua superficial (I etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.	431
Tabla A6 -	Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua superficial (II etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.	442

1.0 – INTRODUCCIÓN

Muchas de las actividades humanas contribuyen al deterioro del medio ambiente debido a la gran variedad de residuos químicos vertidos. Algunas de estas sustancias químicas son bastante persistentes y causan serios efectos en los animales y en la salud humana en un largo período de tiempo, incluso cuando ellas están presentes en concentraciones muy bajas (Kuramitz et al, 2002), como ocurre con los disruptores endocrinos.

Conforme a la definición de la Comisión de las Comunidades Europeas, un disruptor endocrino es una sustancia exógena o una mezcla que altera la(s) función(es) del sistema endocrino¹ y consecuentemente causa efectos adversos a la salud en un individuo o en su descendencia o en parte de su población (CEC, 1999). Como efectos adversos a la salud, los estudios médicos han demostrado en los últimos años un deterioro en la capacidad reproductiva humana en los países más industrializados, sugiriendo una caída importante en el recuento del espermatozoides en diferentes países como Dinamarca, Francia, Bélgica, Gran-Bretaña, Holanda y Canadá; un aumento en la incidencia de alteraciones en el desarrollo de los órganos genitales, enfermedades como el descenso testicular, una mayor frecuencia en la aparición de la criptorquidia² y de las hipospadias³; la aparición de la menstruación en edades cada vez más precoces (menarquia precoz); mayor frecuencia de la endometriosis; y el cáncer en los órganos que dependen de las hormonas, como es el caso de la mama, de la próstata, del testículo y del ovario, siendo este tipo de cáncer una de las principales causas de mortandad en el mundo occidental (Aranda, 2004).

A pesar de no ser posible enumerar todas las sustancias químicas que actúan como disruptores endocrinos, debido a la gran cantidad de recientes publicaciones, ellos pueden clasificarse en tres grupos: los productos químicos industriales, las hormonas naturales y los pesticidas, conforme Warhurst (2004).

El aumento de las sustancias químicas disruptoras endocrinas (EDCs) en los ríos ha llamado fuertemente la atención de la comunidad científica. Mientras la evidencia científica asociada con la salud humana está restringida debido a los efectos a largo plazo, los impactos de los EDCs en truchas para concentraciones comunes encontradas en los efluentes de aguas residuales urbanas han sido confirmados por estudios *in vitro* e *in vivo*. Los impactos de estrógenos esteroides como la estrona, el estradiol (hormonas naturales) y el etinil estradiol (una hormona sintética) son frecuentemente más serios que otros EDCs sintéticos porque ellos poseen mucho mayor potencial disruptor endocrino, a pesar de sus bajas concentraciones (Nghiem et al., 2002).

¹ El sistema endocrino también conocido como sistema hormonal está presente en todos los mamíferos, pájaros, peces y en muchos otros tipos de organismos vivos. Él está constituido por glándulas localizadas por el cuerpo; por las hormonas que son producidas por las glándulas y por receptores en varios órganos y tejidos que reconocen y responden a las hormonas (EPA, 2004).

² Entendemos por **Criptorquidia** la ausencia de uno o ambos testículos en las bolsas escrotales (García, 2002).

³ El **hipospadias** es una malformación congénita que afecta entre 2 y 8 varones de cada mil recién nacidos. Consiste en la ausencia de un segmento de la uretra distal de longitud variable de manera que el meato uretral del niño puede situarse en cualquier punto entre las proximidades del ano y el vértice del glande que es su lugar teórico. Esta ausencia de uretra puede determinar la presencia de un tejido fibroso denominado "chorda" que incurva el pene (García, 2001).

Conforme Schäfer and Waite (2002), los estrógenos naturales y sintéticos, excretados por el hombre y por la mujer a través de la orina y de los excrementos, y cuyos niveles aumentan durante la gestación y los tratamientos de reposición hormonal, son compuestos que están presentes en muchas aguas y efluentes domésticos, presentan alta persistencia en el ambiente y alto potencial como disruptor endocrino. Dentro de las hormonas naturales que se encuadran en esta gran preocupación está la estrona (E1), que es uno de los compuestos objeto de esta tesis de doctorado. De acuerdo con estos investigadores, se puede esperar la presencia de estas hormonas en todas las aguas residuales municipales, pudiendo, consecuentemente, aparecer en las aguas superficiales que serán captadas para el consumo humano, presentando así una relevancia global el estudio de este disruptor endocrino específico.

Además de las sustancias disruptoras endocrinas naturales, como es el caso de la estrona, se conoce que el p-nonilfenol, un compuesto sintético, posee actividad estrogénica y actúa como disruptor endocrino. El p-nonilfenol y sus metabolitos son considerados bio-refractarios y tóxicos para los organismos acuáticos. A pesar de eso, el p-nonilfenol es ampliamente usado como materia bruta para la fabricación de detergentes, anti-oxidantes de plástico, pesticidas y como un agente suplementario y estabilizador del cloruro de polivinilo (PVC) (Kuramitz et al, 2002). Los alquilfenoles polietoxilados (APEOs) son también ampliamente usados en la industria, principalmente en las plantas textiles, en las plantas de pulpas y papeles, en las industrias petroquímicas y productos de piel y por fabricantes de detergentes domésticos e industriales (Lee et al, 1998 – citado por Houde et al., 2002).

Se estima que la producción mundial de alquilfenoles polietoxilados (APEOs) es de 300.000 toneladas por año y que aproximadamente 7.000 toneladas son usadas anualmente en el Canadá. De toda la producción de APEOs, aproximadamente el 80% son nonilfenoles polietoxilados (NPEOs), mientras el restante 20% es esencialmente octilfenol polietoxilados (OPEOs) (Houde et al., 2002).

Conforme EPA (1996), los tensioactivos no iónicos (como por ejemplo el alquilfenol etoxilado) usados en industrias textiles pueden ser altamente tóxicos para la vida acuática a niveles tan bajos como 0,1 a 1,0 ppm. Los tensioactivos en los efluentes textiles han sido encontrados en concentraciones que oscilan desde 50 a 200 ppm. Los alquilfenoles (principalmente los octil y los nonilfenoles) actúan en la reproducción de las especies acuáticas por la interrupción del sistema endocrino (IPPC, 2003). La preocupación surge principalmente por la posible entrada del alquilfenol etoxilado en el hombre por la ingestión del agua potable o de pescado contaminado. Análisis de agua potable en Nueva Jersey, EUA, mostraron la presencia de diez nonilfenoles etoxilados y un octilfenol etoxilado en concentraciones variando desde 15 a 29 ng/L (Clarck et al., 1992; citado por IEH, 1995).

Ahel et al. (1994b), citado por IEH (1995), examinó la distribución del nonilfenol polietoxilado y de sus metabolitos en aguas de ríos que recibieron vertidos de efluente secundario de plantas de tratamiento de aguas residuales. Los compuestos encontrados en mayor abundancia fueron los ácidos nonilfenoxicarboxílicos, seguidos por los nonilfenoles etoxilados lipofílicos. Además, se pudo concluir que este grupo de compuestos fue uno de los contaminantes orgánicos más abundantes encontrados en estos ríos, siendo ésta una

razón muy importante para la elección del nonilfenol como objeto de investigación del presente proyecto de tesis.

Debido a la actividad estrogénica, tanto los detergentes como los esteroides han sido incluidos en las diversas listas preliminares de los compuestos disruptores endocrinos, y los nonilfenoles (NPs), los octilfenoles (OPs) y los productos de degradación de los tensioactivos ampliamente usados: alquilfenoles etoxilados (APEOs) han sido, de facto, listados como sustancias peligrosas prioritarias en el campo de la política del agua por la Estructura Directiva del Agua de la Comunidad Europea 2000/60/EC y por la decisión final de la Unión Europea nº 2455/2001/EC (López de Alda et al., 2003).

La Comisión Europea adoptó recientemente un informe sobre el funcionamiento de cuatro normativas (Directiva 67/548/CEE, Directiva 88/379/CEE, Reglamento (CEE) nº 793/93 y Directiva 76/769/CEE) relacionadas con la política comunitaria con respecto a sustancias químicas. Uno de los problemas marcados en el citado informe es la necesidad de garantizar que estas normativas se ajusten a nuevos avances científicos como la posible amenaza de los perturbadores endocrinos (CCE, 1999).

Waissmann (2002) relata algunas medidas tomadas por el gobierno brasileño orientadas a los disruptores endocrinos, como la constitución de un laboratorio de referencia para los análisis de contaminantes orgánicos persistentes (POPs), la interrupción del uso de varios POPs en el Brasil y el inicio de la revisión de las exigencias para el registro de agrotóxicos por la *Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)*.

El comité Europeo (CEC, 1999) concluyó que, respecto a los efectos de los disruptores endocrinos sobre la fauna, existen pruebas contundentes, obtenidas a partir de estudios de laboratorio, que muestran el potencial de varias sustancias químicas presentes en el medio ambiente a niveles de exposiciones posibles desde el punto de vista ambiental y a pesar de que la mayoría de los efectos observados afectaban zonas gravemente contaminadas, existen posibilidades de que el problema pueda ocurrir a escala mundial. Considerando el ser humano, las vías posibles de exposición a los disruptores endocrinos pueden ser el ambiente de trabajo o a través de productos de consumo como alimentos, ciertos plásticos, pinturas, detergentes y cosméticos, o indirectamente a través del medio-ambiente (aire, agua y suelo).

En la perspectiva contemplada hasta aquí ya se vislumbra la enorme importancia de los sistemas acuáticos, ya que son el principal vehículo de dispersión ambiental de los disruptores endocrinos, pudiendo influenciar seriamente la cadena alimentaria (Nogueira, 1999). Por tanto, hacen falta las investigaciones de tecnologías existentes y el desarrollo de nuevas tecnologías para la eliminación de los disruptores endocrinos del agua para una mayor calidad ambiental y, consecuentemente, de vida.

Numerosos procesos de tratamiento mediante procedimientos químicos, bioquímicos, fotoquímicos o electroquímicos han sido desarrollados con el fin de degradar el fenol y los clorofenoles, pero existen pocas informaciones sobre el tratamiento de aguas residuales y superficiales que contienen p-nonilfenol (Kuramitz et al, 2002). Así, considerando el crecimiento de la población, los mayores consumos de estas sustancias por las industrias y la mayor necesidad de cuidar del medio ambiente y de la salud humana, aumenta aún más la importancia del p-nonilfenol, objeto de este trabajo de investigación.

En cuanto a la capacidad para eliminar los esteroides estrógenos y otros disruptores endocrinos (EDCs) de los afluentes a las plantas de tratamiento de aguas residuales, la mayor preocupación es la calidad del agua vertida a los ríos. Los procesos convencionales de tratamiento del agua residual eliminan generalmente el 50% del total de estrógenos presentes en las aguas residuales. El valor medio encontrado para la tasa de eliminación fue del 53,5% para estrógenos naturales y del 40% para el estrógeno sintético EE2 (Cargouët et al., 2004).

Como la cuestión de la contaminación del agua por los disruptores endocrinos es un problema emergente, y muy grave por la perturbación que provoca en el sistema hormonal humano, el subtítulo 2.1 de este trabajo explica sucintamente el sistema endocrino o sistema hormonal, con sus glándulas y hormonas, mientras el subtítulo 2.2 expone de una manera general la forma de actuar de los disruptores endocrinos, bien como su clasificación y origen, enfatizando los disruptores nonilfenol y estrona, que son los objetos de estudio, en los subtítulos 2.3 y 2.4, respectivamente. Los subtítulos 2.5 y 2.6 exponen, respectivamente, algunos efectos de los disruptores endocrinos sobre el medio ambiente y sobre la salud humana.

El capítulo 3.0 muestra algunas técnicas existentes para detectar y cuantificar los disruptores endocrinos, enfatizando la cromatografía líquida en el subtítulo 3.2 y la cuestión sobre la validación del método analítico en el subtítulo 3.3. El capítulo 4.0 se dedica a la exposición de algunas técnicas para la eliminación de los disruptores endocrinos del agua y los capítulos 5.0, 6.0 y 7.0 presentan las tecnologías de tratamiento de agua utilizadas en este trabajo, que son: tecnología de membranas, carbón activo y tratamiento convencional del agua superficial, respectivamente.

Mientras el capítulo 8.0 se dedica a una explicación sucinta sobre el agua potable y sus normas y directrices, el capítulo 9.0 describe la metodología utilizada para el desarrollo de esta tesis. El capítulo 10 expone y discute los resultados obtenidos experimentalmente en escala de laboratorio y el capítulo 11 presenta las conclusiones y las recomendaciones para trabajos futuros.

En este contexto, el presente trabajo se propone evaluar la eficiencia de la eliminación del nonilfenol y de la estrona de las aguas superficiales del Río *João Leite*, previamente contaminadas, de la ciudad de *Goiânia (Goiás)*, en Brasil, utilizando la técnica de membrana de nanofiltración, comparando la eficiencia de esta tecnología de membrana con la eficiencia de eliminación obtenida mediante técnicas convencionales de tratamiento del agua, usando también el carbón activo en polvo y en grano como adsorbentes, buscando contribuir a la mejoría de la calidad del agua potable y consecuentemente a la mejoría de la calidad de vida.

1.1 – OBJETIVOS

1.1.1 – Objetivo principal

El objetivo principal de este trabajo es evaluar la eficiencia de eliminación del nonilfenol y de la estrona del agua superficial del Río *João Leite*, previamente contaminada con concentraciones específicas de estos disruptores endocrinos, utilizando las técnicas de ultrafiltración y de nanofiltración con membranas, métodos tradicionales de tratamiento del agua y carbón activo en polvo y en grano como adsorbentes, comparando la eficiencia de la técnica de nanofiltración con las demás técnicas, buscando que la información que aporten los resultados contribuya a la mejoría de las técnicas de potabilización del agua delante de estos contaminantes.

1.1.2 – Objetivos específicos

Como objetivos específicos, este trabajo destaca:

- a) Evaluar la eficiencia de la técnica de nanofiltración con membranas para la eliminación de los disruptores endocrinos (nonilfenol y estrona);
- b) Comparar la eficiencia de la técnica de nanofiltración con membranas para la eliminación de los disruptores estudiados con:
 - La eficiencia de la membrana de ultrafiltración;
 - La eficiencia del carbón activo en polvo como adsorbente;
 - La eficiencia del carbón activo en grano como adsorbente; y
 - La eficiencia del método convencional para el tratamiento de agua (coagulación/floculación – sedimentación - filtración).

1.1.3 – Objetivo complementario

Como no existe un método analítico que cuantifique la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), simultáneamente, en muestras acuosas, el objetivo complementario de este trabajo es desarrollar y validar el método analítico para los análisis de estos dos disruptores endocrinos (E1 y NP), utilizando la técnica de cromatografía líquida acoplada al espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS) para identificar y cuantificar simultáneamente los analitos especificados, presentes en las muestras acuosas, antes y después de los procesos de tratamiento, para que sea posible la comparación de las eficiencias de los tratamientos especificados anteriormente.

2.0 – SISTEMA ENDOCRINO Y DISRUPTORES ENDOCRINOS

2.1 – SISTEMA ENDOCRINO

El sistema endocrino también conocido como sistema hormonal está presente en todos los mamíferos, pájaros, peces y en muchos otros tipos de organismos vivos. Este está constituido por glándulas localizadas en el cuerpo; por las hormonas que son producidas por las glándulas y liberadas para la corriente sanguínea o para el fluido que circunda las células; y por receptores en varios órganos y tejidos que reconocen y responden a las hormonas (EPA, 2004). Las glándulas como las tiroides, las gónadas y las glándulas suprarrenales, mediante las hormonas que producen (tiroxina, estrógenos, testosterona, adrenalina etc.), ayudan a dirigir el desarrollo, el crecimiento, la reproducción y el comportamiento de las personas y de los animales (CEC, 1999).

El sistema endocrino coordina y regula, mediante unas sustancias químicas denominadas hormonas, numerosas actividades vitales incluyendo el metabolismo, la reproducción o los desarrollos embrionario y fetal. Las hormonas son sustancias muy efectivas que actúan a dosis muy bajas (parte por billón – ppb). Una alteración de la cantidad o del momento en que actúan durante el desarrollo embrionario puede causar graves problemas a la descendencia (ISTAS, 2004). Los estrógenos como el estradiol, cuya estructura está representada en la Figura 2.1, son las hormonas que influyen el desarrollo y la manutención de las características sexuales femeninas, y la maduración y la función de los órganos sexuales. Las sustancias químicas que pueden imitar un estrógeno son conocidas como químicos estrógenos. Los andrógenos, como la testosterona, realizan una función similar a las hormonas femeninas en los machos (Warhurst, 2004). La Figura 2.2 muestra las estructuras moleculares de los estrógenos naturales y sintéticos.

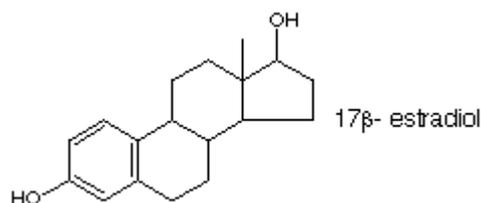
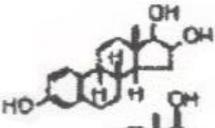
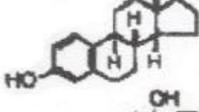
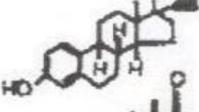
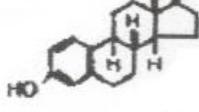
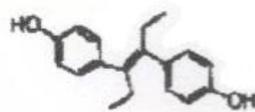
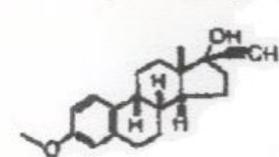


Figura 2.1 - Estructura química del 17β-estradiol (Warhurst, 2004).

Las hormonas son liberadas por las glándulas y viajan por el cuerpo actuando como mensajeros químicos. Las hormonas conectan con las células que contienen los receptores correspondientes o que poseen estos receptores en su superficie. Las hormonas necesitan encontrar los receptores compatibles para trabajar adecuadamente. A pesar de que las hormonas están en todas partes del cuerpo, solamente las células destinadas a los receptores compatibles están capacitadas para responder. Cuando el receptor y la hormona se unen, el receptor lleva las instrucciones de las hormonas alterando las proteínas existentes en las células o modificando los genes que construirán una nueva proteína. Ambas acciones crean reacciones en todo el cuerpo (EPA, 2004). Algunas reacciones, respuestas y funciones del organismo son: mantener la estabilidad interna como la nutrición, el metabolismo, la excreción y los balances de agua y sales; reaccionar a estímulos externos; regular el crecimiento, el desarrollo y la reproducción; y producir, utilizar y almacenar energía (ISTAS, 2004). Investigadores han identificado más de 50 hormonas en los seres humanos y otros vertebrados (EPA, 2004).

ESTRÓGENOS LIBRES

1	Estriol		Pm: 288,39
2	Estradiol		Pm: 272,39
3	Ethynyl estradiol		Pm: 296,41
4	Estrona		Pm: 270,37
5	Dietilestilbestrol		Pm: 268,35
6	Mestranol		Pm: 310,44

ESTRÓGENOS CONJUGADOS

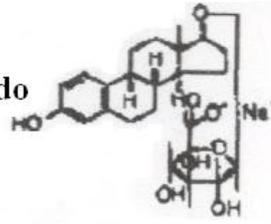
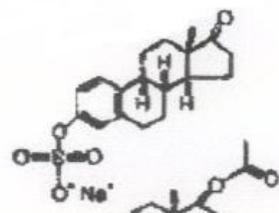
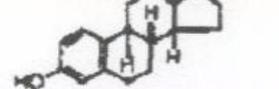
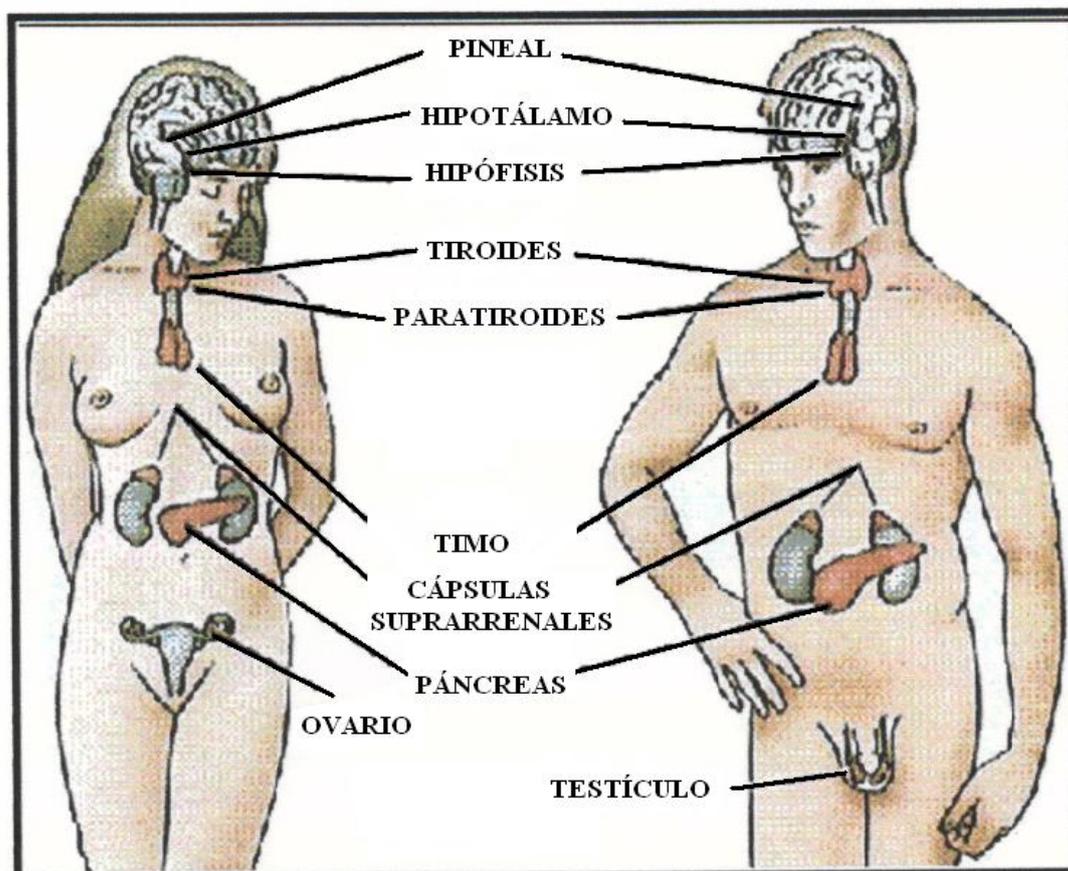
7	Estradiol-17-glucurónido		Pm: 470,50
8	Estrona-3-sulfato		Pm: 372,40
9	Estradiol-17-acetato		Pm: 314,40

Figura 2.2 – Estructuras moleculares de los estrógenos (libres y conjugados) naturales y sintéticos (Barceló et al., 2003).

El sistema endocrino regula todos los procesos biológicos en el cuerpo desde la concepción, pasando por la edad adulta hasta la vejez, incluyendo el desarrollo del cerebro y del sistema nervioso, el crecimiento y la función del sistema reproductor, así como el metabolismo y el nivel de azúcar en la sangre. Los ovarios, los testículos, las glándulas pituitarias, tiroides, y las suprarrenales son los mayores constituyentes del sistema endocrino (EPA, 2004).

2.1.1 – Glándulas endocrinas

Las glándulas endocrinas son las que reciben las señales de las células nerviosas o de otras glándulas sobre los cambios de temperatura, hambre, miedo, necesidades de crecimiento u otros estímulos. La Figura 2.3 muestra la localización de las glándulas endocrinas en los seres humanos (ISTAS, 2004).



Fuente: Istas, 2004 – Curso de Introducción a los Disruptores Endocrinos.

Figura 2.3 - Localización de las glándulas endocrinas en el cuerpo humano.

De una manera general, el hipotálamo regula las glándulas pituitarias o hipófisis (anterior y posterior) ubicadas junto al cerebro, que a su vez controlan diversas funciones, concretamente la secreción de las gónadas (testículos en los machos y ovarios en las hembras), las glándulas tiroides, paratiroides y adrenales, las cuales estimulan o controlan respectivamente el crecimiento, la temperatura, la formación ósea, el balance salino, entre otras funciones orgánicas. El páncreas segrega hormonas que controlan el sistema digestivo, denominadas insulina, glucagina y otro tipo de sustancias reguladoras de los niveles de glucosa, glicogenio y lípidos. Los ovarios y los testículos controlan las funciones sexuales características, el comportamiento y las hormonas sexuales liberadas que incluyen el estrógeno (17β -estradiol) y el andrógeno (testosterona), respectivamente (Nogueira, 1999).

Las hormonas responsables del desarrollo sexual femenino son los estrógenos. Ellos son producidos principalmente por los ovarios y en pequeñas cantidades por las glándulas

suprarrenales. Los andrógenos son las hormonas responsables de las características masculinas. La testosterona, hormona sexual producida por los testículos, es un andrógeno. Las glándulas tiroides segregan dos hormonas principales en la corriente sanguínea que son la tiroxina y la *triiodohyronine*. Estas hormonas de la tiroides estimulan todas las células del cuerpo y controlan los procesos biológicos como los del crecimiento, reproducción, desarrollo y metabolismo (EPA, 2004).

Cada glándula endocrina segrega una cantidad muy determinada y muy pequeña de una hormona, en un momento concreto, haciéndolo circular por la sangre (ISTAS, 2004).

2.1.2 – Hormonas

Según las señales que reciben, las glándulas endocrinas segregan sustancias químicas, hormonas, que transportan instrucciones a células específicas, que pueden estar localizadas próximas a las glándulas o en puntos muy distantes del organismo. Las hormonas son transportadas a puntos distantes mediante la sangre (ISTAS, 2004).

Las hormonas son sustancias extremadamente eficaces, tanto que en cantidad muy pequeña (concentraciones tan bajas que sólo pueden ser medidas mediante métodos analíticos muy sensibles) produce efectos en la estructura y en la función de una o otra parte del cuerpo (ISTAS, 2004).

Las hormonas regulan funciones bastante distintas y de diversos grados de complejidad, así, ellas pueden, según ISTAS (2004):

- Actuar como simples transmisores de información;
- Controlar límites superiores e inferiores de funciones metabólicas;
- Ejercer funciones de control por retro-alimentación;
- Controlar sistemas complejos como el ciclo menstrual;
- Regular el desarrollo de las glándulas mamarias;
- Regular los niveles metabólicos;
- Regular el desarrollo embrionario.

La Tabla 2.1 relaciona las principales funciones de las diferentes hormonas con las glándulas que las secretan.

Tabla 2.1 - Relación existente entre las glándulas endocrinas, las hormonas y las funciones o efectos fisiológicos causados por ellas.

Hormona	Glándulas Endocrinas	Funciones o Efectos Fisiológicos
Oxitocina	Lóbulo posterior (hipófisis)	Estimula las contracciones del útero durante el parto.
Vasopresina	"	Estimula las contracciones de los músculos lisos. Es antidiurética
Tiroxina	Tiroides	Controla el metabolismo, su deficiencia causa bocio, cretinismo, su exceso causa la exoftalmia.
Calcitonina	Tiroides – timo-paratiroides	Antagonista de la paratormona

Tabla 2.1 – Continuación...

Hormona	Glándulas Endocrinas	Funciones o Efectos Fisiológicos
Somatotropina	Lóbulo anterior (hipófisis)	Regula el crecimiento
Adrenocorticotropina	Lóbulo anterior "	Estimula la producción de las hormonas de la corteza suprarrenal.
Tirotropina	"	Controla la tiroides y estimula la producción de tiroxina.
Foliculoestimulante (FSH)	"	Estimula la formación del folículo de Graaf del ovario.
Luteinizante(LH)	"	Regula la producción de testosterona y progesterona.
Prolactina(LTH)	Lóbulo anterior hipófisis	Estimula la producción de leche.
Paratormona	Paratiroides	Regula el metabolismo del calcio y del fósforo
Insulina	Células de los islotes de Langherans	Controla la concentración de azúcar en la sangre, su deficiencia ocasiona la diabetes.
Glucagón	Células alfa de los islotes de Langherans	Convierte el glucógeno del hígado en glucosa.
Cortisona	Corteza suprarrenal	Estimula la conversión de proteínas en hidratos de carbono.
Aldosterona	Corteza suprarrenal	Regula el metabolismo del sodio y potasio.
Adrenalina	Médula suprarrenal	Controla las reacciones ante situaciones de peligro, estimula los latidos del corazón, dilatación de las pupilas.
Noradrenalina	Médula suprarrenal	Contrae los vasos arteriales.
Testosterona	Testículos	Desarrollo del sexo masculino, aparición de caracteres sexuales masculinos.
Androsterona	Células intersticiales del testículo	Contribuye a la aparición de caracteres sexuales secundarios masculinos.
Estradiol	Folículo del ovario	Estimula los caracteres sexuales femeninos e influye en el comportamiento sexual de la mujer.
Progesterona	Folículo del ovario	Regula el ciclo menstrual, prepara el útero para la nidación, prepara la lactancia.

Fuente: ISTAS, 2004 – Curso de Introducción a los Disruptores Endocrinos.

2.2 – DISRUPTORES ENDOCRINOS

Según la descripción de la Comisión de las Comunidades Europeas (CEC, 1999), un disruptor endocrino es una sustancia exógena o una mezcla que altera la(s) función(es) del sistema endocrino y consecuentemente causan efectos adversos a la salud de un individuo, de su descendencia o parte de su población. Kavlock et al. (1996) definen el disruptor endocrino como un agente que interfiere en la producción, la liberación, el transporte, el metabolismo, la unión, la acción o la eliminación de hormonas naturales del cuerpo,

responsables de la manutención de la homeostasis y del reglaje de procesos relacionados con el desarrollo. Desde hace algún tiempo se conoce que la operación normal del sistema endocrino (sistema hormonal) puede ser interrumpida por una serie de sustancias químicas naturales y antropogénicas, afectando así estos procesos fisiológicos que están bajo el control hormonal. Estos compuestos, conocidos como sustancias químicas disruptoras

La interrupción del sistema endocrino puede ocurrir de varias maneras. Algunos compuestos químicos imitan la hormona natural, engañando al cuerpo para que responda a estímulos (por ejemplo, una hormona del crecimiento que causa un aumento en la masa muscular), o para responder en tiempo inadecuado (por ejemplo, produciendo insulina cuando no es necesario). Otros disruptores químicos endocrinos bloquean los efectos de las hormonas de ciertos receptores (por ejemplo, hormonas del crecimiento requeridas para el desarrollo normal). Otros estimulan o inhiben directamente el sistema endocrino y causan una producción o menor producción de hormonas (por ejemplo: una producción o menor actividad de la tiroides). Ciertas drogas se usan intencionalmente para causar algunos de estos efectos, como las píldoras contraceptivas (EPA, 2004).

Además de lo anteriormente expuesto, pueden ser citados, como mecanismos de interrupción o perturbación del sistema endocrino, los mencionados a continuación, conforme Warhurst (2004):

1) Uniendo y activando el estrógeno receptor (actuando, en consecuencia, como un estrógeno)

El estrógeno actúa imitando la hormona femenina 17β -estradiol. Este modo de acción es de gran complejidad debido al hecho de la existencia de una variedad de receptores estrógenos, presentes en una extensa gama de tejidos.

2) Uniendo pero no activando el estrógeno receptor (actuando, en consecuencia, como un anti-estrógeno)

3) Uniendo a otros receptores

Existen muchos otros receptores involucrados en el sistema hormonal, por ejemplo los receptores andrógenos para las hormonas masculinas. Esta unión puede activar el receptor o desactivarlo, como ocurre con los anti-andrógenos como el metabolito p del DDT (P'-DDE).

4) Modificando el metabolismo de las hormonas naturales

Algunos compuestos químicos, como el lindano y la atrazina, pueden afectar el camino metabólico del estradiol, produciendo más metabolitos estrógenos. Otros activan las enzimas que aceleran el metabolismo de las hormonas, causando la perturbación de su estado natural.

5) Modificando el número de los receptores hormonales en las células

Mecanismos complejos controlan el número de receptores hormonales presentes en las células. Una sustancia química puede reducir o aumentar el número de receptores, afectando la respuesta esperada por la acción de la hormona natural o artificial.

6) Modificando la producción de hormonas naturales

Las sustancias químicas pueden afectar la producción de hormonas naturales interfiriendo en otros sistemas de señalización, así como otros sistemas hormonales como los de las tiroides, el inmunológico o el nervioso.

La Figura 2.4 ilustra algunos comportamientos hormonales. El primero se refiere a la hormona normal y los demás trabajando como disruptores endocrinos.

Existen muchas variables que afectan a un perturbador hormonal químico, por ejemplo, un efecto biológico, incluyendo la captación, la distribución, la naturaleza y el tiempo de acción (Warhurst, 2004).

Las plantas que contienen hormonas naturales como los fitoestrógenos han demostrado efectos benéficos para la salud humana como la prevención de enfermedades cardiovasculares, osteoporosis y algunas formas de cáncer. Se cree que el organismo humano descompone y expulsa con facilidad y rapidez estas sustancias naturales, significando que estas sustancias pasan muy poco tiempo dentro del organismo y no se produce una acumulación progresiva en los tejidos como ocurre con determinadas sustancias artificiales. Por el contrario, también es posible que los cambios de estilo de vida o de hábitos alimentarios y de consumo que suponen ingestiones mayores de alimentos con estas sustancias puedan causar ciertos riesgos (CEC, 1999).

Los estrógenos endógenos, esencialmente el estradiol y la testosterona, sufren con todos los tipos de potenciales estrogénicos exógenos, fundamentalmente los estrógenos sintéticos (fármacos), los fitoestrógenos (productos naturales) y xeno-estrógenos (químicos industriales), una vez que evidencian muchas semejanzas tanto al nivel estructural como funcional (Nogueira, 1999).

Conociendo que los efectos causados por los disruptores endocrinos cambian de una especie a otra y son específicos para cada sustancia, se puede formular cuatro enunciados generales:

1. Los efectos de los contaminantes pueden ser distintos sobre el embrión, el feto, el organismo recién-nacido o el adulto;
2. Los efectos se muestran con mayor frecuencia en la descendencia que en el progenitor expuesto;
3. El momento de la exposición del organismo en desarrollo es decisivo para determinar el carácter, la gravedad y su evolución; y
4. A pesar de la exposición crítica ocurrida durante el desarrollo embrionario, las manifestaciones pueden no ser evidentes hasta la fase madura del individuo.

Los estudios experimentales y de laboratorio han confirmado muchas de las alteraciones puestas de manifiesto en las observaciones ambientales (Aranda, 2004).

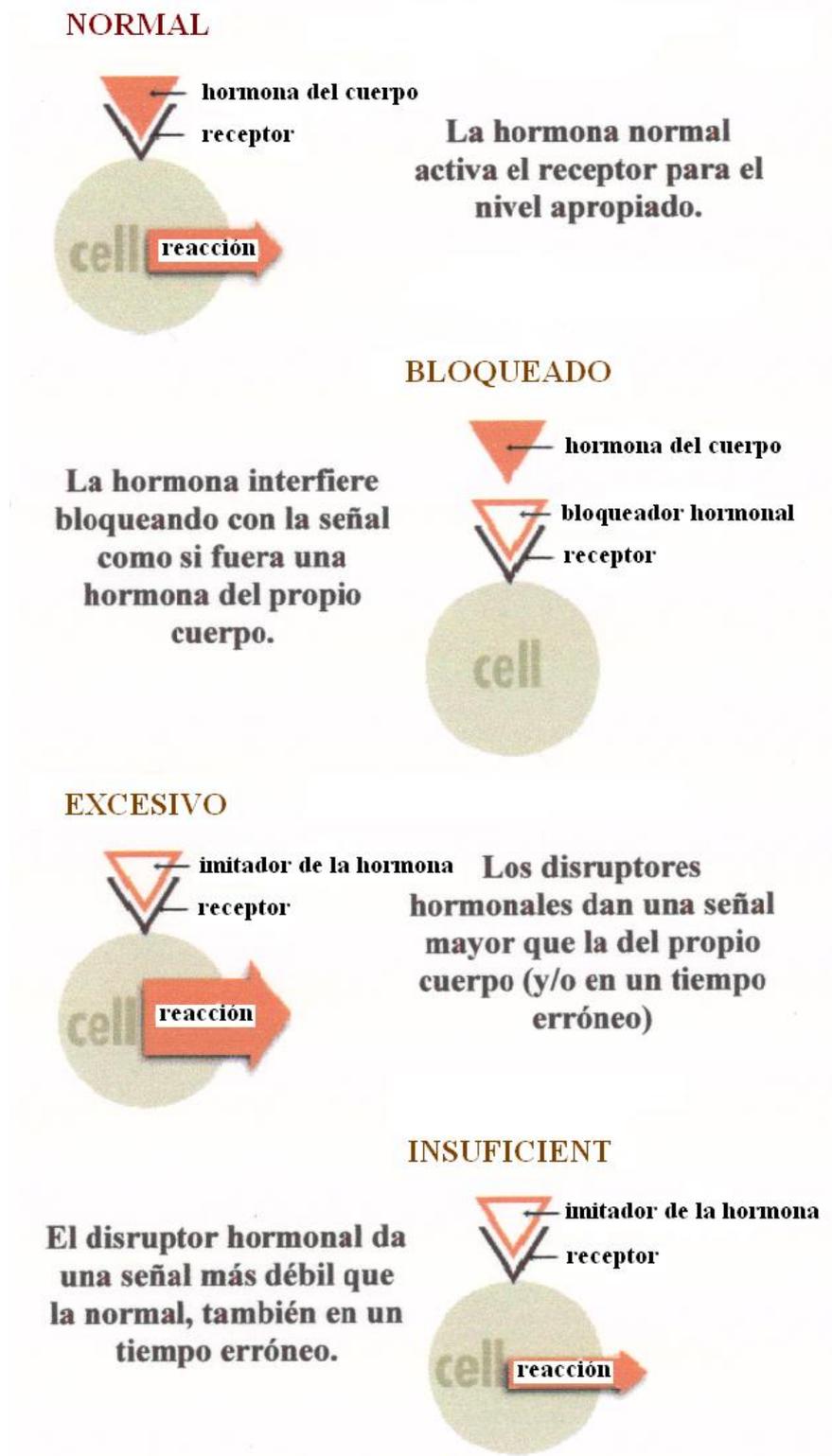


Figura 2.4 – Comportamientos de los disruptores endocrinos comparados con un comportamiento de una hormona normal (del propio cuerpo) (Warhurst, 2004).

2.2.1 – Clasificación y origen de los disruptores endocrinos

A pesar de no ser posible listar todas las sustancias químicas que actúan como disruptores endocrinos, debido a la gran cantidad de publicaciones recientes, ellos pueden ser clasificados en tres grupos, según Warhurst (2004): sustancias químicas industriales, hormonas naturales y pesticidas.

2.2.1.1 – Sustancias químicas industriales

Como sustancias químicas industriales se pueden citar los ftalatos, los alquilfenoles, el bisfenol A, los bifenilos policlorados (PCBs) y dioxinas, los retardadores de llama que contienen bromo, los *parabens* y los hydroxianisol butirato.

1) Los ftalatos forman parte de un grupo de sustancias químicas que son ampliamente utilizados como plastificantes en plásticos como el PVC (cloruro de polivinilo), pero algunos de ellos son toxinas y pueden actuar como disruptores hormonales.

2) Los alquilfenoles y sus derivados presentan una variedad de usos, incluso como detergentes industriales y, fuera de Europa, como detergentes domésticos. Ellos han demostrado actuar como disruptores estrogénicos en muchos sistemas.

3) El bisfenol A es un ingrediente de los esmaltes usados en tratamientos dentales y pinturas metálicas de recipientes como las de la comida enlatada. Se ha demostrado que esta sustancia química de la pintura puede pasar a los vegetales y, por ser estrogénico para los humanos y puede causar cáncer de mama.

4) Los bifenilos policlorados (PCBs) y Dioxinas son producidos frecuentemente durante la incineración, y también en algunos procesos industriales, tales como la producción de hidrocarburos clorados y la producción de papel. Los PCBs eran usados en equipos eléctricos como los transformadores, pero fueron prohibidos hace algunos años. Con todo, una gran cantidad de PCBs está aún presente en los transformadores y en los capacitores.

5) Los retardadores de llama que contienen bromo forman un grupo de compuestos químicos que son usados en plásticos y tejidos textiles para dar la propiedad de retardo al fuego. Muchos de ellos son persistentes y bio-acumulativos y muchos son disruptores hormonales.

6) Los *parabens* forman un grupo de compuestos químicos usados como preservativos en cosméticos, y en algunas cremas dentales. Muchos compuestos de este grupo son imitadores estrogénicos.

7) El hydroxianisol butirato (BHA) es un alimento antioxidante. Es ligeramente estrogénico para el cáncer de las células mamarias.

Los xeno-estrógenos derivan de muchas fuentes. Pueden, por ejemplo, ser deliberadamente administrados como medicamentos o como contraceptivos orales como el etinil, que es derivado del estradiol (IEH, 1995). Las sustancias estrogénicas se encuentran naturalmente en los alimentos, particularmente vegetales, y pueden ser encontradas por ejemplo, en las semillas. Muchas sustancias químicas sintéticas (por ejemplo, los compuestos

organoclorados), presentes como contaminantes ambientales, han presentado propiedades estrogénicas.

En cuanto a la fauna terrestre y a los mamíferos acuáticos, lo lógico sería que la exposición de estos animales a los disruptores endocrinos fuera fundamentalmente de origen alimenticia. La situación de la fauna acuática es diferente, considerando que la absorción directa de sustancias químicas disueltas en el agua es una fuente de exposición considerable. Por otro lado, el ciclo reproductor de los animales acuáticos, que tiene un desarrollo embrionario inicial desprotegido y en un entorno abierto, hace de ellos animales sensibles a las sustancias químicas presentes en el agua (CEC, 1999).

En el caso del ser humano, la exposición a los disruptores endocrinos posee algunas vías posibles como la exposición directa en el ambiente de trabajo o a través de productos de consumo como alimentos, ciertos plásticos, pinturas, detergentes y cosméticos, o indirectamente a través del medio-ambiente (aire, agua y suelo). En general, la vulnerabilidad de una determinada especie dependerá de las propiedades intrínsecas de la sustancia química, del grado, de la duración, de la frecuencia y de la vía de exposición, así como de la forma con que la especie absorba, distribuya, transforme y elimine las sustancias. Por otro lado, también depende de la sensibilidad de los órganos concretos en diversas etapas del desarrollo (CEC, 1999).

2.2.1.2 - Hormonas naturales

Como hormonas naturales se puede citar como ejemplos: las hormonas sexuales y los fitoestrógenos.

Las hormonas sexuales, como el estradiol y sus principales metabolitos estriol y estrona, y sus conjugados (básicamente los sulfatos y los glucuronidos) están presentes de manera natural en las hembras y en menor extensión en los machos. Los esteroides hormonales son excretados principalmente por la orina. Los estrógenos naturales han mostrado ejercer efectos estrogénicos en peces a concentraciones en agua (ng/L) mucho menores que los químicos industriales, como el nonilfenol, que son efectivos en el rango de $\mu\text{g/L}$ (Alda et al., 2004).

Los fitoestrógenos son compuestos con actividad estrogénica que están presentes en las plantas comestibles. Ellos son constituyentes de muchos alimentos humanos como las judías, los guisantes, los brotes, la col, las espinacas y los brotes de soja. Los fitoestrógenos incluyen las clases de los componentes como las isoflavonas, lignanos, coumestanos (por ejemplo: *coumestrol*), y los ácidos lactonas resorcílico (por ejemplo: zearalenona), que son metabolitos fúngicos encontrados en alimentos como el trigo (IEH, 1995). A pesar de creerse que los niveles de estrógenos dietéticos en las plantas son generalmente bajos, muchas plantas contienen altas concentraciones de fitoestrógenos (Price & Fenwick, 1985, citados por IEH, 1995) y si son ingeridos en grandes cantidades, estas pueden provocar efectos biológicos significantes (IEH, 1995).

Los fitoestrógenos son estructuralmente similares al 17β -estradiol y se unen a los receptores estrogénicos aislados con afinidades de 500 a 1000 veces menor que el 17β -estradiol (Shutt & Cox, 1972; Martin et al., 1978; Verdeal et al., 1980; Juniewicz et al., 1988; citados por IEH, 1995).

2.2.1.3 - Pesticidas

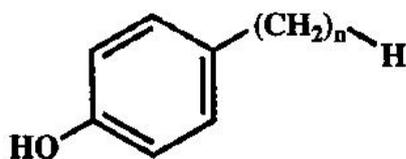
Un gran número de pesticidas han sido identificados como posibles o definitivos disruptores endocrinos, como por ejemplo: DDT, lindano, vinclozolina, carbendazima, benomilo, procimidona, clorpirifos, deltametrina, dimetoato, carbofurano, amitraz, triclofón, penconazol, procloraz, propiconazol, tridemorfo, epoxyconazole,, metiram, oxidemetón-metil, atrazina, linurón, otros piretroides.

2.3 – EL NONILFENOL

El n-Nonilfenol (NP), *CAS number*: 84852-15-3, es un disruptor endocrino químico que también es conocido como un compuesto que se comporta como un estrógeno *in vivo*. Existen informes alarmantes con respecto a la estrogenicidad de las moléculas del NP con el descubrimiento de anomalías en la reproducción de peces, anfibios, aves y mamíferos. Las moléculas de NP son muy usadas para la fabricación de tensioactivos y también como antioxidantes en la industria del plástico. Sobretudo, las moléculas de NP son conocidas como los productos predominantes en la descomposición del nonilfenol polietoxilado en el ambiente acuático. De hecho, el Ministerio del medio ambiente del Japón ha advertido que las moléculas de NP han causado anomalías en la reproducción en Medaka incluso en concentraciones muy diluidas (10 µg/L) y ha verificado su fuerte toxicidad.

Los alquilfenoles son utilizados como tensioactivos, en la formulación de pesticidas y como aditivos de materiales plásticos. Presentan estructuras químicas muy simples, donde predomina un anillo fenólico y una cadena, ramificada o no, que contiene el grupo alquilo. Actualmente, se conoce que los alquilfenoles que poseen cadenas con extensión de cinco a doce carbonos presentan efectos estrogénicos. Así, además del p-nonilfenol, el octilfenol también es reconocido como disruptor endocrino de carácter estrogénico (Aranda, 2004).

La estructura básica consiste de un alquilfenol con un lado de la cadena con muchos grupos etoxilados. A pesar de la existencia de muchos compuestos diferentes con 8 – 12 grupos etoxilados, el 80% de ellos corresponden al nonilfenol etoxilado (IEH, 1995). El nonilfenol es bastante soluble en agua, y es soluble en alcohol (Sheftel, 2000). Posee un peso molecular de 220,35 g/mol, con la fórmula lineal $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, una constante de disociación ácida (pKa) igual a $10,7 \pm 1,0$; un coeficiente de partición octanol/agua (\log_{Kow}) oscilando entre 3,80 hasta 4,77, presentando naturaleza lipofílica (EPA, 2005). La Figura 2.5 muestra la estructura química del fenol y de sus derivados.



4-n-alquilfenol

**n = 2 (etil), 4 (butil), 6 (hexil),
8 (octil) y 9 (nonil).**

Figura 2.5 - Estructura química del fenol y de sus derivados (Tabira et al., 1999).

Se comparó la capacidad de enlazar una serie de 4-(o *para*)-alquilfenoles que poseen un grupo alquil lineal $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 0 \approx 8$) a un receptor estrógeno, y se verificó que la afinidad al receptor de estos alquilfenoles aumenta con el incremento de la extensión de la cadena del grupo alquil (Tabira, Y. et al., 1999). Los alquilfenoles polietoxilados (APnEO), compuestos de un monoalquilfenol hidrofóbico y de un polietilén glicol, con cadena que posee $n = 1 - 30$ o más unidades etoxi (EO), son muy usados como tensioactivos no iónicos para muchas aplicaciones. Los miembros comunes, nonilfenol polietoxilados (NPnEO), son usados principalmente por las industrias de pulpa, de papel y textil. En el principio de los años 90, la demanda anual de NPnEO en Canadá era de 4,1 kton. Las estructuras de los NPnEO y de los correspondientes ácidos carboxílicos, NPnEC, se muestran en la Figura 2.6 (Koenig et al., 2000).

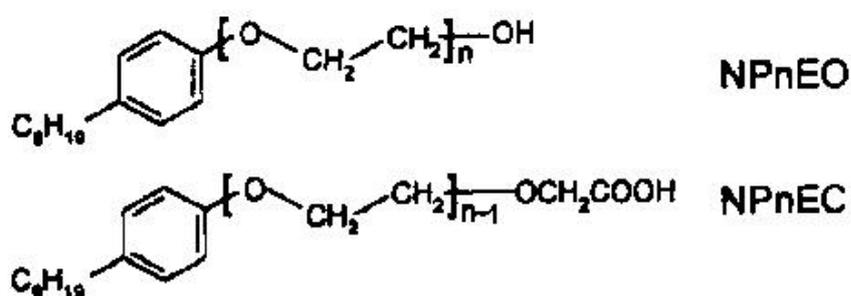


Figura 2.6 – Estructura del NPnEO y del NPnEC (Koenig et al, 2000).

Bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, la cadena de polietoxi puede disminuir por medio de la hidrólisis o por un proceso oxidativo-hidrolítico, formando oligómeros relativamente refractarios con una o dos unidades de EO (NP1EO y NP2EO) o un producto completamente des-etoxilado que es el NP. Los NP1EO y NP2EO pueden ser oxidados posteriormente para formar los ácidos nonilfenoxicarboxílico, NP1EC y NP2EC, respectivamente (Koenig et al., 2000). La Figura 2.7 se muestra la ruta de la producción del n-nonilfenol en el ambiente acuático.

Los alquilfenoles como el nonilfenol y el octilfenol son usados principalmente para la producción de alquilfenol etoxilado (APE), tensioactivos (detergentes), pero pueden ser usados también como plastificantes en plásticos, y los derivados fosfitos de alquilfenol pueden ser usados como estabilizador UV en plásticos (Warhurst, 2004). Los alquilfenoles polietoxilados (APEOs) son ampliamente usados en la industria, principalmente en las plantas textiles, en las plantas de pulpas y papeles, en las industrias de hidrocarburo y productos de piel, y por productores de detergentes domésticos e industriales (Lee et al, 1998 – citado por Houde et al., 2002). Con todo, el NP es también uno de los contaminantes omnipresentes en el ambiente acuático urbano, detectado en concentraciones del orden de ppb ($\mu\text{g/L}$) y encontrado en sedimentos y agua superficial (Fuji et al., 2000).

Soto et al. (1991) demostró que los tubos de poliestireno usados en los procedimientos de rutina de los laboratorios liberan una sustancia con propiedades estrogénicas. Esta sustancia fue identificada como el nonilfenol. Este y otros alquilfenoles son usados como antioxidantes en plásticos industriales y hay conocimiento de que estas sustancias pasan de los plásticos usados en los procesos y embalajes hacia las comidas.

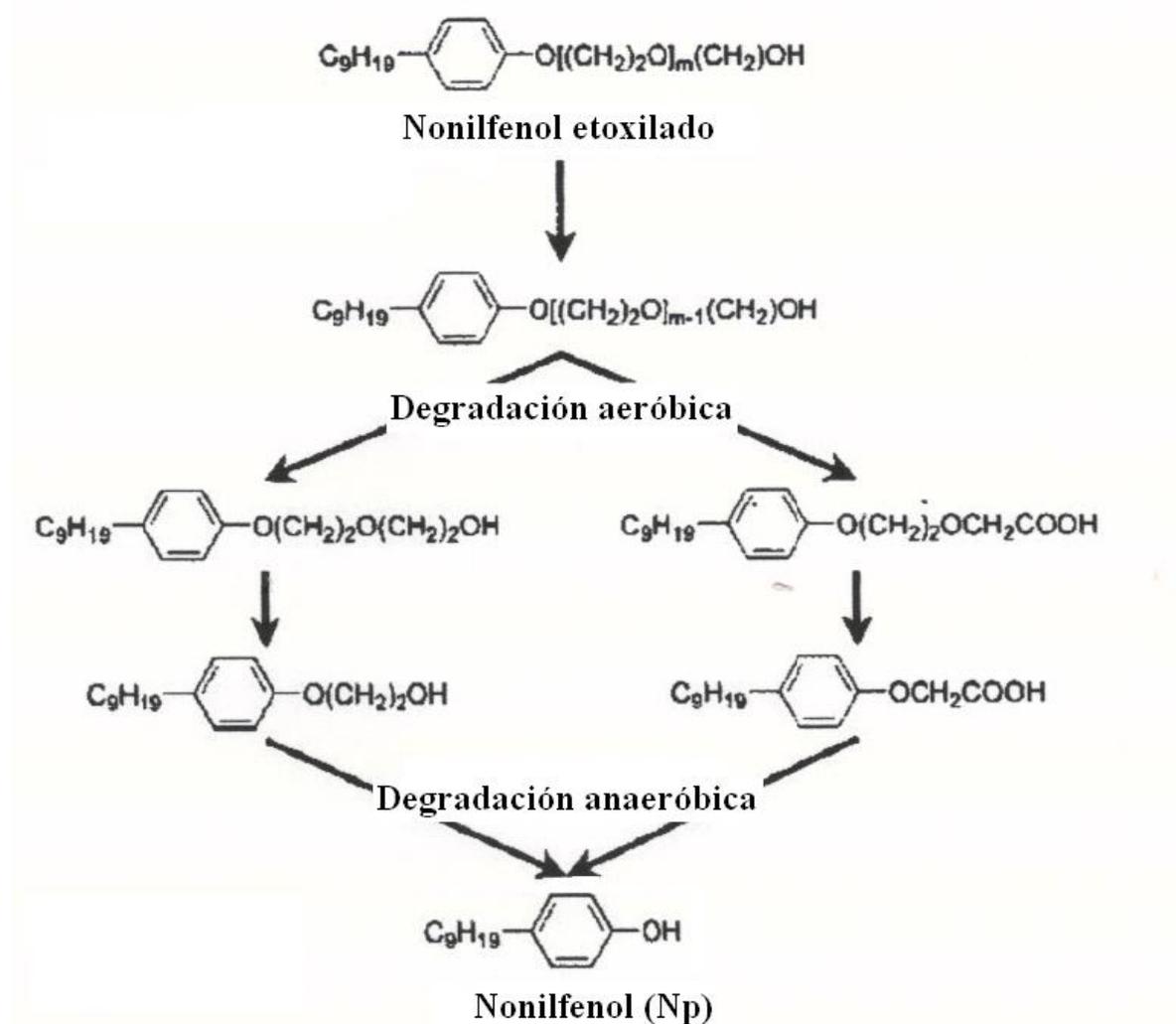


Figura 2.7 – Ruta de la producción del n-nonilfenol en el ambiente acuático (Sasai et al., 2002).

En Europa, los alquilfenoles etoxilados son usados en los detergentes industriales, como los usados para el lavado de la lana y en la finalización del metal; en algunos procesos industriales, como la polimerización por emulsión; en el lubricante espermicida *nonoxynol-9*; en varios detergentes de laboratorio, incluyendo el Triton X-100; y en muchas formulaciones de pesticidas. Fuera de Europa, los alquilfenoles etoxilados también son usados en muchos productos domésticos, por ejemplo: en los E.U.A están en muchos detergentes líquidos para ropas. En Europa, estos productos son ligeramente más caros, pero son muy seguros por contener el alcohol etoxilado en sustitución al alquilfenol etoxilado (Warhurst, 2004). La exposición a los APEs puede ocurrir no solo por medio del agua, pero también vía cosméticos (IEH, 1995).

Se estima que la producción mundial de alquilfenoles polietoxilados (APEOs) es de 300.000 toneladas por año y que aproximadamente 7.000 toneladas se usan anualmente en Canadá. De toda la producción de APEOs, aproximadamente 80% es de nonilfenol polietoxilado (NPEO), mientras el restante de 20% es esencialmente octilfenol polietoxilado (OPEO) (Houde et al, 2002). Según Ahel et al. (1993) citado por IEH (1995),

el consumo mundial anual en 1988 fue superior a 360.000 toneladas. Aproximadamente 18.000 toneladas métricas de nonilfenol etoxilado fue usada en Reino Unido en 1992; y se estima que el 37% es descargado en el ambiente acuático, donde el 46% se deposita en el suelo y se considera que no entra en el ambiente acuático (CES, 1993; citado por IEH, 1995).

Los alquilfenoles fueron los primeros en ser descubiertos con características estrogénicas (imitadores de estrógeno) en 1930 (Dodds and Lawson, 1938). Otras evidencias fueron publicadas en 1978 (Mueller and Kim, 1978). En 1991 fueron publicados los efectos del nonilfenol en cultivos de células mamarias humanas que llevaron a preocupaciones con respecto a la salud (Soto et al., 1991). Investigaciones más recientes han demostrado que el crecimiento de estas células se ve aumentado por los alquilfenoles para concentraciones de 1.000 hasta 10.000 veces mayor que los niveles de estradiol requeridos para producir el mismo crecimiento. Los efectos estrogénicos han sido demostrados en los hepatocitos de trucha, en los embriones fibroblastos de pollo y en un receptor estrogénico de ratón (Jobling and Sumpter, 1993; White et al., 1994). Los efectos estrogénicos se presentan en los tejidos en concentraciones de 0,1 μm para el octilfenol y de 1 μm para el nonilfenol (Soto et al., 1995). Investigaciones recientes están mostrando los efectos estrogénicos del nonilfenol para concentraciones siempre muy bajas. Niveles de 0,05 μg por litro son suficientes para aumentar el número de huevos producidos por promelas, así como para aumentar los niveles de vitelogenina (ENDS, 1999b). Esta investigación sugiere que el nonilfenol fue la principal sustancia para el aumento de los niveles de estrógenos naturales. Soto et al. (1991) encontraron que una cantidad de 50 mg de p-nonilfenol en ratón provocó una mitosis endometrial que fue comparada con animales que utilizaron estradiol. El índice mitótico en animales sometidos a 50 mg de p-nonilfenol fue menor que en aquellos sometidos a 1,25 μg de estradiol.

IEH (1995), citando Harries et al. (1995), describe el experimento hecho con truchas confinadas en un tanque de vidrio, en el cual fue aplicado octilfenol, nonilfenol, nonilfenol monoetoxilado y nonilfenol dietoxilado en concentraciones de 30 $\mu\text{g/L}$ para observar la actividad estrogénica en estos peces. Él observó elevaciones significativas del plasma vitelogenina tras la exposición de tres semanas de todos los compuestos. El estudio de dosis-respuesta con octilfenol y con nonilfenol mostró que las concentraciones mínimas requeridas para aumentar los niveles significativos del plasma vitelogenina fueron 4,8 $\mu\text{g/L}$ y 20,3 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. IEH (1995), citando Blackburn & Waldock (1995), describe que las concentraciones de nonilfenol en aguas de ríos raramente sobrepasan 10,0 $\mu\text{g/L}$, a pesar de que niveles de 100,0 $\mu\text{g/L}$ han sido encontrados en los ríos que reciben efluentes industriales.

Los alquilfenoles se encuentran como contaminantes habituales, en concentraciones elevadas y persistentes, en aguas de los ríos europeos. Considerando que la producción anual de polietoxilados de alquilfenol supera las 300.000 toneladas métricas, no es sorprendente que algunos de sus productos de degradación con actividad hormonal sean contaminantes de ríos, aguas marítimas y aguas potables (Aranda, M., 2004).

Conforme EPA (1996), los tensioactivos no iónicos (como por ejemplo el alquilfenol etoxilado) usados en industrias textiles pueden ser intensamente tóxicos para la vida acuática a niveles tan bajos como 0,1 a 1,0 ppm. Los tensioactivos en los rechazos textiles han sido encontrados en concentraciones variando desde 50 a 200 ppm.

Investigaciones de los niveles de NP en los ríos muestran valores que oscilan entre 2 µg/L en el Río *Delaware* en Filadelfia hasta 1000 µg/L en el *Rin*, y 1000 µg/L en el tributario del Río *Savannah*. Al analizar un gran número de muestras de agua potable en los Estados Unidos se ha encontrado como concentración media global el valor de 1 µg/L para los compuestos alquilfenólicos. Las concentraciones de los NPE en aguas tras su tratamiento son bajas: variando entre 50 y 200 ppb. Pero la guía de calidad del agua de la EPA para el nonilfenol en agua fresca delimita la cantidad a 6,6 ppb en agua (para una media de 4 días) y de 25 ppb (para una media de 1 hora), mientras que para el agua salada, el valor delimitado es de 1,6 ppb (para una media de 4 días) y de 6,2 ppb (para una media de 1 día) (EPA, 2001).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales degradan el APEOs reduciendo la cadena etoxilada del alquilfenol. La degradación aeróbica puede entonces transformar el grupo alcohol en un grupo carboxílico para formar el ácido alquilfenol carboxílico (APEC) (Ahel et al., 1994 – citados por Houde et al., 2002). Estos productos se encuentran en el ambiente: en sedimentos, en suelos mejorados, en agua potable, en patos, peces, agua fresca, agua subterránea, plantas, sedimentos marinos etc. (Bennie, 1999, citado por Houde et al., 2002). Los alquilfenoles son bio-acumulativos debido a su carácter lipofílico y de baja degradabilidad. Los alquilfenoles (principalmente los octil y los nonilfenoles) son altamente tóxicos para la vida acuática y pueden influir en la reproducción de las especies acuáticas por la interrupción del sistema endocrino (IPPC, 2003).

El aumento del interés global hacia los disruptores endocrinos resultó de las investigaciones y programas de seguimiento llevados a término por organizaciones ambientales oficiales y grupos científicos, con el objetivo de evaluar la presencia, la distribución y el impacto de los alquilfenoles etoxilados (APEOs) y sus metabolitos en los sistemas naturales. La Tabla 2.2 resume las concentraciones publicadas en los últimos diez años.

La preocupación surge principalmente en cuanto a la posible entrada del alquilfenol etoxilado en el hombre por la ingestión de agua potable o de pescado contaminado. Análisis del agua potable en Nueva Jersey, EUA, mostraron la presencia de diez nonilfenoles etoxilados y un octilfenol etoxilado en concentraciones que variaban desde 15 a 29 ng/L (Clark et al, 1992; citado por IEH, 1995). El nonilfenol y dos de sus etoxilados fueron analizados en porciones de alimentos de cuatro especies de pescados de agua dulce y fue detectada una variación de 0,13 a 3,1 mg/kg del peso bruto del pescado (Ahel et al., 1993; citado por IEH, 1995).

Los alquilfenoles etoxilados (APEs) no son eliminados efectivamente en las plantas de tratamiento de aguas residuales o del ambiente. Estos tienden a liberar alguno de sus grupos etoxilados bastante fácilmente, impidiendo su actuación como detergente – esto es llamado bio-degradabilidad primaria. Esto provoca la partición de los alquilfenoles polietoxilados en alquilfenoles con uno o dos grupos etoxilados y ácidos alquilfenoxicarboxílico (APEC), que persiste por mucho tiempo. Los alquilfenoles se acumulan donde existe una concentración de oxígeno inadecuada, por ejemplo: en sedimentos. Los APEC persisten en los ríos y en los efluentes, así por ejemplo, estos compuestos, en análisis de efluentes de aguas residuales corresponden a un 63% del total de los metabolitos alquilfenólicos (Di Corcia et al., 1998). Muchos de los grupos etoxilados son rápidamente eliminados en sistemas de degradación biológica, pero los

grupos restantes y los alquilfenoles, generalmente p-nonilfenol, son resistentes a la degradación adicional (IEH, 1995).

Tabla 2.2 – Concentraciones de los alquilfenoles etoxilados y sus metabolitos encontradas en el medio ambiente y en muestras de aguas residuales (Petrovic et al., 2004).

Matriz/Localización	Compuesto	Concentración en Agua (µg/L)	Referencia
Sistemas acuáticos de agua dulce (España/Cataluña)	NPEO, NPEC, NP	< 0,1 – 31 (NPEO), < 0,1 – 15 (NP), < 0,1 – 35 (NPEC).	[1]*
Alemania (Baden-Württemberg)	NP, OP	< 0,01 – 0,49 (NP), < 0,01 – 0,19 (OP).	[2]*
EUA y Canadá (Grandes Lagos)	NP, OP	< 0,01 – 0,92 (NP), < 0,005 – 0,084 (OP), < 0,02 – 7,8 (NPE ₁ O), < 0,02 – 10 (NPE ₂ O).	[3, 4]*
Arroyos de los EUA (30 ríos)	NP, NPEO	< 0,11 – 0,64 (NP), < 0,06 – 0,60 (NPE ₁ O), < 0,07 – 1,2 (NPE ₂ O), < 1,6 – 14,9 (NPE ₃₋₁₇ O).	[5]*
Japón	NPEO, NP, OP	0,04 – 0,42 (NPE ₁ O), 0,04 – 0,52 (NPE ₂ O), < 0,02 – 0,3 (NP), < 0,02 – 0,09 (OP).	[6]*
Zonas costeras marinas y estuarios españoles	NPEO, NPEC, NP	< 0,2 – 11 (NPEO), < 0,1 (NPEC), < 0,15 – 4,1 (NP).	[7]*
Laguna de Venecia (Italia) – agua de estuario	NPEO, NPEC	1,1 – 38,5 (NPEO), 0,6 – 102 (NPEC).	[8, 9]*
Estuario Krka (Croacia)	NPEO, NP	< 0,02 – 0,44 (NP ₁ EO), < 0,02 – 1,3 (NP ₂ EO), 0,1 – 0,7 (NP ₃₋₁₈ EO), < 0,02 – 1,2 (NP).	[8, 9]*
Estuarios ingleses	NPEO, NP, OP	< 0,6 – 76 (NP _{1,2} EO), < 0,08 – 5,8 (NP), < 0,1 – 13 (OP).	[10, 11, 12]*
Países Bajos (Estuario Scheldt)	NPEO, NP, NPEC	0,04 – 2,7 (NPEO), 0,04 – 2,0 (NP), 0,09 – 12 (NPEC).	[13]*
EUA (Bahía de Jamaica)	NPEO, NP, OPEO, OP, NP halogenados	0,16 – 0,94 (NP ₁₋₃ EO), 0,077 – 0,42 (NP).	[14, 15]*
Costa de Israel (agua de mar)	NPEO	< 1,0 – 25	[16]*

- * [1] Petrovic, M.; Solé, M; López de Alda, M.J.; Barceló, D. (2002). *Environ Toxicol Chem* 21: 2146.
 [2] Bolz, U.; Hagenmaier, H.; Körber, W. (2001). *Environ Pollut* 115:291.
 [3] Bennet, E.R.; Metcalfe, C.D. (1998). *Environ Toxicol Chem* 17: 1230.
 [4] Bennie, D.T.; Sullivan, C.A., Lee H.B.; Peart, T.E.; Maguire, R.J.(1997). *Sci Total Environ* 193: 263.
 [5] Naylor, C.G.; Mieure, J.P.; Adams, W.J.; Weeks, J.A.; Castaldi, F.G.; Ogle, L.D.; Romano, R.R. (1992). *J. Am Oil Chem Soc* 69:695.
 [6] Tsuda, T.; Suga, K.; Kaneda, E.; Ohsuga, M. (2002). *Bull Environ Contam Toxicol* 68: 126.
 [7] Petrovic, M.; Rodríguez-Alba, A.; Borull, F.; Marce, R.M.; Gonzalez-Mazo, E.; Barceló, D. (2002). *Environm Toxicol Chem* 21: 37.
 [8] Kvestak, R.; Terzić, S.; Ahel, M. (1994). *Mar Chem* 46: 89.

- [9] Kvestak, R.; Ahel, M. (1994). *Ecotoxicol environ Saf* 28:25.
- [10] Blackburn, M.A.; Waldock, M.J. (1995). *Water Res* 29:1623.
- [11] Blackburn, M.A.; Kirby, S.J.; Waldock, M.J. (1999). *Mar pollut Bull* 38: 109.
- [12] Lye C.M.; Frid, C.L.J.; Gill, C.M.; Cooper, D.W.; Jones, D.M. (1999). *Environ Sci Technol* 33:1009.
- [13] de Voogt, P.; Kwast, O.; Hendriks, R. (2002). In D. Vethaak et al: *Estrogens and xeno-estrogens in the Aquatic environment of The Netherlands*. RIZA/RIKZ report 2002.001. The Hague. ISBN 9036954010.
- [14] Ferguson, P.L.; Iden, C.R.; Brownawell, B.J. (2000). *Anal Chem* 72: 4322.
- [15] Ferguson, P.L.; Iden, C.R.; Brownawell, B.J. (2001). *Environ Sci Technol* 35: 2428.
- [16] Zoller, U.; Hushan, M. (2001). *Water Sci Technol* 43:245.

Los alquilfenoles etoxilados (APEOs) forman parte de los componentes típicos usados como detergentes y presentan aproximadamente un 60% de biodegradabilidad y desde un 54% hasta un 58% de bio-eliminabilidad de metabolitos tóxicos (IPPC, 2003: Tabla cuya fuente es: 77, EURATEX, 2000).

Además de lo anteriormente expuesto, incluso con sistemas de tratamiento de efluentes altamente efectivos, que permiten que entren solamente cantidades triviales de APEO o de sus metabolitos en el medio acuático, surge una preocupación con el lodo resultante. A menos que este lodo esté sujeto a tratamientos como la incineración o la pirólisis, capaces de destruir la materia orgánica, el APEO o sus metabolitos pueden entrar en el agua superficial o en el agua subterránea (por la infiltración del compuesto, propagándose del lodo tratado o no tratado de los suelos destinados a la agricultura o por lixiviación de los vertederos) (IPPC, 2003).

Muchos países han restringido el uso de NPE. Además de eso, estos tensioactivos están en la lista de “Sustancias Peligrosas Prioritarias” con el objetivo de priorizar la acción reguladora hacia los cuidados de la Estructura Directiva del Agua (*Water Framework Directive*) (IPPC, 2003). Como una de las partes del contrato de la Convención de París, el Reino Unido hizo un pacto de que no usaría más el nonilfenol etoxilado como agente de limpieza industrial a partir del año de 2000 y que reduciría toda la descarga de esta sustancia en el medio ambiente (CES, 1993; citado por IEH, 1995).

2.4 – LA ESTRONA

Durante las últimas décadas, el gran incremento del número de compuestos orgánicos detectados en las aguas superficiales ha aumentado la preocupación sobre la contaminación de los recursos de agua. La principal razón para esto es el uso de las aguas superficiales como receptoras de las aguas residuales. Muchos efluentes de las ciudades y de las plantas industriales, que contienen una gran variedad de contaminantes, incluso después de su tratamiento, llegan a los ríos o lagos. Como la eliminación de los contaminantes por el tratamiento de agua aplicado frecuentemente no es completa, las aguas naturales, en la mayoría de las veces, contienen muchos químicos disueltos que pueden afectar los ecosistemas e impactar el abastecimiento de agua potable (Barceló et al., 2004).

Algunos estrógenos ambientales poseen un origen natural. El estradiol y sus principales metabolitos (estriol y estrona, y sus conjugados (básicamente los sulfatos y los glucuronidos) están presentes de manera natural en las hembras y en menor extensión en los machos. Los estrógenos naturales han mostrado ejercer efectos estrogénicos en peces a concentraciones en agua de (ng/L) mucho menores que los químicos industriales, como el

nonilfenol, que son efectivos en el rango de $\mu\text{g/L}$ (Alda et al., 2004). La Figura 2.8 presenta la estructura química de la estrona. La estrona, *CAS number*: 53-16-7, es un metabolito del 17β -estradiol (E2) (Schäfer et al., 2003; Comerton et al., 2007); posee un peso molecular igual $270,36 \text{ g/mol}$; la fórmula: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Schäfer et al., 2003); el diámetro igual a $0,8 \text{ nm}$; la constante de disociación ácida (pK_a) igual a $10,4$ (Schäfer et al., 2003; Nghiem et al., 2002); poca solubilidad en agua (13 mg/L a 20°C) (Nghiem et al., 2004); un coeficiente de partición octanol/agua (\log_{kow}) igual a $3,43$, sugiriendo una naturaleza hidrofóbica (Nghiem et al., 2004); los grupos funcionales hidroxila y carbonyl pueden facilitar la formación de puente de hidrógeno entre la molécula y las superficies (Nghiem et al., 2002) y no presenta carga para valores de pH neutros, pero tiene características oxidantes, pues es buena receptora de electrones (Schäfer et al., 2003).

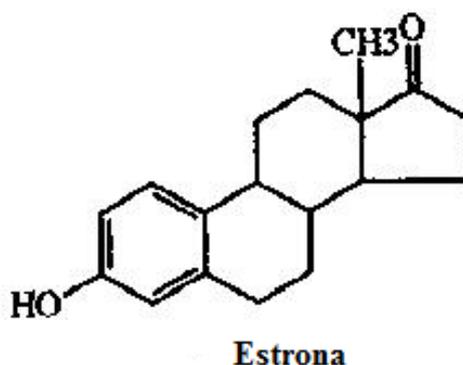


Figura 2.8 – Estructura química de la estrona (Wang et al., 2003).

Los esteroides naturales son excretados principalmente en la orina, normalmente como glucuronido o sulfatos conjugados, y una pequeña porción en los excrementos, como estrógenos libres (Desbrow et al., 1998; citados por Barceló et al., 2004). Consecuentemente, se podría esperar que los estrógenos conjugados (como la estrona-3-sulfato) estuvieran presentes en el ambiente acuático en mayores concentraciones que los estrógenos libres (como la estrona, por ejemplo). Con todo, en muchos estudios de seguimiento, esta proporción está frecuentemente invertida. Una explicación para esto es el hecho de que las formas conjugadas menos activas pueden ser desconjugadas durante el tratamiento de agua residual y en el ambiente, generando el compuesto libre. Otras fuentes potenciales de la estrona son las oxidaciones bioquímicas parciales del estradiol y la división de los conjugados glucuronidos de ambos estradiol y estrona, mecanismos que deberían también explicar la ausencia de estos otros compuestos (Barceló, et al., 2004; Schäfer et al., 2002).

Basado en la excreción humana diaria y en otros parámetros fisico-químicos como el factor de dilución, la adsorción a la materia sólida etc., y en las observaciones hechas por otros investigadores, el nivel esperado de la presencia de los estrógenos en muestras ambientales acuáticas está en ng/L (Baronti et al., 2000, citado por Barceló et al., 2004). Los niveles encontrados para la estrona variaron entre el límite de detección de $2,50 \text{ ng/L}$ en los meses de julio y agosto y de $21,7 \text{ ng/L}$ en el mes de febrero en el Río Llobregat. Citando algunos ejemplos, la estrona ha estado presente en algunos ríos alemanes (Ternes et al., 1999; citados por Barceló et al., 2004) en concentraciones entre $0,7$ y $1,6 \text{ ng/L}$, y en el río Támesis para concentraciones que varían entre $0,2$ y 17 ng/L (Xiao et al., 2001, citados por Barceló, 2004).

Concentraciones significativas de estradiol y de estrona son naturalmente excretadas por mujeres embarazadas y animales del sexo femenino. Así, se sospecha que los constituyentes y los productos de la degradación de las píldoras contraceptivas pueden entrar en el medio ambiente por medio de los efluentes de las aguas residuales urbanas. Los estrógenos parecen ser persistentes en el ambiente y ha sido indicado que los estrógenos aparecen en concentraciones mensurables (24 – 48 ng/L) en efluentes de aguas residuales usados para irrigación en Tel Aviv, Israel (Shore et al., 1993, citado por IEH, 1995).

El 17 β -estradiol siempre se mostró mil veces más activo que el más activo de los fenoles (IEH, 1995). Conforme Tanaka et al. (2001), citado por Fukuhara et al (2006), la actividad disruptora del estradiol es de 1000 – 10.000 veces mayor que la del nonilfenol y la actividad hormonal de la estrona es de 0,2 hasta 0,5 veces comparada con la del estradiol. Existe una gran preocupación con respecto a la eliminación de los disruptores endocrinos (EDCs) de los afluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, debido a la calidad del agua que será vertida en los ríos. Los procesos de tratamiento de las aguas residuales generalmente eliminan un 50% del total de estrógenos presentes, siendo el valor medio de la tasa de eliminación del 53,5% para estrógenos naturales y del 40% para estrógenos sintéticos (EE2) en el trabajo publicado por Cargouët et al. (2004).

En los ríos de la Francia, los estrógenos fueron detectados en concentraciones desde 1,0 a 3,2 ng/L con diferencias insignificantes entre los estrógenos sintéticos y los naturales (Cargouët et al., 2004). Investigaciones que detectaran muchos estrógenos, presentaron valores de E1 y de E2 de hasta 4,0 ng/L (Belfroid et al., 1999; Kuch and Ballschmiter, 2001; citados por Cargouët et al., 2004). Pero, los efluentes de las plantas de tratamiento de agua en el Reino Unido presentaron una concentración desde 1 hasta 80 ng/L (Desbrow et al., 1998, citado por Zhang y Zhou, 2005). Y efluentes de tres plantas de tratamiento de agua en Holanda presentaron estrona en concentraciones oscilando desde menos de 0,4 hasta 47 ng/L (Belfroid et al., 1999, citado por Zhang y Zhou, 2005). En efluentes de plantas de tratamiento de agua municipal de Alemania, la estrona medida fue 80 ng/L y en el Canadá fue 48 ng/L reportado por Ternes et al. (1999), citado por Zhang y Zhou (2005). En Suecia, la cantidad vertida de estrona fue menor encontrándose concentraciones de 5,8 ng/L (Larsson et al., 1999, citado por Zhang y Zhou, 2005).

Investigaciones en el Reino Unido han encontrado que los efluentes de aguas residuales y, en algunos casos, en ríos son estrogénicos, causando la producción de vitelogenina (proteína de la yema del huevo) en truchas machos. Investigaciones posteriores sobre una parte de las aguas residuales efluentes llevaron a la identificación de estrógeno y de 17 β -estradiol como la principal fuente de actividad estrogénica en muchos efluentes (EA, 1997; citado por Warhurst, 2004). Estas dos hormonas son naturalmente excretadas, de forma conjugada, en la orina de la mujer. En una parte de agua residual también fue detectado el etinil estradiol, proveniente de la píldora contraceptiva, en algunos efluentes, pero el estrógeno natural fue siempre el más importante. En efluentes de aguas residuales se encontraron otros estrógenos, como el alquilfenol (a pesar de no haber sido encontrado en los efluentes domésticos del Reino Unido) y otros.

Una lista preliminar de sustancias y categorías de sustancias prioritarias con características disruptoras endocrinas ha sido presentada, incluyendo dentro de la categoría de los esteroides, los estrógenos etinil estradiol, estradiol y estrona (Environment Agency,

Endocrine-Disrupting Sustances in the Environment, 1998; citada por Alda et al., 2001). Los niveles de estradiol en el ambiente, con todo, se han incrementado constantemente a través de los años, como el resultado del continuo crecimiento global de la población y de las prácticas de reproducción del ganado; consecuentemente, los mayores niveles de la hormona pueden ser esperados en ciertas áreas, como en los sitios donde existe mayor concentración poblacional, como en las grandes ciudades (Alda et al., 2001).

Debido al menor potencial estrogénico de los alquiflenoles (frecuentemente de tres a seis veces menor, en orden de magnitud, que el de los estrógenos), la menor concentración ambiental de los estrógenos puede, de hecho, presentar un mayor impacto ambiental. Una serie de estudios hechos para identificar los compuestos estrogénicos presentes en los efluentes de tratamiento de aguas residuales y evaluar sus efectos en pescados expuestos a estos efluentes, por medio de la medida de inducción de la producción de vitelogenina, ha concluido que los compuestos responsables de los efectos observados son principalmente los estrógenos esteroides naturales y los sintéticos (Alda et al., 2001).

2.5 – EFECTOS DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE

El Comité Europeo (CEC, 1999) concluyó que, respecto a los efectos de los disruptores endocrinos sobre la fauna, existen pruebas contundentes obtenidas a partir de estudios de laboratorio que muestran el potencial de varias sustancias químicas presentes en el medio ambiente en niveles de exposiciones posibles del punto de vista ambiental y a pesar de que la mayoría de los efectos observados han afectado zonas gravemente contaminadas, existen posibilidades de que el problema ocurra a escala mundial.

Por otra parte, fueron documentadas por la CEC (1999) alteraciones en la reproducción y en el desarrollo, debidas a las sustancias químicas perturbadoras de los procesos endocrinos en una serie de especies animales, a escala local y regional. Entre estas alteraciones, están incluidas:

- La masculinización de hembras de moluscos marinos debido al tributilestaño, que es un biocida utilizado en las pinturas anticrustantes, es probablemente el caso más claro de perturbación endocrina causada por una sustancia química presente en el medio ambiente. El molusco *Nucella Lapillus*, denominado corniño en el norte de la España y “dogwhelk” en inglés, es especialmente sensible, pues la masculinización de este molusco originó el declive o la extinción de poblaciones locales de todo el mundo, incluyendo zonas costeras de toda Europa y del mar del Norte.
- La disminución del espesor de las cáscaras de los huevos de aves debido al diclorodifeniletileno, que es probablemente el mejor ejemplo de alteración de la reproducción, causó graves disminuciones en las poblaciones de algunas especies de rapaces de la Europa y e de la América del Norte. La exposición al grupo del DDT durante el desarrollo está claramente asociada a la inducción de ovotestis en los ejemplares machos de las gaviotas del Oeste.
- Los disruptores endocrinos afectaron negativamente una serie de especies de peces. La exposición a ellos fue señalada como causa de alteraciones en los órganos

reproductores con consecuencias en las poblaciones de peces próximas a ciertas fuentes (por ejemplo: zonas de vertido) y en las áreas más contaminadas. No obstante, fue registrada una incidencia de perturbadores endocrinos más extensa en Reino Unido, donde fueron comprobados los efectos estrogénicos en los sistemas de agua dulce, estuarios y zonas costeras.

- En los mamíferos, las pruebas más evidentes proceden de los estudios de campo sobre las focas grises y manchadas del Báltico y de los estudios de semicampo sobre las focas comunes del mar de los *Wadden*, en las cuales se registraron alteraciones de las funciones reproductoras y de inmunidad debidas a policlorodifenilos presentes en la cadena alimenticia. Los efectos sobre la reproducción causaron disminución de la población y es probable que la supresión de funciones de la inmunidad contribuyeron para que se alcanzaran niveles masivos de mortalidad debido a infecciones por *morbillivirus*.
- En Florida (EUA) fue relacionado un grave vertido de plaguicida en un lago con distorsiones en el desarrollo y en las funciones de los órganos sexuales de los cocodrilos. En estudios experimentales, los efectos estrogénicos y anti-androgénicos observados en los reptiles fueron atribuidos a la exposición de sus huevos al grupo del DDT.

A pesar de la gran cantidad de compuestos endocrinos perturbadores ambientales presentes en el ambiente, estos frecuentemente no son analizados, haciéndose solamente una medida parcial de esta contaminación. Cualquier análisis de agua contaminada debe medir todos los metabolitos del disruptor endocrino ambiental, incluyendo los ácidos quilfenoxicarbónicos - en caso que estos sean considerables (Warhurst, 2004).

El agua residual urbana es considerada como la mayor fuente de entrada de contaminantes orgánicos en el ambiente. Los efluentes líquidos liberados en los ríos y océanos, la disposición de los lodos en el suelo y la liberación de productos orgánicos volátiles en la atmósfera contribuyen como fuente de contaminación. Hay mucha información sobre la presencia y la concentración de los microcontaminantes orgánicos en las aguas naturales, potables y en aguas residuales, pero sólo cerca de 3.000 compuestos orgánicos sintéticos fueron identificados de entre los 60.000 probables compuestos existentes. Las fuentes de estos compuestos proceden de los efluentes domésticos e industriales, de la lixiviación de los vertederos para la agricultura, o de la población urbana o de la atmósfera (Jobling et al., 1995).

Los medicamentos estrogénicos son prescritos principalmente para el control de la natalidad y como terapia de reposición de estrógenos. Entre ellos, el estrógeno sintético etinilestradiol (EE2), mestranol o el estradiol valerato son ampliamente utilizados. Estos compuestos, además de las hormonas naturales: 17β -estradiol (E2), estrona (E1) y el estriol (E3), son excretados por la mujer y consecuentemente encontrados en las aguas residuales (Aherne and Briggs, 1989; Lee and Peart, 1998; citados por Cargouët et al., 2004).

En Paris, en los afluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, predominan los estrógenos naturales con un valor medio entre 9,6 y 17,6 ng/L (Cargouët et al., 2004). Considerando que los humanos excretan más estrona (E1) y estriol (E3) que el 17β -

estradiol (E2) por la orina (Johnson et al., 2000; citado por Cargouët et al., 2004) se podría esperar que las concentraciones E1/E3 fueran mayores que E2, pero eso no siempre ocurre. El estrógeno sintético etinilestradiol (EE2) fue menos detectado que el estrógeno natural en los cuatro afluentes. Su valor medio osciló entre 4,9 a 7,1 ng/L, que representó 11 a 15% del total de esteroides detectados. Después del proceso de tratamiento del agua residual, los estrógenos eran aún detectados en efluentes con concentraciones medias de estrógenos naturales de 4,3 a 8,6 ng/L (Cargouët et al., 2004).

De acuerdo con Gaido et al. (1997), citado por Kanda (2003), la tasa del potencial estrogénico de los disruptores endocrinos sigue la tabla a continuación:

Tabla 2.3 – Tasa del potencial estrogénico de los disruptores endocrinos comparados con el estradiol (Gaido et al., 1997; citados por Kanda, 2003).

Compuesto	Tasa del Potencial Estrogénico
Estradiol	1,0
DES (dietilestilbestrol)	0,64
Coumestrol	0,1
p-Nonilfenol	0,0002
Bisfenol A	0,00007
β -Sitosterol	0,000004
Metoxicloro	0,0000002

Los compuestos alquilfenólicos son concentrados por organismos como los peces y los pájaros, llegando la contaminación hasta sus órganos internos con concentraciones entre diez y muchas miles de veces mayor que la del ambiente circundante (Warhurst, 2004).

Estudios sobre la variedad de sustancias químicas del grupo alquilfenol han mostrado que en peces existe una correlación entre la exposición y la tasa de reducción del crecimiento testicular. Los APEs han mostrado ser estrogénicos en peces, pájaros y mamíferos. A pesar de estar en el ambiente, generalmente los APEOs, en concentraciones bajas, pueden bioacumularse y han sido encontradas altas concentraciones en mejillón y salmón (Friends of the Earth, 1995).

Nuevas investigaciones en los EUA han revelado que el nonilfenol está presente en el aire atmosférico urbano contaminado de Nueva York y Nueva Jersey, aparentemente debido a la evaporación del Río Hudson (Dachs et al, 1999). La investigación hecha por la Inspección del Agua Potable del Gobierno de Reino Unido ha demostrado que varios productos para el transporte de agua potable contienen alquilfenoles y ftalatos que son transmitidos al agua. Una resina epoxi contiene 1,4 μg de dibutil ftalato por metro cuadrado en el agua en la primera hora tras la cura; una porción de cemento contiene 12,0 μg por metro cuadrado de nonilfenol etoxilado inmediatamente después de la cura, con alta lixiviación continuada durante tres días (ENDS, 1999c).

Numerosos estudios han asociado diversas patologías observadas en distintas especies animales expuestas a los disruptores endocrinos con actividades hormonales diferentes a la estrogénica. De entre los efectos observados, están:

1. Alteraciones de la función de las tiroides en aves y peces;
2. Disminución de la fertilidad en aves, peces, moluscos y mamíferos;
3. Disminución de la eficacia en el proceso de incubación en peces, aves y tortugas;
4. Pérdida de la masculinidad y feminización de peces machos, aves y mamíferos;
5. Pérdida de la feminidad y masculinización de peces hembras, gasterópodos y aves.
6. Alteraciones del sistema inmunológico en aves y mamíferos (Aranda, M. 2004).

La explicación posible para estas tendencias es el efecto de la interferencia de los contaminantes ambientales en la acción de las hormonas estrogénicas (Friends of the Earth, 1995).

La capacidad que los xeno-estrógenos tienen para interferir en la función endocrina de especies animales en su medio natural fue establecida hace más de 30 años. La disminución de la población de pájaros que se alimentan de pescados en algunas regiones de los Estados Unidos, debido a problemas reproductores graves, fue asociada a la exposición a pp'-DDE, que es un metabolito del pesticida organoclorado DDT. Posteriormente, otras observaciones medio ambientales relacionadas con la exposición masiva de poblaciones animales ayudaron a entender el problema de la perturbación hormonal. Como ejemplo, en Florida se vertió accidentalmente el pesticida dicofol (Keltano) en 1.980, en el lago Apopka, donde la población de caimanes disminuyó significativamente, aumentando la mortalidad de los huevos y de las crías, que languidecían y morían antes de los diez días. Fueron encontradas hembras adolescentes que presentaban severas anormalidades en los ovarios y niveles de estrógenos en la sangre dos veces más altos de lo normal. Los machos jóvenes estaban fuertemente afeminados, presentando penes anormalmente pequeños y los niveles de estrógenos en la sangre más altos de lo normal (Aranda, 2004; Friends of the Earth, 1995).

Más recientemente, en 1993, fue publicada por primera vez la observación experimental relativa a desórdenes de expresión del fenotipo sexual en peces. En Inglaterra, los peces machos capturados, en las proximidades de plantas de tratamiento de aguas residuales, presentaban características sexuales femeninas. Además, fue observada la producción de vitelogenina en los hígados de estos peces machos. La vitelogenina es una proteína sintetizada normalmente por las hembras en respuesta a una señal estrogénica. Varias sustancias químicas, especialmente los alquilfenoles encontrados en detergentes y plásticos, fueron identificados como responsables de causar estos efectos de feminización (Aranda, 2004).

En peces sometidos a ambientes estrogénicos se observó, además de la vitelogenina, hermafroditismo en los machos. Durante los años de 1978 y 1980, fue observada una alta incidencia de hermafroditismo en la población de peces del río Lea en *Hertfordshire*, en trabajos con el efluente del agua residual. Por otro lado, la masculinización de los peces fue encontrada en muchos puntos del efluente de industrias de papel de Florida. Otros síntomas encontrados en peces fueron daños al sistema de tiroides, disminución de la capacidad reproductora y una alta predominancia de deformidad embrionaria en salmón en el estudio de los Grandes Lagos en América del Norte (Friends of the Earth, 1995).

2.6 – EFECTOS DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS SOBRE LA SALUD HUMANA

Recientemente, algunos científicos han propuesto que productos químicos pueden actuar como disruptores del sistema endocrino de los hombres y de los animales. Una gran variedad de sustancias químicas han sido descubiertas como disruptoras de los sistemas endocrinos de los animales estudiados en laboratorio, y existe fuerte evidencia de que la exposición a estos productos químicos ha sido asociada a efectos adversos al desarrollo y a la reproducción de peces y animales en determinados lugares (Warhurst, 2004).

Un ejemplo de la consecuencia devastadora de la exposición a los disruptores endocrinos en animales en desarrollo, incluyendo humanos, es el caso de la potente droga dietilestilbestrol (DES), que es un estrógeno sintético. Antes de su prohibición, a comienzos de los años 1970, las actividades sanitarias prescribieron equivocadamente DES para muchas de los cinco millones de mujeres embarazadas para impedir el aborto espontáneo y promover el crecimiento fetal. Fue descubierto posteriormente que el DES afectó al desarrollo del sistema reproductivo de las niñas en la pubertad y causó cáncer vaginal. Desde entonces, el Congreso ha mejorado la evaluación y el proceso de reglamentación de las drogas y de otras sustancias químicas. El reciente requisito para el establecimiento de un programa de prohibición para el disruptor endocrino es un paso altamente significativo.

La exposición humana a estos productos químicos puede darse por las siguientes vías, según Aranda (2004):

- Absorción por medio de la piel por la utilización de champús, cosméticos, lubricantes espermicidas y detergentes domésticos e industriales;
- Agua potable contaminada, extraída de los ríos contaminados;
- Inhalación e ingestión de pesticidas en spray;
- Contaminación de alimentos por campos enriquecidos por lodos de agua residual que contienen alquilfenoles.

Poco se conoce sobre los posibles efectos de los disruptores químicos hormonales en los seres humanos. La mayoría de las evidencias sobre la toxicidad de los disruptores hormonales vienen de estudios en animales o en cultivos de células, incluyendo células humanas. Existen pocos datos sobre la evaluación de los efectos en seres humanos, en parte debido a la inaceptable experimentación en humanos. Con todo, existen algunas tendencias preocupantes en cuanto a la salud de ambos, hombre y mujer (Warhurst, 2004).

En los últimos años, los estudios médicos han demostrado un deterioro de la salud reproductiva humana en los países más industrializados. Las observaciones implican diferentes sistemas hormonales y distintas aproximaciones conceptuales (Aranda, 2004):

- 1) Los estudios epidemiológicos sugieren una caída importante en el recuento del esperma en diferentes países como Dinamarca, Francia, Bélgica, Gran-Bretaña, Holanda y Canadá, pero las diferencias entre regiones de un mismo país parecen ser muy importantes.

- 2) Asistimos a un aumento en la incidencia de alteraciones en el desarrollo de los órganos genitales, enfermedades como las testiculares. Criptorquidia y hipospadias son cada vez más frecuentes.
- 3) En poblaciones industrializadas, se describen alteraciones funcionales del desarrollo sexual como el surgimiento de la menstruación en edades cada vez más precoces (menarquia precoz).
- 4) Se diagnostican hoy en día con frecuencia enfermedades que eran desconocidas hasta poco tiempo, como es el caso de la endometriosis.
- 5) Aumentó la incidencia del cáncer en los órganos que dependen de las hormonas, como es el caso de mama, de próstata, testículo y ovario, siendo una de las principales causas de mortalidad en el mundo occidental.

Se ha sugerido que un componente medioambiental está en el origen de las enfermedades indicadas anteriormente. Además, el hecho de que dichas enfermedades presentan una causa hormonal y coinciden con los datos referidos a las especies animales, apoya la hipótesis de su posible asociación con los disruptores endocrinos (Aranda, 2004).

2.6.1 – Tendencias preocupantes respecto a la salud del hombre

El cáncer de testículo aumentó su incidencia en un 55% entre los años de 1979 y 1991 en Inglaterra y País de Gales. Se produjeron 1137 nuevos casos de cáncer testicular en 1991 (datos de la Compañía de Investigación de Cáncer, enero de 1998). El cáncer de testículo ha ocurrido principalmente como consecuencia de problemas ocurridos durante el desarrollo del individuo en el útero materno, siendo los disruptores hormonales químicos la causa hipotética de este aumento de la incidencia del cáncer (Skakkebaek et al, 1998).

Considerando que el cáncer de testículo es principalmente una enfermedad que se produce en hombres jóvenes, el aumento de la edad de la población no justifica el aumento de este cáncer, como ocurre en la mayoría de los otros cánceres. La tasa medida de otros países refleja un aumento del 300% entre los años de 1945 y 1990 en Dinamarca y un crecimiento anual del 2,3% en los países Bálticos (IEH, 1995). Está claro que las tasas de aumento e incidencia del cáncer de testículo varían entre los diferentes países, como es el caso de Finlandia, que presenta la menor incidencia de esta enfermedad en Europa. Los finlandeses también presentan mayor cantidad de esperma en la Europa (Jensen et al., 1995). Se cree que el cáncer de testículo tiene su origen antes del nacimiento.

Muchos estudios recientes sugieren que la cantidad de esperma se ha reducido en los últimos 40 o más años. El recuento de esperma en Europa se ha reducido hasta 3,1 millones/mL/año en el período de 1971 a 1990 (Swann et al., 1997). Una de las tendencias preocupantes mostradas en algunos estudios es la correlación entre el año de nacimiento y el recuento de esperma, donde los nacidos más recientemente presentan un menor recuento de esperma (Lancet, 1995). Un estudio sobre el recuento de esperma de hombres escoceses mostró que el hombre nacido en los años 1970 está produciendo 25% menos esperma que el hombre nacido en los años 1950 (Irvine et al., 1996). Sin embargo, un estudio menor publicó que el recuento de esperma realizado en Toulouse, en Francia, no declinó entre los años de 1977 y 1992. Este estudio contrasta con una investigación realizada en París donde

se demostró un descenso del recuento. Los autores sugieren que esta diferencia puede atribuirse a diferencias ambientales (Bujan et al., 1996).

La tasa de nacimiento de hombres respecto a mujeres ha declinado en los últimos 20 – 40 años en Dinamarca, en los Países Bajos, Suecia, Alemania, Noruega, Finlandia, Canadá y en los Estados Unidos; así han nacido menos niños que la cantidad normalmente esperada. Aunque no están claras las causas, se ha sugerido que la contaminación ambiental y los disruptores hormonales químicos son una posible causa. Esta hipótesis es la defendida a partir de los datos de Seveso, Italia, donde un accidente industrial liberó grandes cantidades de dioxinas. Tras haber pasado ocho años del accidente, nacieron 12 niñas y ningún niño de nueve parejas que estuvieron altamente expuestos a dioxinas (Davis et al., 1998; Raloff, 1998).

2.6.2 – Tendencias preocupantes respecto a la salud de la mujer

Se estima que el cáncer de mama ha aumentado su incidencia en 1% anual desde los años de 1940 en los Estados Unidos de América, y ha aumentado en un 50% en Dinamarca entre los años de 1945 y 1980 (IEH, 1995). También ha aumentado su incidencia en el Reino Unido durante las últimas décadas. Las investigaciones han sugerido una relación entre el cáncer de mama y la exposición a los disruptores químicos hormonales tales como el DDT, las dioxinas y a los PCBs (Wolf et al., 1997).

Otras investigaciones sugieren que las jóvenes en los EUA están alcanzando la pubertad, actualmente, antes que en los estudios realizados en el pasado (Herman-Giddens et al., 1997). El papel potencial que las sustancias químicas ejercen en este cambio se corrobora con un estudio que compara el comienzo de la pubertad en niñas con los niveles de dos compuestos químicos sintéticos persistentes, PCBs y DDE en sus madres durante el embarazo. Las niñas cuyas madres fueron expuestas a una mayor cantidad de DDE y PCBs durante el embarazo, iniciaron la pubertad 11 meses más temprano que las niñas con menor exposición. En cambio, el inicio de la pubertad en chicos no resulta afectado. Otros estudios demuestran que las chicas que inician la pubertad más temprano poseen un riesgo mayor de presentar cáncer de mama (Boyce, 1997).

3.0 – DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL AGUA

Antes de proceder a la eliminación de los disruptores endocrinos del medio acuático, hace falta saber cuales están presentes en el agua o cuales son de nuestro interés y en qué concentraciones están presentes. Para eso, existen algunas técnicas analíticas que sirven para detectar y cuantificar estos contaminantes. En este capítulo, el Subtítulo 3.1 muestra brevemente algunas de estas técnicas analíticas, mientras que el Subtítulo 3.2 presenta una idea general sobre la técnica de cromatografía líquida utilizada para los análisis de los disruptores hormonales, el Subtítulo 3.3 expone brevemente la cuestión de la validación del método analítico y el Subtítulo 3.4 presenta los antecedentes referentes a los métodos analíticos para cuantificar la estrona y/o el nonilfenol.

3.1 – CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Desde el punto de vista analítico, los métodos biológicos y los de separación son los más adecuados para el seguimiento de los xeno-estrógenos en muestras ambientales. Considerando los métodos biológicos, los que más se destacan son los inmuno-ensayos, que tienen como principio la producción de anticuerpos y/o receptores para enlazar específicamente las sustancias que presentan actividad estrogénica. Existen otros métodos biológicos en la literatura, como las líneas celulares y los ensayos de DNA, apuntados como alternativas al seguimiento de los xeno-estrógenos en muestras ambientales, pero parece que los biosensores tienen su sitio garantizado en el futuro (Nogueira, 1999).

Como los métodos biológicos son muy rápidos en la identificación, para los más variados tipos de contaminantes químicos, se han desarrollado para analizar trazas en muestras ambientales. Pero, a pesar de ser rápidos, sensibles y específicos, ellos presentan límites de detección relativamente bajos (0,1 ppb), a veces son caros y no son eficientes para la identificación inequívoca de los xeno-estrógenos de interés, principalmente si el objetivo es identificar los tipos de sustancias presentes en las muestras ambientales. Para vencer estas limitaciones, se utiliza los métodos de separación, principalmente las técnicas cromatográficas y electroforéticas, que han demostrado más eficiencia y versatilidad para detectar un extenso grupo de xeno-estrógenos (Nogueira, 1999).

La cromatografía de gases capilar acoplada a la espectrometría de masas (GC/MS) se presenta como una técnica analítica muy evolucionada, general, reproducible y sensible, para el seguimiento de un largo conjunto de xeno-estrógenos en muestras ambientales (Nogueira, 1999).

De acuerdo con López de Alda y Barceló (2001), la cromatografía de gas acoplada al espectrómetro de masas es la técnica más utilizada para determinar los estrógenos y los progestágenos en extractos del agua residual, utilizando el gas helio como transportador, con temperaturas variando desde 45°C hasta 300°C. Tanto la detección con espectrómetro de masas (MS) como con tándem con el espectrómetro de masas (MS/MS) utilizan el modo de seguimiento del ion seleccionado (SIM) y los límites de detección encontrados por GC/MS está en el rango de 0,5 – 74 ng/L y por la GC/MS/MS está en el rango de 0,1 – 2,4 ng/L.

Comparando la GC y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada con espectrometría de masas, ambas técnicas presentan exactitud y repetitividad satisfactorias, siendo la HPLC ligeramente más sensible que la GC. La GC presenta la desventaja de requerir la derivatización de las muestras antes de los análisis por GC/MS o por GC/MS/MS, consumiendo más tiempo y pudiendo ser una fuente de inexactitud. Además de esto, la GC/MS utiliza una amplia librería de espectros de masa para identificar los picos desconocidos de las fracciones de estrógenos, no ocurriendo lo mismo con la HPLC/MS (López de Alda y Barceló, 2001).

Hubo un avance considerable en la tecnología para determinar los estrógenos, con la introducción del espectrómetro de masas acoplado al GC o al HPCL, mejorando la eficacia de los métodos cromatográficos, reduciendo los límites de detección y colaborando en la identificación del analito (López de Alda y Barceló, 2001).

El tratamiento previo de las muestras ambientales para los análisis cromatográficos de xeno-estrógenos, particularmente de muestras acuosas y sedimentos, requiere el empleo de técnicas de extracción y concentración como la SPE (extracción en fase sólida). La SPE surge como la técnica de extracción más general, adecuada para todo tipo de xeno-estrógenos simultáneamente, muy selectiva y con posibilidad de analizar muestras ambientales a gran escala, fundamentalmente de forma automatizada (Barceló, 2000, citado por Nogueira, 1999). Ella posibilita la utilización de diversos tipos de fases estacionarias, permitiendo la extracción en fase sólida secuencial (SSPE), en caso de que el rango de polaridades de los xeno-estrógenos en estudio sea elevado. Presenta fácil manipulación y permite igualmente limpiar potenciales compuestos interferentes en las muestras más sucias. Además, un paso de derivación puede llevarse a cabo siempre que las muestras en particular lo exijan, lo cual presenta ciertas ventajas analíticas (Nogueira, 1999). A pesar de la desventaja de aumentar la manipulación, las técnicas de extracción en fase sólida (SPE) y micro-extracción en fase sólida (SPME), basadas en los principios de adsorción selectiva, han ido sustituyendo la extracción líquido-líquido convencional, pues ellas permiten alcanzar límites de detección más bajos, recuperar y aislar selectivamente los analitos con diferente polaridad, reduciendo al máximo la cantidad de disolventes utilizados (Nogueira, 1999).

La combinación con métodos biológicos a través de ensayos de inmuno-extracción puede ser un seguimiento eficiente de los xeno-estrógenos de muestras ambientales en un futuro próximo, pues estos ensayos consisten en el aislamiento selectivo (por medio de la SPE) de clases restringidas de xeno-estrógenos de muestras ambientales seguida de métodos cromatográficos (Nogueira, 1999).

En las últimas décadas, la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas (LC/MS) y también en tándem con la espectrometría de masas (LC/MS/MS) ha experimentado un gran progreso, posibilitando los análisis de muchos contaminantes ambientales de una manera rápida, más conveniente y más sensible. Es posible el análisis de estos compuestos en el ambiente, rutinariamente, para niveles de ng/L y ng/g, e incluso para niveles de pg/L y pg/g (López de Alda et al., 2003; Petrovic et al., 2002). La Tabla 3.1 hace una síntesis de las ventajas y desventajas de algunos métodos para la detección de disruptores endocrinos en el medio acuático.

Tabla 3.1 – Ventajas y desventajas de algunos métodos para la detección de disruptores endocrinos en el medio acuático.

Método	Ventajas	Desventajas
Método biológico para xeno-estrógenos, por ejemplo: inmuno-ensayos.	<ul style="list-style-type: none"> . Los ensayos son rápidos, sensibles y específicos. 	<ul style="list-style-type: none"> . Presentan límites de detección relativamente bajos (del orden de 0,1 ppb). . No responden eficazmente a la identificación de los xeno-estrógenos.
Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC/MS)	<ul style="list-style-type: none"> . Técnica evolucionada, robusta, reproducible, sensible. . Sirve para el seguimiento de un largo conjunto de xeno-estrógenos en muestras ambientales (Nogueira, 1999). 	<ul style="list-style-type: none"> . Requiere la derivatización de compuestos con baja volatilidad, como es el caso del nonilfenol, dificultando los análisis.
Cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas (LC/MS)	<ul style="list-style-type: none"> . Técnica rápida, robusta, más conveniente y más sensible. . Técnica más adecuada para analizar los EDCs, como los alquilfenoles, las hormonas sexuales esteroides y los fármacos. . Se puede analizar los compuestos para niveles de ng/L y hasta para pg/L. 	<ul style="list-style-type: none"> . Necesidad de desarrollar el método para cada analito específico.

3.2 – LA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

La cromatografía líquida (HPLC) es un método físico-químico de separación. La separación ocurre en el interior de una columna rellena con una fase estacionaria, que se compone de una fase fija sólida o de un líquido polar o apolar ligado. La fase móvil es un solvente que se bombea y atraviesa la fase estacionaria. El análisis empieza cuando se introduce la muestra en la columna por medio de una válvula de inyección. La separación ocurre debido al equilibrio de distribución del soluto entre las dos fases: la estacionaria y la móvil (Leite, 2002; y Snyder et al., 1979). Después de la separación, viene la detección, que puede utilizar: el detector por arreglo de diodos (DAD), el detector espectrofotométrico de absorción ultravioleta y visible (UV-VIS), el detector de fluorescencia (FL) o la técnica de detección por masas (Ternes et al., 2001), donde la técnica LC/MS/MS está muy indicada para analizar compuestos polares en muestras ambientales, debido a su especificidad y selectividad (Xiu-Sheng et al., 2002; citados por Suchara, 2007).

En la actualidad, la técnica más adecuada para el análisis de los compuestos considerados como contaminantes emergentes, como los tensioactivos alquilfenólicos, las hormonas sexuales esteroides y los fármacos es la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas (LC/MS) y también en tándem con la espectrometría de masas (LC/MS/MS). En las últimas décadas, esta técnica ha experimentado un progreso notable, en términos de

desarrollo tecnológico y de aplicación, que ha hecho posible los análisis de muchos contaminantes ambientales de una manera rápida, más conveniente y más sensible. El análisis de los compuestos mencionados en el ambiente es posible para niveles de ng/L y ng/g, e incluso para niveles de pg/L y pg/g, rutinariamente (López de Alda et al., 2003; Petrovic et al., 2002).

La interfase, utilizada en esta técnica, ha cambiado considerablemente, resultando mucho más sofisticada y eficaz. Hoy, las interfaces más ampliamente usadas para los análisis de esteroides, drogas, tensioactivos y contaminantes orgánicos en general, en el ambiente acuático, son el *electrospray* (ESI) y la ionización química a presión atmosférica (APCI). La interfase ESI es particularmente adecuada para los análisis de compuestos polares, mientras que la APCI es más efectiva para los análisis de sustancias que poseen media y baja polaridad (López de Alda et al., 2003; Petrovic et al., 2002). Esta última interfase ha sido conectada a una variedad de analizadores de masas, incluyendo el “*single and triple quadrupole*”, la “*orthogonal-acceleration time – of – flight*” (oaTOF), el “*ion trap*” en los instrumentos de espectrometría de masas (López de Alda et al., 2003).

Para el análisis por LC/MS de las hormonas sexuales esteroides y de los compuestos sintéticos relacionados, se ha usado tanto el APCI como el ESI, pero el ESI en mayor proporción. Los análisis de estrógenos se han realizado, en muchos casos, con la interfase ESI operando en modo de ionización negativo (NI). Con esta técnica (ESI-NI), la sensibilidad encontrada en los análisis, para la mayoría de los estrógenos, es considerablemente mejor que con la interfase ESI operando en el modo de ionización positivo (PI) y que con la interfase APCI operando en el modo NI (Baronti, C. et al., 2000; López de Alda et al., 2000; citados por López de Alda et al., 2003). Con todo, algunos estudios recientes (Laganà et al., 2000; Seifert et al., 1999; Rose et al., 2002; citados por López de Alda et al., 2003) indican que la interfase APCI operando en el modo PI puede proporcionar sensibilidades comparables en muchos casos a la ESI en el modo NI (López de Alda et al., 2003). Para la determinación de estrógenos, la técnica seleccionada ha sido la LC/ESI-MS/MS en el modo NI que presenta límites de detección (LoD) de 0,1 a 10 ng/mL (Díaz-Cruz, 2003). La Figura 3.1 muestra el espectro obtenido para la estrona por LC/ESI(NI)-MS/MS por Gentili et al. (2002); citado por López de Alda et al. (2003) y el esquema de fragmentación.

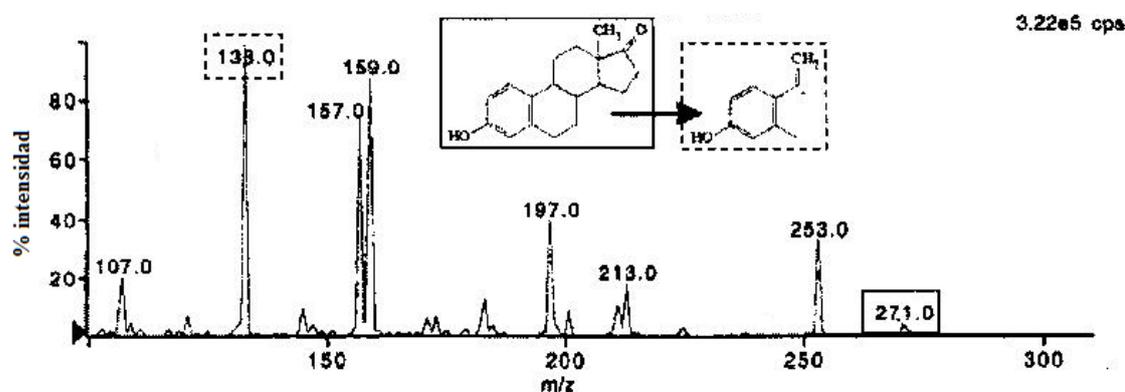


Figura 3.1 – Espectro del ion obtenido del barrido completo de la estrona por APCI(PI)-MS-MS (Laganà et al., 2000; citados por López de Alda et al., 2003).

Para la determinación de los analitos, la LC/MS ha sido aplicada principalmente en el modo de seguimiento del ión seleccionado (SIM), mientras que la LC/MS/MS ha sido más aplicada en el modo de seguimiento de la reacción seleccionada (SRM). La LC/MS/MS ofrece mejor sensibilidad y selectividad en el análisis de las trazas de contaminantes ambientales. Una aproximación para aumentar la selectividad y evitar los falsos positivos es el uso del TOF-MS. El instrumento oa-TOF-MS se hizo comercialmente disponible hace unos 4 – 5 años y combina la capacidad para desempeñar la determinación precisa de masas con una excelente sensibilidad para identificar. Otra técnica muy potente resulta de la combinación de un cuadrupolo como primera interfase y uno oa-TOF como segunda interfase para el MS-MS, conocido como el Q-TOF. Con todo, ninguno de estos dos avances de la técnica (LC-oa-TOF-MS y LC-Q-TOF-MS) ha sido empleado aún rutinariamente para la determinación cualitativa o cuantitativa de los esteroides, drogas y tensioactivos alquilfenólicos en muestras ambientales, probablemente debido a su, hasta el momento, alto precio comparado con los instrumentos de “*ion-trap*” y de “*triple quadrupole*” (López de Alda et al., 2003).

Los análisis de los micro-contaminantes en el ambiente son difíciles debido a la complejidad de las matrices ambientales y debido a normalmente muy bajas concentraciones de los analitos. Muchas veces, hace falta concentrar los analitos para aislarlos de la matriz y llegar a los límites de detección (LoDs) requeridos. Un procedimiento analítico típico incluye varios pasos de preparación de la muestra, como la filtración, la extracción, la purificación y la evaporación (López de Alda et al., 2003; Díaz-Cruz et al., 2003).

La filtración puede utilizar filtros de fibra de vidrio con un tamaño de poro entre 0,22 y 1,2 μm para retener material orgánico y materia en suspensión. Desbrow et al., (1998); citados por López de Alda y Barceló (2001), comprobaron que los componentes estrogénicos no se quedaron en los filtros y continuaron presentes en la fase disuelta de las muestras, mostrando que la filtración no interfiere en los resultados cuantitativos de los analitos. Otros investigadores, como Huang et al. (2001); citados por López de Alda y Barceló (2001) también llegaron a una conclusión similar, después que obtuvieron el 99% de recuperación del estradiol añadido a un efluente de agua residual, a pesar de haber pasado por un filtro de polipropileno de 0,22 μm .

La extracción de los estrógenos y de las progesteronas del agua se lleva a cabo normalmente por la extracción en fase sólida (SPE) “*off-line*” con discos o, más frecuentemente, con cartuchos. El cartucho “*octadecyl (C18 – bonded silica)*” es el adsorbente más extensamente usado, a pesar de que también se utilizan los adsorbentes poliméricos y el carbón grafito negro (López de Alda et al, 2003; Petrovic et al, 2002). La aplicación de la extracción por inmuno-sorbente para el análisis ambiental no es adecuada, debido a la dificultad en obtener anticuerpos para los contaminantes ambientales comunes (López de Alda et al., 2003). El modo online de la SPE y la extracción líquido-líquido raramente ha sido notificado (López de Alda y Barceló, 2001).

Para la preconcentración de tensioactivos alquilfenólicos de muestras de agua, la SPE es considerada la técnica más apropiada en términos de velocidad, de selectividad y de porcentaje de recuperación. Considerando otros métodos convencionales, como la extracción líquido-líquido (LLE), la SPE es el preferido. El *octadecyl (C18) bonded silica* ha sido el material para la SPE más ampliamente empleado para la extracción de los

compuestos alquilfenólicos tanto ácidos como neutros, con una eficacia de extracción del agua residual y del agua superficial mayor que el 80% para todos los compuestos investigados. López de Alda et al. (2003) desarrollaron un procedimiento secuencial usando dos cartuchos de diferentes materiales (C₁₈ y polimérico) acoplados en serie para la SPE para extraer y fraccionar los APEOs y sus productos de degradación ácidos y neutros. La desorción de los analitos capturados por el cartucho se lleva a cabo, generalmente, con metanol, acetona, di-cloro-metano o con sus mezclas.

Antes de la detección con MS, la separación por LC de los estrógenos (conjugados y no conjugados) y de la progesterona se efectúa en la fase estacionaria de la *silica octadecyl*. Como fase móvil, se usan, normalmente las mezclas de agua-metanol y, más frecuentemente, agua-acetonitrilo con solvente orgánico, utilizando el gradiente de elución de 10 a 50% a 100% (López de Alda et al., 2003).

Con la intención de mejorar la sensibilidad de la detección por MS, se puede modificar la fase móvil con ácido acético 0,1% (Seifert et al., 1999; citados por López de Alda et al., 2003), con ácido fórmico 0,2% (Rose et al., 2002; citados por López de Alda et al., 2003), con acetato de amonio 10 mM (Croley et al., 2000, citados por López de Alda et al., 2003) o por adición de una post-columna de amonio (Baronti et al., 2000; Gentili et al., 2002; citados por López de Alda, 2003).

Sobre los diferentes grupos de los EDCs, algunos compuestos están bien estudiados y hay métodos estandarizados disponibles para su determinación, como los métodos EPA para la determinación de dioxinas cloradas, *furans* y bifenilos (U.S.Environmental Agency, Método 1613 (1994) y Método 1668 (1997)), mientras otros EDCs (por ejemplo las hormonas sexuales) están menos estudiados y los métodos apropiados todavía están por desarrollar (Petrovic, et al., 2002).

3.3 - VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

3.3.1 – Consideraciones generales

La validación del método es el proceso que sirve para probar que un método analítico es adecuado al uso pretendido (Green, 1996; Barros, 2002). Para eso, hace falta especificar los requisitos del método; determinar las características del método; verificar si los requisitos pueden ser atendidos con la utilización del método; y hacer una declaración sobre la idoneidad del método (NBR ISSO/IEC 17025, 2001; citado por Barros, 2002). En otras palabras, validar un método es el proceso que establece las características de empleo del método, las limitaciones del método, la identificación de los factores que pueden cambiar las características del método, los límites de detección de los analitos, las interferencias de las matrices, los niveles de precisión y la exactitud del método (EURACHEM Guide, 1998).

Existen dos tipos de validación de método: uno llamado validación en el laboratorio, que cumple las etapas de validación dentro de un único laboratorio sin verificar la reproductibilidad y sirve como desarrollo preliminar de una validación completa y para publicación de artículos en revistas científicas; y otro llamado de validación completa que verifica los parámetros de empleo del método dentro del laboratorio y entre laboratorios diferentes, estableciendo la reproductibilidad del método y la incertidumbre expandida

considerando el método como un todo, pudiendo ser aceptado como una metodología oficial (Ribani et al., 2004).

En el proceso de validación de un método analítico, las características investigadas son: especificidad; exactitud; precisión; rango de aplicación; límite de detección; límite de cuantificación; recuperación; robustez; e incertidumbre (INMETRO, 2003; Barros, 2002).

Se debe validar un método cuando existe la necesidad de verificar si los parámetros de utilización del método son adecuados para una cuestión analítica particular, como en los siguientes casos: en la existencia de un nuevo método; en la revisión de un método establecido con la finalidad de mejorarlo o extenderlo para un nuevo problema; cuando el control de calidad indica que el método está cambiando con el tiempo; cuando el método es usado en un laboratorio diferente, o con otros analistas o instrumentación diferente; y para demostrar la equivalencia entre dos métodos o entre un método nuevo y uno estándar (EURACHEM Guide, 1998).

Para demostrar la evidencia objetiva de la validez del método es importante utilizar las herramientas estadísticas adecuadas, como los test de hipótesis (t de Student y F); el rechazo de valores dudosos (Grubbs y Cochran); el análisis de la variancia y la regresión lineal; entre otras (Barros, 2002).

Las primeras informaciones importantes para la validación de un método son sobre la estabilidad de los reactivos, de las fases móviles, de los patrones y de las soluciones. La estabilidad de las soluciones es esencial para permitir el retraso debido a averías del instrumento o el análisis durante toda la noche usando “autosamplers”, con la finalidad de ensayar la rutina de preparación y análisis de las muestras diarias. Por eso se deben ensayar los límites de estabilidad, debiendo analizar las muestras y los patrones sobre, por lo menos, un periodo de 48 horas, cuantificando los componentes y comparándolos con patrones recién preparados. En el caso de que las soluciones no sean estables dentro de 48 horas, se deben identificar las condiciones de almacenamiento y/o aditivos que puedan mejorar su estabilidad (Green, 1996).

Para que la estabilidad sea aceptable puede ocurrir un cambio máximo del 2% en el patrón o en la respuesta de la muestra, comparado a los patrones preparados recientemente. Si la fase móvil guardada produce una cromatografía equivalente y resultados analíticos dentro del 2% del valor obtenido con la fase móvil fresca, entonces se considera que la fase móvil presenta una estabilidad aceptable (Green, 1996).

El proceso de validación de un método puede ser tedioso, pero la calidad de los datos generados con el método está directamente vinculado al proceso. Muchos investigadores han experimentado las consecuencias de métodos inválidos debido a, por ejemplo, limitaciones de tiempo para una validación adecuada (Green, 1996).

Los próximos subtítulos describen, de una manera general, algunos de los parámetros presentes en la validación de un método analítico.

3.3.2 – Curva de calibración

La curva de calibración es la relación entre la respuesta del instrumento y las concentraciones conocidas del analito y debe ser construida para cada analito presente en

la muestra. Las concentraciones utilizadas deben estar dentro del rango especificado en la validación del método analítico (*Guidance for Industry*, 2001).

Para su obtención, se debe utilizar seis o más muestras con patrones de calibración; los patrones de calibración deben estar uniformemente espaciados sobre todo el rango de interés; el rango debe abarcar desde cero hasta 150% o desde 50% hasta 150% de la concentración que será determinada por el método, debiendo elegir el rango más adecuado a su utilización; y las tandas de calibración se deben realizar por duplicado o triplicado (o más), en orden aleatorio (IUPAC, 2002).

Para la construcción de la curva de calibración se debe utilizar una muestra blanca (muestra sin el patrón interno), una muestra cero (muestra con patrón interno) y seis u ocho muestras con concentraciones cubriendo el rango especificado, incluido el límite de cuantificación inferior. La curva de calibración debe presentar resultados con un desvío del límite de cuantificación inferior menor del 20%, mientras que los demás desvíos deben ser inferiores al 15%. Por lo menos cuatro de los seis niveles de concentración deben estar dentro de este criterio (*Guidance for Industry*, 2001).

3.3.3 - Especificidad del método

La especificidad o selectividad del método es la capacidad que un método posee para cuantificar exactamente y específicamente el analito de interés, bajo las condiciones determinadas para el ensayo, en la presencia de otros componentes en la matriz de la muestra (NATA Tech Note#13, citado por EURACHEM Guide, 1998), o sea, es la capacidad que un método tiene de medir solamente el analito de interés (AOAC – PVMC, citado por EURACHEM Guide, 1998; ICH, 2005), con exactitud, en presencia de otros interferentes que puedan estar presentes en la matriz de la muestra (Barros, 2002; ICH, 2005), como por ejemplo: las impurezas, la formulación de placebo, las síntesis intermediarias, excipientes y los propios constituyentes de la matriz (ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95, citado por EURACHEM Guide, 1998; Green, 1996). “La selectividad garantiza que el pico de respuesta sea exclusivamente del compuesto de interés” (United States Pharmacopeia Convention, 1999; y Vessman et al., 2001; citado por Ribani et al., 2004). Así, la selectividad y la especificidad son parámetros que sirven para garantizar la fiabilidad de las medidas en la presencia de interferencias (EURACHEM Guide, 1998).

Para confirmar la identidad y la selectividad del método para un analito, hace falta garantizar que la señal atribuida al analito, producida en una medición, es solamente debido al analito y no a la presencia de alguna otra sustancia física o química que presente resultados coincidentes (EURACHEM Guide, 1998).

Se puede demostrar la especificidad del método analítico, en vías de desarrollo, evaluando el desvío de los resultados obtenidos haciendo el análisis del analito de interés en muestras que contienen todos los interferentes y los resultados obtenidos con muestras que contienen solamente el analito investigado (Barros, 2002; Green, 1996). En el caso de que los interferentes sean desconocidos, se puede evaluar la especificidad del método haciendo la comparación de los resultados con otros métodos o técnicas independientes (Barros, 2002).

3.3.4 - Exactitud del método

La exactitud del método es la proximidad o grado de concordancia entre el valor verdadero y el valor medio obtenido de una serie de resultados (ICH, 2005; Barros, 2002; EURACHEM Guide, 1998).

Para determinar la exactitud de un método, se debe realizar por lo menos 9 medidas sobre 3 niveles de concentración, dentro del intervalo especificado (ICH, 2005). Se puede determinar la exactitud utilizando uno de los cuatro métodos indicados a continuación (Green, 1996):

- a) Analizando una muestra de concentración conocida y haciendo la comparación entre el valor medido y el valor verdadero. Para eso, se utilizan los patrones referenciados por el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST), pero puede ocurrir que haya analitos que aún no estén disponibles;
- b) Comparando los resultados obtenidos por el nuevo método con los resultados obtenidos por un método alternativo existente que sea exacto;
- c) Recuperando las cantidades conocidas del analito introducido en la matriz de una muestra. Para esto, se introduce el analito en una matriz blanca por triplicado en un rango del 50 a 150% de la concentración deseada y se calcula el porcentaje de recuperación;
- d) Recuperando cantidades conocidas del analito introducido en la matriz de una muestra, utilizando la técnica de adición de patrón interno. Se utiliza este método cuando es imposible preparar una muestra de matriz blanca sin la presencia del analito.

Para evaluar la exactitud del método se puede utilizar el cálculo del error relativo (ER), expresado en porcentaje, de acuerdo con la ecuación [3.1] (INMETRO, 2003):

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \cdot 100 \quad [3.1]$$

donde:

X_{lab} = Valor obtenido experimentalmente o media aritmética de los valores obtenidos;
 X_v = Valor aceptado como verdadero (valor certificado).

Se puede demostrar la exactitud del método haciendo la comparación de los resultados obtenidos con material de referencia certificado o con otro método validado o con la media obtenida del programa inter-laboratorio (Barros, 2002). El valor medio debe estar dentro del 15% del valor verdadero y el desvío no debe exceder el 20% (Guidance for Industry, 2001).

3.3.5 - Precisión del método

La precisión de un método analítico mide la proximidad entre resultados obtenidos en ensayos independientes en torno de un valor central, realizados varias veces en una muestra homogénea, bajo condiciones pre-establecidas (ICH, 2005; Horwitz, 1980; citado por Barros, 2002; EURACHEM Guide, 1998). Así, la precisión de un método analítico se

refiere a la dispersión de los resultados obtenidos analizando una muestra homogénea repetidas veces (Green, 1996).

De esta forma, una buena precisión no presupone necesariamente una buena exactitud, depende únicamente de la distribución de errores aleatorios. Normalmente, la medida de la precisión se expresa en términos de imprecisión y las condiciones estipuladas influyen mucho las medidas cuantitativas de esta precisión (ISO 3534-1, citada por EURACHEM Guide, 1998). En la práctica, como el número de muestras analizadas en la validación del método es pequeño, lo que se calcula es la desviación normal (s), como en la ecuación [3.2] (Ribani et al., 2004):

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad [3.2]$$

donde:

- s = Desviación normal;
- x_i = Valor individual de una medición;
- \bar{x} = Media aritmética de las mediciones; y
- n = Número de mediciones.

El valor verdadero del analito se estima que está comprendido dentro del intervalo de confianza de la media, utilizando la ecuación [3.3]. La precisión también puede estimarse a través del coeficiente de variación (CV), de acuerdo con la ecuación [3.4] (Ribani et al., 2004).

$$\text{Intervalo de confianza de la media} = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad [3.3]$$

donde:

- t_{n-1} = Valor crítico de la distribución de Student con “n-1” grados de libertad (el valor “t” se encuentra tabulado y presenta distintos valores para diferentes valores de confianza).

$$RSD (\%) \text{ o } CV (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad [3.4]$$

Para métodos que cuantifican compuestos mayoritarios, el RSD requerido es del 1 al 2%, mientras que los métodos que analizan trazas requieren un RSD hasta 20%, dependiendo de la complejidad de la muestra (Ribani et al., 2004).

De acuerdo con el *Guidance for Industry* (2001), cada nivel de concentración debe presentar un coeficiente de variación menor que el 15%, mientras que el valor correspondiente al límite de cuantificación debe presentar un coeficiente de variación menor del 20%.

Para que un estudio de precisión sea significativo, se debe utilizar una muestra exacta y utilizar el mismo procedimiento para la preparación de patrones desde el inicio hasta el final del método (Green, 1996). Las dos medidas más comunes de precisión que se puede obtener son la repetitividad y la reproducibilidad, que sirven para establecer si las

diferencias obtenidas en los resultados de los análisis de las muestras son significativas (EURACHEM Guide, 1998). Pero existe, también, la precisión intermedia (ICH, 2005).

La precisión intermedia expresa los cambios en las medidas realizadas dentro de un mismo laboratorio, pudiendo ser debido a analistas diferentes, días diferentes, equipos diferentes etc.; mientras que la reproducibilidad muestra la precisión entre laboratorios, como por ejemplo: en estudios interlaboratorios para la normalización de métodos (ICH, 2005).

3.3.5.1 - Repetitividad

La repetitividad corresponde al grado de concordancia entre los resultados obtenidos de mediciones sucesivas, realizadas bajo determinadas condiciones, por una misma persona, utilizando el mismo procedimiento de medición, el mismo equipo, en el mismo sitio, y en un corto espacio de tiempo (INMETRO, 2003). En otras palabras, la repetitividad proporciona una idea de la variabilidad esperada cuando un único analista ejecuta un método con un mismo equipo en un corto espacio de tiempo, por ejemplo analizando muestras por duplicado (EURACHEM Guide, 1998).

Para evaluar la repetitividad de inyección o precisión instrumental, se debe inyectar 10 muestras, como mínimo, de una solución. Para evaluar la precisión intra-ensayo, se debe realizar repetitivos análisis de alícuotas de muestras homogéneas, en el laboratorio en el mismo día; y cada muestra debe ser preparada independientemente, de acuerdo con el procedimiento del método. Para estos estudios de precisión, se debe establecer, al final de la validación del método analítico, el procedimiento de preparación de las muestras, el número de muestras replicadas y el número de inyecciones necesarias para cada muestra (Green, 1996).

3.3.5.2 – Precisión intermedia

La precisión intermedia sirve para mostrar el efecto de las variaciones ocurridas dentro del laboratorio debido a la realización de las medidas por diferentes analistas o en días diferentes o utilizando otros equipos o una combinación de estos factores (Ribani et al., 2004). En otras palabras, para identificar los factores que contribuyen a una variación significativa en el resultado final, se utiliza los resultados de la precisión intermedia. Además de obtener la precisión de los resultados de los análisis realizados en un único laboratorio, en diferentes días, utilizando analistas e instrumentos diferentes, este estudio debe incluir, también, diferentes lotes de columnas y diferentes fuentes de reactivos para la correcta identificación de estos factores (Green, 1996).

Como el objetivo de la validación de la precisión intermedia es verificar si el método analítico proporcionará los mismos resultados en el mismo laboratorio, entonces, para esto, se puede realizar la misma cantidad de ensayos recomendados para la repetitividad (Subtítulo 3.3.5.1) por el ICH (2005) y por la ANVISA (2003) y utilizar el RSD como estimación (Ribani et al., 2004).

3.3.5.3 - Reproducibilidad

La reproducibilidad corresponde al grado de concordancia entre los resultados de las mediciones de muestras homogéneas obtenidos utilizándose el mismo método en varias

condiciones de medición, como por ejemplo, cambiándose los laboratorios, los operadores o los equipos (INMETRO, 2003; EURACHEM Guide, 1998).

Las medidas de la dispersión de la distribución de los resultados de ensayos obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad son: la desviación normal de reproductibilidad, la variancia de la reproductibilidad y el coeficiente de variación de la reproductibilidad (ISO 3534-1, citada por EURACHEM Guide, 1998). Se puede utilizar la desviación normal para calcular el límite “R” de la reproductibilidad, que capacita al analista para decidir si la diferencia entre los resultados de los análisis de las muestras realizadas en duplicado, bajo condiciones de reproducibilidad, es significativa (EURACHEM Guide, 1998).

Normalmente, se utiliza la medida de reproducibilidad como parte de los estudios cruzados entre laboratorios, centrándose más en las medias de los resultados que en las diferencias en la precisión. Una medida aceptable para los resultados entre laboratorios es la equivalencia estadística, donde se elige un rango de resultados aceptables antes del estudio y se utilizan estos resultados para juzgar la aceptabilidad de los resultados obtenidos en los demás laboratorios (Green, 1996).

Como ejemplo de criterio de reproducibilidad para un método analítico, los resultados obtenidos en los diversos laboratorios deben ser estadísticamente equivalentes o, como mínimo, presentar como media de los resultados un valor dentro del 2% del valor obtenido en el primer laboratorio (Green, 1996).

3.3.6 - Linealidad

Linealidad es la capacidad que un método analítico tiene de producir resultados directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un dado rango de aplicación (ICH, 2005; INMETRO, 2003; Barros, 2002; EURACHEM Guide, 1998). Este rango de aplicación es validado, aplicándose a muestras que contienen analitos en los extremos y dentro del rango considerado, verificando si el método presenta precisión, exactitud y linealidad aceptables (Barros, 2002).

Para métodos de ensayo, el estudio de la linealidad se realiza, generalmente, preparándose soluciones patrones para cinco niveles de concentración, de 50 hasta 150% de la concentración del analito, para permitir la detección de curvatura en los datos trazados si la hubiera (Green, 1996). Normalmente se determina la linealidad y el intervalo de detección construyendo la curva de calibración, por triplicado, con diferentes concentraciones de la muestra, siguiendo la Ley de Lambert-Beer que afirma que la recta trazada debe pasar por todos los puntos del intervalo (Vogel, 1992). Para reproducir los estudios de linealidad, se debe fijar el rango de concentración para los patrones y el volumen de inyección para todos los estudios subsiguientes (Green, 1996).

Se puede obtener la linealidad utilizando la expresión matemática para calcular la concentración del analito a ser cuantificado en la muestra real, como sigue (INMETRO, 2003):

$$y = ax + b \quad [3.5]$$

donde:

- y = Respuesta medida (absorbancia, altura o área del pico etc.);
- x = Concentración;
- a = Inclinación de la recta de calibración = sensibilidad; y
- b = Intersección con el eje y, cuando $x = 0$.

Un indicativo de la linealidad es la observación del coeficiente de correlación lineal (r), que permite estimar la calidad de la curva obtenida, pues cuanto más próximo de 1,0, menor la incertidumbre de los coeficientes estimados y menor la dispersión del conjunto de puntos experimentales. Para el INMETRO (2003), este coeficiente debe presentar un valor mayor que 0,90, mientras que para la ANVISA (2003), este coeficiente debe ser mayor que 0,99.

3.3.7 - Intervalo

El intervalo de un método analítico corresponde a un rango entre la mayor y la menor cantidad del analito en la muestra (incluyendo estos extremos), donde el procedimiento analítico presenta un nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad (ICH, 2005). En otras palabras, el intervalo validado es el rango de concentración del analito dentro del cual el método analítico puede ser considerado valido (IUPAC, 2002).

El rango especificado depende del propósito del método y deriva de los estudios de la linealidad. Pero se debe considerar que, para ensayos con drogas o productos conocidos, el rango mínimo debe variar desde 80 hasta 120 por ciento de las concentraciones de ensayo (ICH, 2005).

3.3.8 - Límite de detección (LoD)

Límite de detección (LoD) es la menor cantidad que se puede detectar de un analito en una muestra, pero no necesariamente cuantificable como un valor exacto, bajo determinadas condiciones experimentales (ICH, 2005; Barros, 2002). En otras palabras, LoD de un método es la menor concentración del analito que se puede detectar por encima del nivel de ruido del sistema (Green, 1996).

Se pueden calcular los límites de detección utilizando el desvío normal de la(s) respuesta(s) y la inclinación de la recta de calibración (b) construida a niveles próximos a los límites. De esta forma, la ecuación queda: $LoD = 3,3 s/b$, donde el desvío patrón de la respuesta puede basarse en el desvío patrón del blanco, en el desvío normal residual de la línea de regresión o en el desvío normal de la intersección de la recta en el eje "Y" (ICH, 2005; ICH Q 2B, 1996; citado por Barros, 2002). De esta forma, el criterio adoptado para métodos analíticos instrumentales es la relación señal/ruido de 3:1 (Barros, 2002).

En el proceso de desarrollo y validación del método, se debe estimar el LoD y, caso de que haya cualquier cambio durante el proceso, se debe repetir la estimación del LoD. Se debe determinar el LoD del método en diferentes instrumentos y en diferentes laboratorios (Green, 1996). Por otro lado, si el rango de validación no incluye ni se aproxima al límite de detección del sistema analítico, entonces el límite de detección no necesita formar parte de la validación (IUPAC, 2002).

A pesar de utilizar el término “límite de detección”, este normalmente no tiene mucha aceptación. Por ejemplo, las normas ISO utilizan el término “valor mínimo detectable”, mientras que en química se utiliza el término “mínima concentración detectable” y la IUPAC utiliza “mínimo valor detectable” (EURACHEM Guide, 1998).

3.3.9 - Límite de cuantificación (LoQ)

El límite de cuantificación (LoQ) del método analítico es la menor cantidad del analito que puede ser medida con precisión y con exactitud aceptables, bajo condiciones experimentales específicas (ICH, 2005; Barros, 2002). Si este límite no es determinado experimentalmente, se puede calcular como la concentración del analito donde la relación señal/ruido es de 10:1 (ICH, 2005; Barros, 2002; Green, 1996).

Como criterio de LoQ, para un estudio de precisión intra-laboratorio, el límite debe ser el menor nivel de concentración obtenido para un desvío normal relativo (RSD) igual al 20% (Green, 1996). Otra opción es utilizar el desvío normal de la respuesta (s) y la inclinación de la recta de calibración (b) construida a niveles próximos de los límites. De esta forma, la ecuación queda como: $LoD = 10 s/b$, donde el desvío normal de la respuesta se puede basar en el desvío normal del blanco, en el desvío normal residual de la línea de regresión o en el desvío normal de la intersección de la recta en el eje “Y” (ICH Q 2B, 1996; citado por Barros, 2002).

3.3.10 - Robustez

La robustez de un método analítico es la medida de su capacidad de permanecer inalterado en presencia de pequeñas, pero deliberadas variaciones en los parámetros del método, como por ejemplo: cambios en el equipo, de operador, en la porcentaje del contenido orgánico, en la concentración del reactivo, en el pH de la fase móvil, en la estabilidad de las soluciones analíticas, en el tiempo de extracción, en la temperatura, en el volumen de inyección, utilización de diferentes columnas e influencia de las variaciones de la composición en la fase móvil, proporcionando una indicación de su confiabilidad durante su utilización (ICH, 2005; IUPAC, 2002; ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95, citado por EURACHEM Guide, 1998; Green, 1996).

El efecto de la variación de estos parámetros del método debe ser evaluado aisladamente o simultáneamente con otros parámetros, durante el desarrollo del método, donde los datos obtenidos debido a estos parámetros pueden ser incluidos en el procedimiento final del método si presentan un rango de valores aceptables. Por ejemplo, si el comportamiento de la columna cambia con el tiempo, se debe ajustar la fase móvil para compensar los cambios en la columna. Estos datos deben formar parte de la validación del método (Green, 1996; Barros, 2002).

Aplicando los ensayos de robustez durante el desarrollo del método analítico, se puede investigar el efecto de diversos parámetros en la precisión y en la exactitud del método, identificando las variables que presentan los efectos más significativos y pudiendo asegurar que ellos estarán controlados en la utilización del método (EURACHEM Guide, 1998).

3.3.11 - Recuperación

Recuperación es la capacidad que un procedimiento analítico tiene para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra. Se expresa como porcentaje (%) y se puede estimar analizando las muestras reforzadas con cantidades conocidas de este analito, utilizando, por lo menos, tres concentraciones diferentes, como por ejemplo: una concentración cerca al límite de detección, otra próxima a la concentración máxima permitida por el método y otra con una concentración media. Así, se puede calcular la recuperación utilizando la ecuación [3.6] (INMETRO, 2003):

$$\text{Recuperación (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad [3.6]$$

donde:

- C₁ = Concentración determinada en la muestra adicionada;
- C₂ = Concentración determinada en la muestra no adicionada; y
- C₃ = Concentración adicionada.

Existe cierta dificultad para saber, con seguridad, si el método tuvo éxito para extraer el analito de la matriz, debido al desconocimiento de cómo los analitos particulares están presentes en una muestra. Para determinar la eficiencia de la extracción, se puede poner el analito en la muestra a varias concentraciones y extraer varias porciones de cada muestra, realizando las medidas de la concentración del analito. Pero, esta técnica podrá dar una impresión irreal sobre la eficiencia de la extracción, pues el analito introducido en las muestras podría no ser retenido tan fuertemente como aquel que está presente de forma natural en la matriz de la muestra. Con todo, esta técnica es la más común y se acepta para determinar la eficiencia de la recuperación. Como alternativa, se puede realizar la recuperación utilizando materiales de referencia, caso de que estos materiales estén disponibles (EURACHEM Guide, 1998).

3.3.12 - Incertidumbre

La incertidumbre es el parámetro que se relaciona con el resultado de una medida y caracteriza el rango de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero (Algaba, 2009). Para la medida de incertidumbre, se consideran todos los efectos que actúan en el resultado y se hacen las combinaciones de las incertidumbres asociadas a cada efecto de acuerdo con procedimientos determinados (EURACHEM Guide, 1998).

Para una incertidumbre calculada, un analista químico debe considerar: la precisión global del método a largo plazo; las medidas de *bias* y sus incertidumbres, incluso la incertidumbre estadística, el material de referencia o la incertidumbre del método; la incertidumbre en la calibración; y cualquier otro efecto significativo que influya en el método (EURACHEM Guide, 1998).

3.4 – ANTECEDENTES SOBRE EL MÉTODO ANALÍTICO PARA CUANTIFICAR LA ESTRONA Y EL NONILFENOL

De acuerdo con López de Alda y Barceló (2001), los análisis de las hormonas sexuales y compuestos sintéticos relacionados, presentes en aguas residuales, es un desafío analítico muy importante, debido a la complejidad de la matriz, que puede contener muchos compuestos que pueden interferir en los análisis de los analitos de interés; y debido a los muy bajos límites de detección requeridos (ng/L) para determinar algunos de estos compuestos, que, a pesar de las muy bajas concentraciones, hay evidencias que afectan el sistema endocrino de organismos vivos.

En la literatura no se ha encontrado un método analítico para cuantificar la estrona y el nonilfenol, simultáneamente, utilizando el HPLC/MS/MS, sin la necesidad de la extracción de los disruptores endocrinos, en los rangos de concentraciones entre 25 ng/L y 500 ng/L para la estrona y entre 0,75 µg/L y 15 µg/L para el nonilfenol. Pero, se han encontrado otros métodos que cuantifican la estrona y/o el nonilfenol con otros disruptores endocrinos, pero exigiendo la pre-concentración de la muestra. Algunos de ellos se describen a continuación, enfocando la técnica que emplea la HPLC/MS/MS como antecedente a la técnica utilizada en este trabajo.

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) era muy poco utilizada para los análisis de los estrógenos y progestágenos extraídos de matrices de aguas residuales hasta la aparición de nuevos equipos, acoplando el espectrómetro de masas (MS) al HPLC, llevaron a un mayor uso de esta técnica (López de Alda y Barceló, 2001).

De acuerdo con López de Alda y Barceló (2001), las separaciones de estrógenos y progestágenos que utilizan la HPLC, normalmente se realizan con una columna con sílice *octadecyl* en la fase estacionaria (25 cm x 4,6 mm i.d., con tamaño de la partícula de 5 µm), utilizando una mezcla de agua y acetonitrilo como fase móvil, y un gradiente de elución de 20 – 50% a 100%. Para aumentar la respuesta del espectrómetro de masas operado en la interface *electrospray* (ESI) en el modo ion negativo (NI), se utilizan el amoníaco metanólico y la trietilamina.

Prácticamente todos los autores utilizan HPLC/MS para analizar estrógenos y progestágenos, con excepción de Snyder et al. (1999), citados por López de Alda y Barceló (2001), que usan HPLC con detección de fluorescencia para los análisis de estradiol y etinil estradiol en efluentes de aguas residuales; y de López de Alda et al. (2001), que utilizan un detector de diodos (DAD) para optimizar la SPE.

La mayoría de los investigadores utilizan el HPLC/MS con ESI, operando en el modo de ionización negativo para determinar los estrógenos en extractos de muestras de aguas residuales, pero existe un grupo de investigadores que utiliza la interface APCI, Baronti et al. (2000) y López de Alda y Barceló (2000).

El equipo HPLC/MS/MS con espectrómetro de masas de *triple-quadrupole* utilizado por Baronti et al. (2000), Johnson et al., (2000) y Laganà et al., (2000) presentó un aumento sustancial en la selectividad y en la sensibilidad para determinar estrógenos, presentando límites de detección mucho mejores que los encontrados utilizando el HPLC/MS *single-quadrupole*. (López de Alda y Barceló, 2001).

Un criterio común en la determinación de los estrógenos en agua residual, utilizando métodos con HPLC – tándem MS, con la interface ESI, fue que el ion precursor y el ion producto encontrado, en el modo de *selected reaction monitoring* (SRM), para la estrona fueron $m/z = 269 - 143$ por los investigadores Baronti et al. (2000) y Jonhson et al., (2000), citados por López de Alda y Barceló (2001).

Laganà et al. (2004) desarrollaron un método basado en la extracción en fase sólida (SPE) utilizando cartuchos OASIS seguida por la cromatografía líquida acoplada al espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS) para determinar disruptores endocrinos en muestras acuosas, utilizando dos diferentes interfaces: la ionización por *electrospray* (ESI) y la ionización química por presión atmosférica (APCI). Entre los disruptores estudiados estaban presentes la estrona y el nonilfenol. Ellos utilizaron tres tipos de agua: efluente y afluente de la planta de tratamiento de aguas residuales y agua del río Tiber colectada en el área central de Italia. Los análisis se realizaron con una columna Alltima LC-18 de 25 cm x 4.6 mm i.d. con tamaño de la partícula de 5 μm de Alltech, Deerfield, IL; y una pre-columna Supelguard de 2 cm x 4.6 mm i.d. de Supelco. Los analitos fueron detectados por un espectrómetro de masas de *triple quadrupole* API 365. La composición inicial de la fase móvil era 40% de acetonitrilo y 60% de agua, permaneciendo así 5 min y aumentando linealmente hasta el 75% en 15 min, siendo ajustado inmediatamente al 95%, aumentando hasta 100% en 10 min y manteniéndose constante por 5 minutos para limpieza de la columna. El caudal de la fase móvil era de 1 ml/min. El espectrómetro de masas de *tripe-quadrupole* fue operado en el modo NI. El ion precursor y el ion producto de la estrona fueron, respectivamente el $m/z = 269$ y el $m/z = 145$; mientras que el ion precursor del nonilfenol fue el $m/z = 219$ y los iones productos fueron: $m/z = 119$, $m/z = 133$ y $m/z = 147$. Con estos procedimientos, la recuperación con el respectivo desvío-patrón relativo (RSD) para la estrona y el nonilfenol en diferentes aguas se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 – Recuperación (R), desvío-patrón relativo (RSD) y límite de detección (LoD) de la estrona (E1) y del nonilfenol (NP) en cada ejemplo de matriz (Laganà et al., 2004).

DE**	Afluente de la STP*			Efluente de la STP*			Agua de Río		
	R (%)	RSD (%)	LoD (ng/L)	R (%)	RSD (%)	LoD (ng/L)	R (%)	RSD (%)	LoD (ng/L)
E1	95	6	1,2	89	5	0,8	99	4	0,1
NP	80	5	182,0	86	7	55,0	87	4	36,0

* STP = Planta de tratamiento de aguas residuales; ** DE = Disruptor endocrino.

Heisterkamp et al. (2004) utilizaron HPLC/MS/MS para cuantificar estrona, nonilfenol y bisfenol-A de muestras recogidas del efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Köhlbrandhöft/Dradenau en Hamburgo, Alemania y de muestras de agua superficial del río Bilina. Antes de los análisis, se ha hecho la extracción líquido-líquido con diclorometano. Los análisis se han hecho por cromatografía líquida utilizando HP 1100 – *System* de *Agilent Technologies*, con una columna de fase reversa (Discovery RP-AmideC16; tamaño de la partícula: 5 μm , tamaño del poro: 180 Å, longitud: 15 cm, diámetro interno: 2,1 mm), y una pre-columna (tamaño de la partícula: 5 μm , longitud: 2 cm, diámetro interno: 2,1 mm) de Supelco, utilizando un gradiente, cuya composición inicial de la fase móvil, era del 50% de agua (+ 0,63 mmol/L de acetato de amonio) por 1 min. La cantidad de metanol se aumentó linealmente hasta el 100% en 34 min. Para

limpieza de la columna, la cantidad de metanol se mantuvo constante al 100% por 5 min. La tasa de flujo de la fase móvil era de 0,15 mL/min. El espectrómetro de masas *triple-quadrupole* (API 3000, *Applied Biosystems/MDS Sciex, Darmstadt, Alemania*) fue operado en el modo NI. Los compuestos analizados fueron identificados por su tiempo de retención. Con estos procedimientos, los límites de cuantificación de la estrona y del nonilfenol fueron, respectivamente, 4 ng/L y 33 ng/L.

Céspedes et al. (2004) desarrollaron un método para cuantificar varios disruptores endocrinos, incluso la estrona y el nonilfenol. Este método preveía primero la extracción en fase sólida (SPE) con LiChrolut RP-18 (500 mg, 6 mL) de Merck y después los análisis con HPLC 1100 (Palo Alto, CA, USA), utilizando una columna C₁₈ de fase reversa de 250 mm x 4 mm i.d., con tamaño de la partícula: 5 µm (LiChropher 100 RP-18) precedida por un guarda columna (4 mm x 4 mm, 5 µm), ambos de Merck. El volumen de inyección fue de 20 µL y la tasa de flujo fue de 1 mL/min. La separación fue realizada usando un gradiente de elución con acetonitrilo y agua en el modo NI, iniciando con 80% de agua, reduciendo linealmente hasta el 40% en 12 min, al 35% en 8 min, al 10% en 10 min y al 0% en 3 min, manteniendo en isocrático por 10 min. La detección se realizó usando HP 1040 M con detector de diodo UV en serie con un detector de masas selectivo equipado con *interface electrospray* (ESI). Los análisis cuantitativos se realizaron en el modo SIM utilizando calibración externa. Los iones seguidos fueron m/z = 219 para el nonilfenol y m/z = 269 para la estrona. Con estos procedimientos se pudo encontrar como límites de detección, los valores de 0,15 µg/L para el nonilfenol y de 0,10 µg/L para la estrona y se pudo cuantificar estos disruptores endocrinos en agua de río de Portugal, encontrando concentraciones desde 0,1 hasta 44 µg/L para el nonilfenol.

Petrovic et al. (2003) desarrollaron un método para cuantificar el nonilfenol y otros compuestos, utilizando la HPLC/MS/MS con ESI, NI, en el modo MRM, con ácido benzoico 4-nonyloxy como patrón interno y aplicaron este método para analizar muestras de agua y de sedimento de la planta de tratamiento para potabilizar el agua de Barcelona (Cataluña, España). Primeramente se aisló el NP utilizando la SPE. Los análisis utilizaron un HPLC Waters 2690 series Alliance (Waters, Milford, MA) y una columna C₁₈ de fase reversa, Purospher STAR RP-18 de 55 x 2 mm i.d., 3 µm (Merck, Darmstadt, Alemania). El volumen de inyección fue de 10 µL y la fase móvil se constituyó de metanol y agua en una tasa de flujo de 200 µL/min. El gradiente de elución aumentaba linealmente desde el 30% de metanol hasta el 85% en 10 min, aumentando al 95% en 10 min, permaneciendo isocrático por 5 min. El espectrómetro de masas fue un *triple-quadrupole* (Manchester, UK) con ESI. Los análisis cuantitativos se realizaron en el modo MRM, utilizando calibración externa. El ion precursor del NP fue el m/z = 219, cuyos hijos fueron m/z = 133 y 147. El límite de detección del método fue de 1 ng/L. Ellos encontraron 1,5 µg/L de NP en el Río Llobregat.

Rodríguez-Mozaz et al. (2004) desarrollaron un método analítico para determinar diferentes estrógenos (entre ellos la estrona), pesticidas y bisfenol A. Como parte del método, las muestras eran pasadas por un filtro HVLP 0,45 µm (Millipore Bedford, MA, USA) para eliminar partículas y otros sólidos en suspensión y almacenadas a 4 °C en la oscuridad. La extracción de las muestras se hacía dentro de 24 horas para minimizar la degradación por microbios. La preconcentración era realizada utilizando la extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos LiChrolut RP-18 (500 mg, 3 ml) de Merck. Para la separación, ellos utilizaron un sistema de HPLC consistiendo de un HP 1100 con volumen

de inyección de 20 µL de Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA) y una columna analítica C18 de fase reversa (LiChrospher 100 RP-18, 250 mm x 4 mm, diámetro de la partícula igual a 5 µm) de Merck. El gradiente de elución adoptado era: 10% de acetonitrilo y 90% de agua hasta el 100% de acetonitrilo en 30 min, volviendo a la condición inicial en 10 min. La tasa de flujo era de 1 mL/min. Para determinar los estrógenos, se utilizaba la cromatografía líquida acoplada al espectrómetro de masas en el modo de ionización negativo (LC-ESI-MS). Los cromatogramas eran grabados en el modo scan ($m/z = 100 - 500$) para la identificación y en el modo seguimiento del ion seleccionado (SIM) para la cuantificación. La cuantificación de los analitos utilizó el método del patrón interno, basado en las áreas de los picos, usando equilin-d4 como patrón interno para la estrona. La identificación fue hecha comparando el tiempo de retención y los picos de las muestras en el espectro MS. Con estas características, el ion precursor de la estrona fue el $m/z = 269$ y el límite de detección fue 2,50 ng/L (definido como la concentración de la estrona dando una razón señal-ruido igual a 3).

Rodriguez-Mozaz et al. (2006) utilizaron el método analítico desarrollado en el año 2004, expuesto anteriormente, para comparar con la técnica del biosensor óptico (River ANALyser, RIANA) para analizar contaminantes orgánicos ambientales. La comparación de los parámetros de calidad analítica entre los dos métodos se presenta en la Tabla 3.3, resaltando las diferencias en los niveles de estrona detectados por un método y otro.

Tabla 3.3 – Parámetros de calidad analítica correspondiendo a los análisis de la estrona, con el biosensor y con LC/MS, comprendiendo: coeficiente de correlación lineal (r^2), rango de trabajo, límite de detección (LoD), exactitud, desvío patrón relativo (RSD) y niveles de estrona detectados en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Sant Joan Despí (traducida y modificada) (Rodriguez-Mozaz et al., 2006).

Parámetros y Muestras	Biosensor RIANA	LC/MS
r^2	0,992	0,997
Rango de trabajo (µg/L)	0,170 – 10,7	0,005 – 1,0
LoD (µg/L)	0,080	0,002
Exactitud (%)	122	100
RSD (%)	7	5
Conc. de la muestra – més de Mayo (µg/L)	0,579	0,004
Conc. de la muestra – més de Junio (µg/L)	0,124	0,006
Conc. de la muestra – més de Agosto (µg/L)	0,175	0,007

Baronti et al. (2000) utilizaron el HPLC/MS/MS con el LC Modelo 200 (Perkin Elmer, Nowalk, CT), una columna de fase reversa C₁₈ de 25 cm x 4,6 mm i.d. con 5 µm (Alltima – Alltech, Sedriano, Italia), un gradiente de acetonitrilo y agua y un espectrómetro de tandem masas *triple-quadrupole* PE Sciex API 2000 (Perkin-Elmer), en el modo NI. Para la cuantificación, ellos utilizaron el modo “*selected reaction monitoring*” (SRM), siguieron el par $m/z = 269 \rightarrow 145$ para la estrona y utilizaron el procedimiento del patrón externo. Antes de estos procedimientos, ellos hicieron la preparación de las muestras, filtrando con filtro de fibra de vidrio de Whatman GF/C (Maidstone, UK) con tamaño de los poros de 1,5 µm y haciendo la extracción SPE. Con estos procedimientos, ellos consiguieron un límite de cuantificación para la estrona de 0,2 ng/L para muestras sacadas del afluente de

la Planta de Tratamiento del Agua Residual (STP), 0,08 ng/L para efluente de la STP y de 0,008 para el agua del río romano.

Como ejemplo de otros trabajos que utilizaron la HPLC/MS/MS para cuantificar disruptores endocrinos, se puede citar: Kim et al. (2006), Rodríguez-Mozaz et al. (2004), López de Alda et al. (2003), Gomes et al. (2003) y Díaz-Cruz et al. (2003) en la cuantificación de la estrona entre otros disruptores endocrinos; Benijts et al. (2004) y Houde et al. (2002), en la cuantificación del nonilfenol, entre otros compuestos; y Benijts et al. (2004) en la cuantificación de la estrona, del nonilfenol y de otros disruptores endocrinos, todos ellos utilizando la extracción en fase sólida como preparación de las muestras, con excepción de Houde et al. (2002) que realizaron la extracción sólido líquido utilizando un cartucho de carbón negro grafitizado (GCB).

Muchos otros métodos se han desarrollado siguiendo esta misma línea de procedimientos, pues con la introducción, relativamente reciente, de la cromatografía líquida acoplada al espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS), se ha mejorado mucho la resolución de la técnica, reduciendo los límites de detección y de cuantificación, mejorando la identificación de los disruptores endocrinos y de otros compuestos (Díaz-Cruz et al., 2003; Baronti et al., 2000; López de Alda et al., 2003; Ingrand et al., 2003; Laganà et al., 2004; Zhang y Henion, 1999; Isobe et al., 2003; D'Ascenzo et al., 2003; citados por Rodríguez-Mozaz et al., 2004).

4.0 – ELIMINACIÓN DE LOS DISRUPTORES ENDOCRINOS DEL AGUA

4.1 – CONSIDERACIONES GENERALES

Los proveedores de agua usan una variedad de procesos de tratamiento para eliminar contaminantes del agua potable. Las plantas de tratamiento deben ser organizadas como una serie de procesos aplicados en una secuencia. Los procesos más comúnmente usados para el tratamiento del agua superficial son: floculación, sedimentación, filtración y desinfección. Algunas plantas de tratamiento incluyen también el intercambio iónico y la adsorción. Estos procesos convencionales son ineficaces para reducir sustancialmente ciertas concentraciones de pesticidas y de otros disruptores endocrinos (EPA, 2001).

Según Kim et al. (2002), citado por Choi et al. (2005), los procesos convencionales de coagulación, floculación y sedimentación no son efectivos para eliminar los disruptores endocrinos del agua. Eliminaron menos de 3% de bisfenol-A y menos de 7% de nonilfenol. Ellos también reportaron que el carbón activo en polvo (PAC) puede no ser una alternativa aceptable para la eliminación de disruptores endocrinos debido a su baja eficiencia en la eliminación del bisfenol-A y del nonilfenol (25 – 40%) para un tiempo de contacto de 15 minutos. Por otro lado, la adsorción con el GAC fue eficiente para el tiempo de contacto con la camada (EBCT) de 15 minutos.

Como técnicas de tratamiento para la eliminación de disruptores endocrinos del agua, están siendo estudiadas por los investigadores las técnicas que utilizan carbón activado granular (GAC), carbón activado en polvo (PAC), membranas hidrofóbicas PDMS (polidimetilsiloxano) por pervaporización, electro-polimerización utilizando electrodos de fibra de carbono, biodegradación, cloro para evaluar la disminución de las sustancias químicas estrogénicas, tecnología de membrana combinada con la etapa biológica, biorreactor de membrana con tecnología de micro-filtración, ultra-filtración, nano-filtración y osmosis inversa.

De acuerdo con Ternes et al. (2002); Yoon et al. (2003); y Snyder et al. (2006), citados por Kim et al. (2007), el carbón activo puede eliminar casi todos los contaminantes orgánicos, pero la capacidad de eliminación se limita por el tiempo de contacto, por la competición con la materia orgánica natural, por la solubilidad del contaminante y por el tipo de carbón. Según Westerhoff et al. (2005), citado por Kim et al. (2007), la eficiencia del carbón activo para eliminar muchos contaminantes emergentes puede ser debido a alta eficiencia de adsorción de los compuestos designados basada en su característica hidrófoba. Además de esto, las bajas concentraciones de materia orgánica natural en aguas de ríos compiten, resultando en menores competiciones para la adsorción de estos micro-contaminantes al carbón activo.

Un estudio realizado por Asano et al. (2004), demostró que las sustancias químicas hidrofóbicas disruptoras endocrinas, como las dioxinas policloradas y PCBs (bifenilos policlorados), pueden ser eliminadas con mucha eficiencia de una solución acuosa usando las membranas hidrofóbicas PDMS (polidimetilsiloxano) por pervaporización.

Según Kuramitz et al. (2002), la eliminación electroquímica del p-nonilfenol de una solución acuosa basada en la electro-polimerización fue demostrada usando un electrodo de fibra de carbono. La alta eficiencia para esta eliminación fue obtenida aplicando un

potencial de 0,7 V. Por otro lado, el p-nonilfenol solamente fue eliminado eficientemente con este potencial.

En el *Workshop on Endocrine Disruptors* (2002), se mostró que los tratamientos secundarios y terciarios de aguas residuales presentaron alta eficiencia en la eliminación de sustancias peligrosas, incluyendo los disruptores endocrinos. Procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales, como los fangos activados, poseen una alta capacidad de adsorción para bioacumular compuestos no polares. La eliminación de los disruptores endocrinos por biodegradación también debe ser considerada, pero este proceso es poco previsible. Poco se conoce sobre la eficiencia de la eliminación de los disruptores endocrinos en los distintos procesos unitarios de tratamiento.

Lee et al (2004), estudiando los efectos del cloro en la disminución de las sustancias químicas estrogénicas, concluyeron que para el E2, el NP y el BPA, el cloro actuó como un agente activo para la eliminación de la actividad estrogénica; que el decrecimiento del potencial estrogénico se igualó con el decrecimiento de las sustancias químicas estrogénicas bajo la influencia de los cloros libres, probablemente debido al efecto de la oxidación por la cloración; que el resultado de su investigación puede ser aplicado a las demás sustancias químicas estrogénicas porque los demás compuestos también contienen un anillo fenólico que probablemente será oxidado por la cloración; pero, ellos también concluyeron que este descubrimiento presenta otros problemas. A pesar de presentar el lado benéfico de reducir la actividad estrogénica y presentar un efecto germicida, la cloración presenta la desventaja de aumentar la formación de subproductos de la cloración como el cloro-fenol, haciendo falta estudios posteriores para identificar el nivel crítico del cloro residual juntamente con el tiempo mínimo de reacción requerido para la eliminación de la actividad estrogénica de la fuente de agua.

Snyder et al. (2006), citado por Kim et al (2007) concluyeron que las membranas de osmosis inversa (OI) y de nanofiltración (NF) proporcionan una barrera efectiva para el rechazo de contaminantes, mientras que las membranas de microfiltración (MF) y de ultrafiltración (UF) proporcionan una eliminación selectiva de los contaminantes con propiedades específicas.

La aplicación de las tecnologías de membrana en la sucesión de procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, combinada con la etapa biológica, resulta en mayores concentraciones de biomasa y un fango más viejo que en los procesos convencionales de fango activado. Esto debe promover la degradación de sustancias persistentes como los disruptores endocrinos debido a la mejor adaptación a la biodegradación de los microorganismos. Además, este tipo de tratamiento biológico elimina la sedimentación final, ya que la biomasa es retenida por las membranas de micro-filtración o de ultra-filtración, eliminando todos los contaminantes ligados a la materia en suspensión (Wintgens e Melin, 2001). Los factores claves que determinan el rendimiento de un biorreactor de membranas son la concentración de sólidos suspendidos, la temperatura y la carga másica (Wintgens e Melin, 2001).

El estudio hecho por Wintgens et al. (2002) sobre la eliminación de disruptores endocrinos de aguas residuales usando un biorreactor de membrana (BRM) y la tecnología de nanofiltración mostró la capacidad del proceso de membrana para contribuir a la eliminación de estos compuestos en el tratamiento de aguas residuales. En los

biorreactores con membranas de micro o de ultra-filtración, la eliminación es atribuida a la adsorción de los EDCs a la materia, que es completamente retenida en el sistema. Entonces, este tipo de proceso de eliminación puede estar limitado a los componentes hidrofílicos, mientras que los componentes más polarizados pueden experimentar tasas de eliminación menores debido al corto tiempo de retención hidráulica, que son típicos de los sistemas de biorreactor con membrana. Por otro lado, las membranas de nanofiltración, debido a sus “poros” pequeños, pueden eliminar físicamente los EDCs por exclusión molecular. Como el NP representa uno de los menores disruptores endocrinos, en términos de peso molecular, se puede esperar una eliminación bastante grande de todos los componentes relevantes usando membranas de nanofiltración.

Schäfer and Waite (2002), estudiando tratamientos avanzados para la eliminación de disruptores endocrinos, usaron como primer paso un pre-tratamiento con membranas de micro-filtración (MF) o ultra-filtración (UF), considerando que estas membranas deben ser capaces de eliminar patógenos, pero no remueven contaminantes químicos pequeños, debiéndose utilizar algún otro paso con la finalidad de eliminar una cantidad considerable de contaminantes muy pequeños (como los fármacos, los disruptores endocrinos y ciertos agroquímicos y virus). Ellos investigaron algunos procesos controlando la eliminación de los disruptores endocrinos del agua, como por ejemplo la coagulación con cloruro férrico, carbón activado en polvo e intercambio iónico magnético combinados con la utilización de membranas de MF, UF, así como las de nanofiltración (NF) y las de osmosis inversa (OI). Sus resultados mostraron un tema común: la adsorción de contaminantes polares en los materiales usados en el tratamiento, incluso en las resinas de intercambio iónico, en las membranas y en muchos otros materiales que estuvieron en contacto con los contaminantes. Algunas membranas eliminaron la estrona por exclusión de tamaño, otras por adsorción. Ellos concluyeron también que es esencial el desarrollo y la optimización para reducir el uso de las sustancias químicas sintéticas, la eliminación efectiva de estos contaminantes, así como la destrucción de los contaminantes eliminados.

En Europa, investigaciones que muestran la necesidad de mejorar la desinfección, mientras se evita la formación de subproductos de oxidación, han estimulado el interés por los procesos de membrana. Las regulaciones sobre productos químicos orgánicos sintéticos, especialmente pesticidas, han sido también factores importantes. Por ejemplo, en la Unión Europea el límite que existe para el herbicida atrazina es de 0,1 µg/L, mientras en los Estados Unidos es de 3 µg/L. El cumplimiento de tales límites, en muchos casos, requieren nuevas tecnologías de tratamiento, y las membranas son probablemente las que juegan un papel más importante (Mallevalle et al., 1996).

Con la intención de contribuir a la evolución tecnológica para el tratamiento de aguas superficiales, este trabajo propone evaluar la eficiencia de la eliminación de los disruptores endocrinos (nonilfenol y estrona) mediante la tecnología de membrana de nanofiltración, comparándola con los métodos de tratamiento tradicionales del agua, evaluando también la utilización del carbón activado como adsorbente.

5.0 – TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

5.1 - INTRODUCCIÓN

En el campo de la tecnología de la separación, los procesos de membrana representan un gran desarrollo, proporcionando soluciones para problemas difíciles, tales como el agotamiento del agua de abastecimiento, la intrusión del agua del mar, utilización del agua de los océanos (que antes eran inaccesibles debido a consideraciones técnicas o económicas) y la contaminación del agua (especialmente por materiales orgánicos complejos como los contaminantes prioritarios), pero la desalación para suministros de agua potable municipales ha sido la principal fuerza impulsora del desarrollo industrial de las membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998; AWWA, 1990).

El interés en los procesos de membrana ha crecido rápidamente desde 1960 cuando hubo el desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas (AWWARF, LdE y WRC, 1998), cuyo proceso de separación usa membranas semipermeables para separar impurezas del agua. Estas membranas semipermeables son selectivamente permeables al agua y a ciertos solutos. En el campo de abastecimiento de agua pública, el proceso de separación de membrana usa una fuerza impulsora para pasar el agua a través de la membrana, dejando las impurezas como un concentrado. Quien dicta el grado de purificación del agua es el tipo de membrana, el tipo y nivel de la fuerza de impulsión y las características del agua (Kawamura, 2000).

Con estos procesos se puede reducir la escasez de agua utilizando las capacidades de las membranas para tratamiento de agua y agua residual, haciendo tratamiento de aguas usadas antes de descargarlas a las corrientes superficiales, recuperando materiales utilizados en la industria antes de introducirlos en las corrientes de agua de rechazo, ofreciendo nuevos procesos de tratamiento para las aguas residuales industriales y domésticas y tratando agua de suministro (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Como opción de tratamiento de aguas residuales, los procesos de membrana han sido usados en industrias que trabajan con colorantes, que fabrican motores etc. (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Considerando el tratamiento de agua potable, existe gran interés en la utilización de los procesos de membrana para la eliminación de partículas, de materiales orgánicos que pueden ser precursores de subproductos y en la desinfección por membranas, debido a las nuevas regulaciones sobre filtración y por el peligro de generación de subproductos en la desinfección. Igualmente, considerando el tratamiento del agua residual, la aparición de normas más severas han creado interés en las membranas para la eliminación de nutrientes, de cloración, para la desinfección y para la separación sólido-líquido (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los contaminantes prioritarios han contribuido a la expansión del uso de tecnologías avanzadas de membrana, pues esta tecnología proporciona agua potable con calidad superior y con más eficiencia que los sistemas de tratamiento convencional, que se enfocan más en la separación sólido-líquido (AWWA, 1990); y la enmienda del año de 1986 de los Estados Unidos para garantizar la seguridad del agua (SDWA – *Safe Drinking Water Act*) ha forzado a los profesionales del tratamiento del agua a considerar los procesos no

convencionales, como las tecnologías de membrana, con la finalidad de alcanzar los límites esperados (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las plantas de tratamiento de agua pueden hacer uso de los procesos de membrana solos o en conjunción con procesos tradicionales, tales como la separación sólido-líquido y/o la adsorción por carbón activado (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La utilización de procesos de membrana juntamente con adsorción por carbón activado es una tecnología capaz de alcanzar niveles de COT y de reducir los valores de partículas submicroscópicas a los niveles requeridos para el agua potable municipal (Adham et al., 1983; Anselme et al., 1995; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Adecuadamente diseñados, los procesos de membrana pueden ofrecer al usuario ventajas significativas sobre los procesos tradicionales. Por ejemplo, la microfiltración (MF) es un proceso físico que elimina contaminantes principalmente cribándolos del agua y, en comparación con el tratamiento convencional, tiene como objetivo reemplazar cuatro procesos unitarios de tratamiento: coagulación, floculación, sedimentación y filtración. Además, se puede reducir o eliminar la desinfección y adición de coagulantes para la eliminación/inactivación de *Giardia* y *Cryptosporidium*. A pesar de que la MF no es tan atractiva como la UF, debido a problemas de ensuciamiento y que no elimina totalmente los microorganismos más pequeños, como los virus, se han instalado plantas que utilizan la microfiltración tangencial con capacidades de 12.000 m³/día (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Por otro lado, ha aumentado el interés por emplear membranas de ultrafiltración (UF) en los suministros de agua potable para la eliminación de partículas, microorganismos y materia coloidal, ya que la UF presenta muchas ventajas sobre las operaciones de filtración y clarificación convencional, pudiendo, incluso, reemplazar la etapa de desinfección físico-química convencional (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El interés por las membranas de nanofiltración (NF) llegó a finales de los años 80 para el ablandamiento del agua y ahora para la eliminación de los subproductos de la desinfección (DBP), como resultado de una combinación de la presión de las regulaciones jurídicas y de la calidad del agua potable, basada en la escasez (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Kawamura, 2000). Las membranas de NF son capaces de rechazar, además de la materia orgánica natural (MON) y de precursores de DBP, altos porcentajes de una gran variedad de compuestos disueltos, quistes de *Giardia* y *Cryptosporidium* (Kawamura, 2000) y presentan la ventaja de eliminar los trihalometanos (THM), sin la necesidad de tratamiento con carbón activo o purga con aire (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Ellas normalmente rechazan el 70 por ciento de iones monovalentes y del 80 al 95 por ciento de la dureza del agua utilizando presiones (500 a 700 kPa) mucho menores que las requeridas por la osmosis inversa (OI) (Watson y Hornburg, 1989; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

A pesar de que ningún proceso puede eliminar todos los contaminantes (Taylor, 1995; Taylor et al., 1990; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), las membranas de NF y de OI pueden ser usadas para tratar un mayor rango de contaminantes que cualquier otra tecnología de tratamiento del agua potable. La OI puede rechazar partículas con diámetros de 0,0001 µm, mientras que la NF puede rechazar contaminantes de 0,001 µm

(AWWARF, LdE y WRC, 1998), mientras que los sistemas de filtración con medio granular puede eliminar partículas con diámetros de 0,1 μm o más (Kawamura, 2000).

Tanto la OI como la NF se describen como procesos de difusión controlada, o sea, la difusión controla la transferencia de masa de iones a través de las membranas. Ellas consiguen eliminar las sales, la dureza, los patógenos, la turbiedad, los DBPs, los compuestos orgánicos (SOCs), los pesticidas y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy. Algunos pesticidas y los gases disueltos como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno pasan por ellas (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Así, en respuesta a recientes recomendaciones de la EPA, con respecto a la seguridad del agua potable, los ingenieros han empezado a evaluar las mejores tecnologías disponibles, incluyendo el proceso de separación por membrana (Kawamura, 2000). Los procesos de membrana más usados para el tratamiento de agua potable en los Estados Unidos son los de OI y de NF (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En Estados Unidos, Florida es un estado líder en la aplicación de las membranas de NF porque sus aguas subterráneas y superficiales, utilizadas como fuente de agua potable, contienen concentraciones elevadas de iones divalentes (calcio y magnesio) y de materia orgánica natural (MON), que reaccionando con el cloro puede proporcionar niveles inaceptables de trihalometanos (THM). Existen, en Florida, aproximadamente 150 plantas con tratamiento de nanofiltración, con una capacidad total superior a 600.000 $\text{m}^3/\text{día}$, haciendo de la NF la segunda mayor aplicación de los procesos de membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Con todo, el proceso de membrana presenta muchos problemas asociados, como la suciedad de la membrana, requerimiento de tratamiento químico del rechazo antes de su vertido, y necesidad de pretratamiento para el agua bruta de mala calidad (para evitar o disminuir el ensuciamiento de las membranas). El ensuciamiento puede ocurrir por bacterias, por cloro residual, y por polímero catiónico para ciertos tipos de membranas (Kawamura, 2000). El pretratamiento para los sistemas de microfiltración y ultrafiltración se hace con una prefiltración gruesa, mientras que para los de osmosis inversa y nanofiltración puede haber la necesidad de un pretratamiento más completo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

A pesar de los problemas, el número de plantas que emplean la filtración con membranas ha crecido mucho a cada año, pues las agencias reguladoras en los Estados Unidos están ahora permitiendo la instalación de este sistema con tal de que se conduzca un estudio en escala piloto (Kawamura, 2000).

Los sistemas de tratamiento con membrana son cada vez más competitivos con respecto a los procesos convencionales, debido al avance innovador de los sistemas de membrana que hace que se reduzcan los costos capital, de operación y de mantenimiento (AWWA, 1990).

Los procesos de membrana son económicos y ambientalmente atractivos porque se realizan a temperatura ambiente, generalmente no requieren la adición de productos químicos agresivos, son muy eficientes y forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Además de todo esto, presentan ventajas relevantes sobre el proceso de tratamiento convencional, como la eliminación de sólidos en suspensión sin la utilización de coagulante; la producción fiable de agua filtrada de buena

calidad; muy alta eliminación de partículas del tamaño de la *Giardia* y del *Cryptosporidium*; facilidad de integración en un sistema de control automático; mucho menos espacio requerido que los procesos de tratamiento convencional; requerimiento mínimo de trabajo, pudiendo mantener la operación sola en la mayoría del tiempo; el agua de retrolavado, que puede ser lanzada a los cuerpos de agua, libre de sustancias químicas y cumplimiento con las reglamentaciones de agua potable a largo plazo (Kawamura, 2000).

Las membranas y los procesos de membrana han llegado a ser, en los últimos años, un producto industrial de gran importancia, considerando tanto el aspecto técnico como el comercial. En 1990, las ventas mundiales de membranas sintéticas superaron los 2.000 millones de dólares y la mayoría de las aplicaciones industriales cuenta con cerca del 40 por 100 (a veces sólo 20 por 100) del total de costes de inversión de una planta de membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En los últimos 5 años, la aplicación de estas tecnologías, en el campo de la ingeniería ambiental, ha aumentado drásticamente (Metcalf & Eddy, 2003), pudiendo incluir tratamientos combinados de UF/adsorción con carbón activado pulverizado para asegurar la eliminación de microcontaminantes orgánicos; UF/oxidación para eliminar hierro y manganeso y ED o combinación de UF/biorreacción para eliminación de nitratos. Se puede atribuir este crecimiento global, por lo menos a tres factores: el aumento de la demanda de agua y la explotación de recursos de menor calidad que los utilizados anteriormente; el aumento de la presión jurídica que reglamenta el tratamiento de aguas potables y de aguas residuales y el mercado que fuerza tanto el desarrollo y comercialización de las tecnologías de membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.2 – DEFINICIÓN DE MEMBRANA

Una membrana puede ser definida como una lámina delgada, que actúa como una barrera selectiva para el transporte de materia, separando dos fases (Figura 5.1), en función de las propiedades físicas y químicas de las sustancias, cuando se aplica una fuerza directora a través de la misma (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Cuando existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases y la membrana actúa como un material funcional y no como un material pasivo, ella es una membrana permeable selectiva. Ella depende también de la naturaleza de los constituyentes de cada fase y de la fuerza directora aplicada (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Un aspecto importante para el estudio de las membranas es el peso molecular de corte (MWC o PMC), que se expone en el subtítulo 5.2.1.

5.2.1 – Peso molecular de corte (PMC)

El peso molecular puede ser usado como una guía aproximada para el tamaño molecular y los fabricantes de membrana usan este dato para caracterizar el porcentaje de retención de ciertos solutos (AWWA, 2000). Normalmente, el PMC se expresa en daltons (gramos por mol) (Judd y Jefferson, 2003).

Los fabricantes designan un peso molecular de corte (PMC) nominal, en el cual se especifica la membrana por el rechazo nominal de un soluto conocido (> 90% de rechazo)

o por el peso molecular. Un elemento con peso molecular superior al especificado es retenido por la membrana (AWWA, 2000). La Figura 5.2 muestra una visión global de los procesos de separación por membrana con peso molecular aproximado en Daltons.

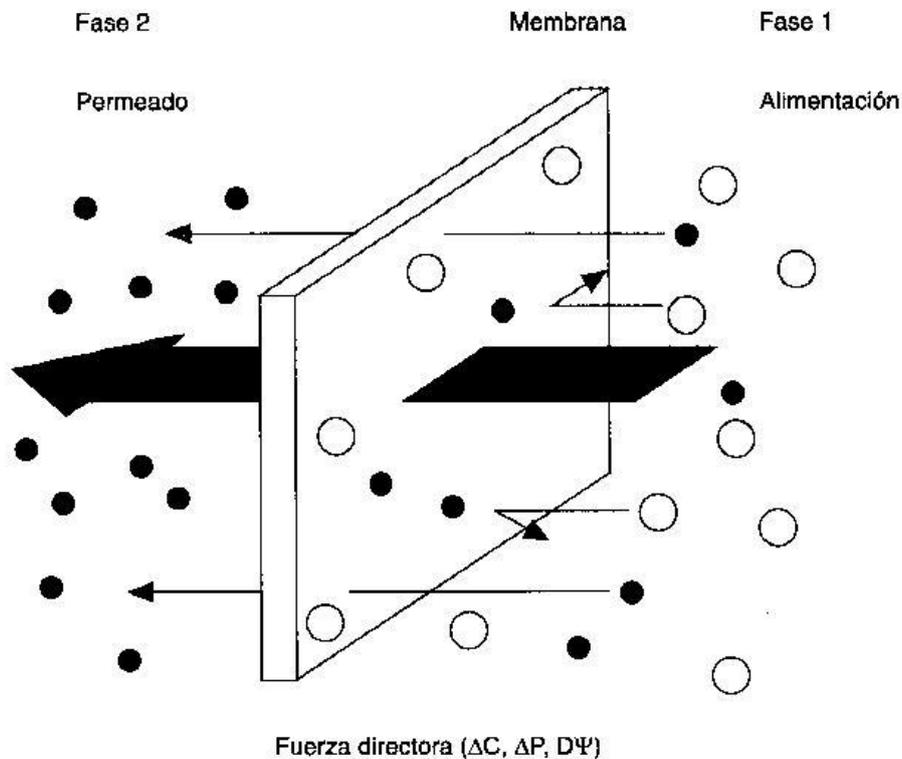


Figura 5.1 – Definición de una membrana permeable selectiva (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las membranas de ultrafiltración se clasifican principalmente por el PMC, o sea, con base en el tamaño de la menor molécula que se espera que la membrana rechace. Pero, estos límites de corte no son absolutos, pues la relación precisa entre el PMC y el tamaño del poro de la membrana depende de la naturaleza física, química, del tamaño, de la forma y de la carga de la partícula (Judd y Jefferson, 2003; AWWA, 2000).

De acuerdo con la definición de la IUPAC (1985), citado por AWWARF, LdE Y WRC (1998) y Metcalf & Eddy (2003), los tamaños de los poros en las membranas corresponden a:

- ✓ Macroporos > 50 nm
- ✓ Mesoporos 2 a 50 nm
- ✓ Microporos < 2 nm

En el tratamiento del agua potable, la exclusión de solutos, refiriéndose al tamaño del poro (AWWARF, LdE y WRC, 1998), puede ser inadecuada, ya que las membranas de NF y de OI, presentan poros tan pequeños que se definen como densas (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Metcalf & Eddy, 2003) y en estas membranas, el soluto y el disolvente pasan a través de un film no poroso por difusión y no por convección (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

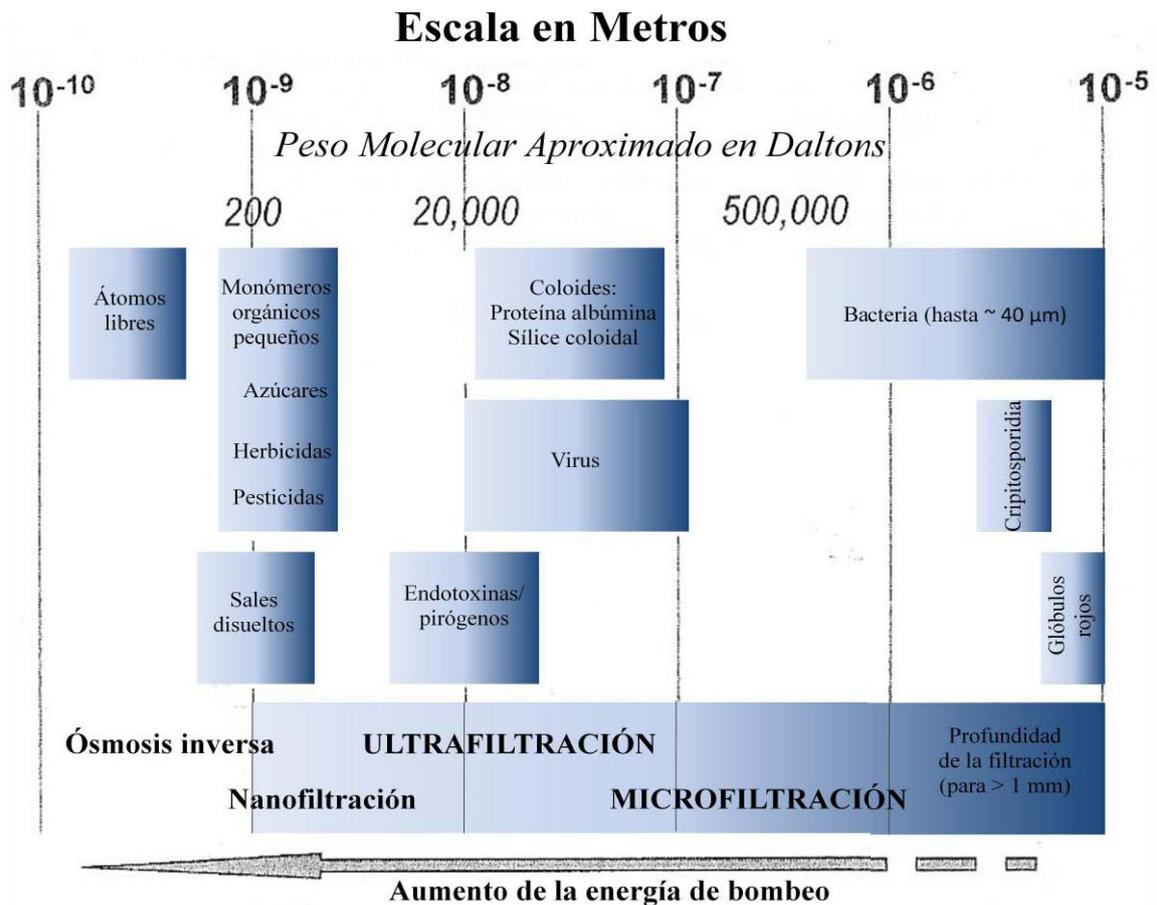


Figura 5.2 – Visión global de procesos de separación por membrana (traducida y modificada) (Stephenson et al., 2000, reproducido con permiso por Judd y Jefferson, 2003).

5.3 – CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas selectivas semipermeables pueden clasificarse según el mecanismo de separación, la morfología física y la naturaleza química de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998), expuestas en los Subtítulos 5.3.1, 5.3.2 y 5.3.3.

5.3.1 – Clasificación por el mecanismo de separación

La clasificación de las membranas con respecto al tipo de separación se debe a la dependencia de la naturaleza de los elementos presentes en las dos fases y al impulso de la fuerza que es aplicada (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La separación por membranas, basada en los mecanismos de separación, conduce a tres clases de membrana, que son: las membranas porosas, las membranas densas o no porosas y las membranas de intercambio iónico. Las membranas porosas separan por exclusión de tamaño o efecto tamiz (microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y diálisis (DIA)), mientras que las membranas densas utilizan el mecanismo de solución – difusión (permeado gaseoso (PG), pervaporación (PV) y osmosis inversa (OI)) y las membranas de intercambio iónico, que son cargadas eléctricamente, utilizan el efecto electroquímico (electrodiálisis (ED)) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Se puede considerar una membrana de UF como una criba que permite la retención de partículas mayores que el poro de mayor diámetro presentes en la superficie de la membrana. La tasa de rechazo de un soluto de una solución a ser tratada por una membrana de UF puede determinarse por su porosidad (diámetro medio del poro y distribución del tamaño del poro en la superficie de la membrana), o por el corte de la membrana o por las características fisicoquímicas del material filtrado (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El tamaño del poro de las membranas de NF y de OI es de poca utilidad práctica, considerándose que existen otros mecanismos más dominantes que determinan el comportamiento de la membrana (Judd y Jefferson, 2003).

Las membranas no porosas, como las de PG, PV y OI, pueden ser consideradas como densas. En estas membranas ocurre la difusión de especies en el espacio libre entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998). El proceso de separación por membranas densas se considera como el de mayor selectividad, pues cuenta con las interacciones fisico-químicas entre los componentes que están permeando y el material de la membrana (Judd y Jefferson, 2003).

Las membranas de NF, que tienen un componente de rechazo relacionado con la carga, son normalmente más selectivas a iones multivalentes que a iones univalentes. Las membranas de OI rechazan todas las especies que están en el agua, pero no son capaces de ofrecer una barrera significativa a los gases disueltos y a ciertas moléculas orgánicas de bajo peso molecular (Judd y Jefferson, 2003).

Algunas membranas exhiben propiedades que pueden ser asociadas con más de un tipo de proceso; así, los límites entre los procesos de membrana adyacentes son un poco nebulosos (Judd y Jefferson, 2003). Por ejemplo, las membranas de NF podrían clasificarse como una clase intermedia entre membranas porosas y no porosas. Para estas membranas, las ecuaciones de transferencia de masa tienen que considerar los efectos de solución-difusión y los efectos electroquímicos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los solutos y los solventes pasan a través de la lámina delgada de las membranas de NF y de OI, controlados por difusión y no por convección (AWWARF, LdE y WRC, 1998), de la siguiente forma: la capa de agua adsorbida en la superficie de la membrana rechaza las partículas pequeñas y los iones se transportan a través de la membrana por difusión a través de los poros de la macromolécula de la membrana (Metcalf & Eddy, 2003).

Las membranas de intercambio iónico son un tipo especial de membranas no porosas en geles hinchados. Cuando presentan cargas positivas, por ejemplo: $-NR_3^+$, la membrana se considera de intercambio aniónico y cuando presentan cargas negativas, por ejemplo: $-SO_3^-$, la membrana se considera de intercambio catiónico (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.3.2 – Clasificación en cuanto a la morfología

La morfología de la membrana depende de la naturaleza del material y/o de cómo fue fabricada (Judd y Jefferson, 2003). La película, que es una capa muy delgada de las membranas, es responsable de las principales funciones de la membrana, como el flujo y la

selectividad. El espesor de la película corresponde al 1 por 100 del espesor de la capa porosa subyacente y oscila entre 0,1 a 3 μm , aproximadamente. Esta película es soportada por otra capa subyacente, más espesa y más porosa que sólo tiene la función de soporte mecánico y casi no presenta resistencia a la transferencia de masa. El flujo del permeado es inversamente proporcional al espesor de la membrana para las operaciones de membrana conducidas por presión (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen dos tipos de membranas: las asimétricas y las mixtas. Las asimétricas son membranas anisotrópicas preparadas por un mismo material (Figura 5.3) y las mixtas son membranas anisotrópicas cuyos materiales de la capa superior y de la subcapa son diferentes (Figura 5.4) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

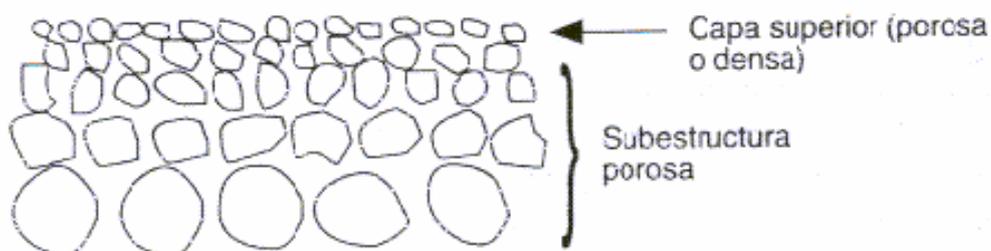


Figura 5.3 – Dibujo esquemático de una membrana asimétrica (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

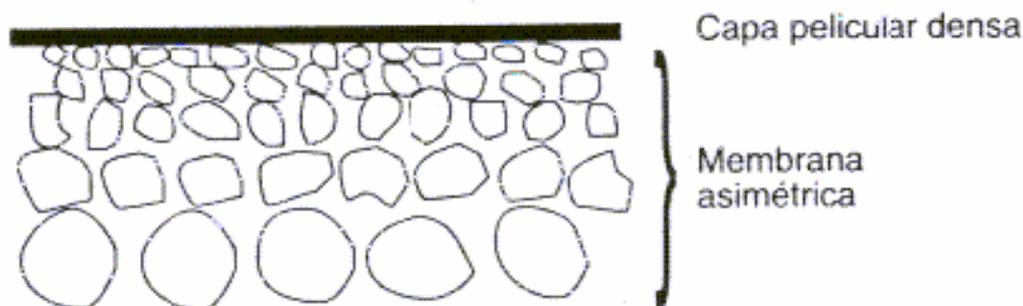


Figura 5.4 – Dibujo esquemático de una membrana mixta (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En general, las membranas empleadas en procesos a presión tienden a ser anisotrópicas. Esto significa que ellas presentan simetría en una única dirección y son denominadas de asimétricas. Los tamaños de los poros cambian con el espesor de la membrana (Figura 5.5). En las membranas poliméricas asimétricas integrales, como por ejemplo con material non-composite, el espesor de la piel superficial es normalmente de 1 a 5 μm (Figura 5.5a) (Judd y Jefferson, 2003).

Una membrana compuesta de film delgado (TFC) (Figura 5.6) se produce adhiriendo una lámina plana de membrana de OI, que presenta una capa adicional activa ultra fina, menor que 0,5 μm en espesor, a un substrato anisotrópico. Esta capa ultra fina rechaza todas las especies cargadas y permite el paso del agua y de moléculas orgánicas pequeñas, proporcionando la permselectividad requerida. Por otro lado, las membranas de intercambio iónico son esencialmente homogéneas (Judd y Jefferson, 2003).

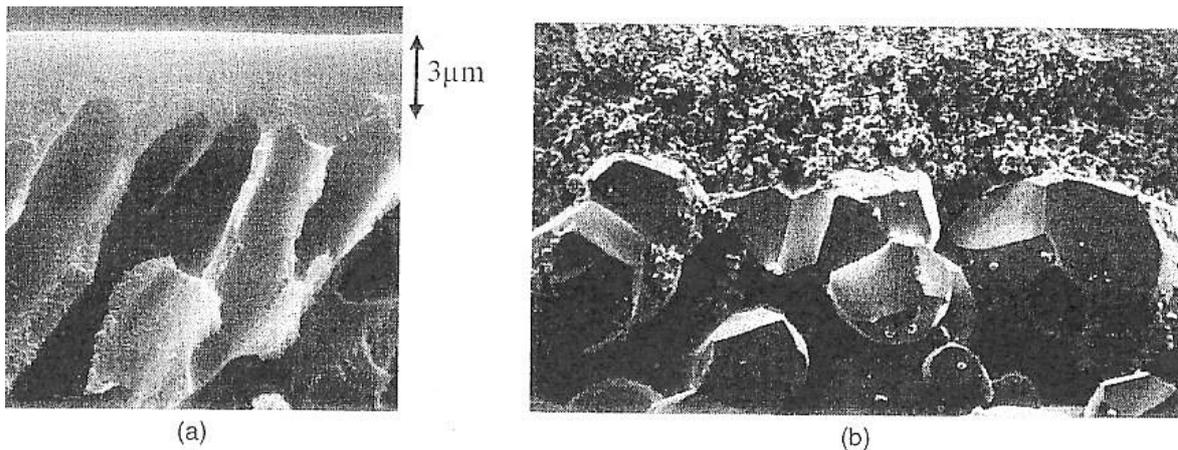


Figura 5.5 – Membranas UF anisotrópicas: (a) polimérica (espesor de la piel indicada), y (b) cerámica (con el permiso del Rey de Ionpure, obtenido y citado por Judd y Jefferson, 2003).

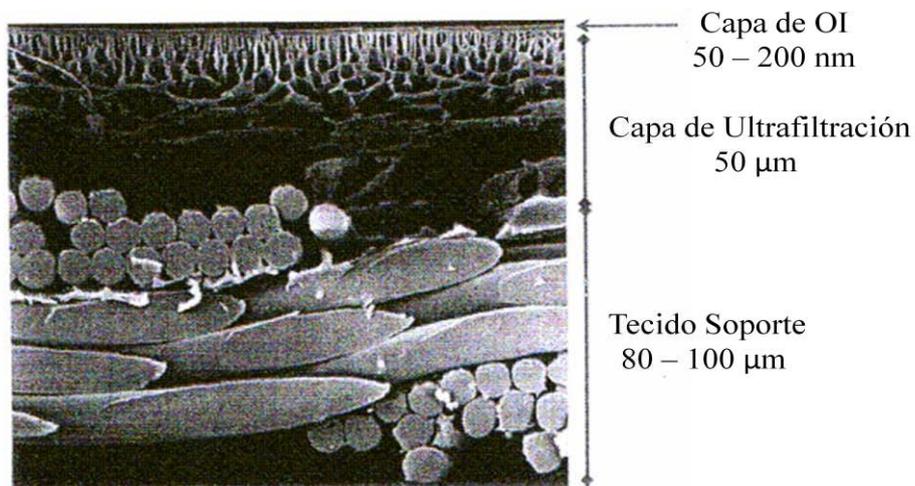


Figura 5.6 – Estructura de membrana compuesta de OI (FT 30, Film-Tec) (Judd y Jefferson, 2003).

5.3.3 – Clasificación en cuanto a su geometría

Respecto a la geometría, las membranas pueden ser preparadas en dos formas: plana y cilíndrica. Con la forma cilíndrica se pueden fabricar las membranas tubulares y las tubulares de fibra hueca. La diferencia entre ellas es que las membranas tubulares tienen el diámetro interno mayor que 3 mm y las membranas tubulares de fibra hueca tienen diámetros internos menores que 3 mm. Las membranas de fibra hueca poseen el diámetro externo variando de 80 a 500 μm y son, geoméricamente, las menores membranas en forma de tubo disponibles (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.3.4 – Clasificación en cuanto a su naturaleza química

Considerando la naturaleza química, se pueden producir las membranas sintéticas de varios materiales orgánicos o inorgánicos. Los polímeros son ejemplos de materiales orgánicos y los metales, la cerámica, el vidrio y otros son materiales inorgánicos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Considerando las membranas orgánicas, los polímeros más usados son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos se usan en los procesos a presión, en hemodiálisis y en permeado de gases. Ellos poseen poca tendencia a la absorción y presentan bajo coste (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Tabla 5.1 muestra algunos materiales para fabricación de membranas, sus características cuanto a su naturaleza química y sus aplicaciones.

Tabla 5.1 - Naturaleza química de los materiales para fabricación de membranas, sus características y aplicaciones (Adaptado de AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Naturaleza Química de las Membranas	Hidrofobicidad	Materiales para Fabricación de Membranas	Características	Aplicación
Orgánicas	Hidrófilos	Membranas de ésteres de la celulosa (diacetato y triacetato)	- Sensibilidad a los ácidos, a la hidrólisis alcalina, a la temperatura y a la degradación biológica - Relativamente resistentes al cloro	- Tratamiento de agua - Desalación (es el grupo más usado) - Ablandamiento - Desinfección - Clarificación
		Poliamidas	- Alta selectividad al permeado - Mejor estabilidad térmica, química y hidrófila - Grupo amida (-CO-NH-) presenta alta sensibilidad a la degradación oxidativa y no puede tolerar exposición al cloro.	Es el segundo tipo de membrana más usado en desalación
	Menos hidrófilos que la celulosa y la poliamida	Poliacrilnitrilo (PAN)	- No tiene la propiedad de permeabilidad selectiva	- Se usa en UF y hemodiálisis - No se usa en OI.
	No son Hidrófilos	Polisulfonas (PSf) y Polietersulfonas (PES)	- Tendencia relativamente alta a la adsorción - Buena estabilidad química, mecánica y térmica	- UF - Soporte de membranas mixtas - Membranas de hemodiálisis
	Hidrófobos	Politetrafluoretileno (PTFE) Polifluoruro de vinilideno (PVDF) Polietileno (PE) Policarbonato (PC) Isopolipropileno (PP)	- Buena estabilidad química y térmica - La membrana de isopropileno (PP) presenta sensibilidad al cloro	- Como membranas macroporosas - La membrana de PP, a pesar de su sensibilidad al cloro, se utiliza como microfiltración en el tratamiento de agua. - La mayor parte de estas membranas se mezclan con polímeros hidrófilos para modificarlas y mejorar sus propiedades antiensuciamiento.

Tabla 5.1 - ... Continuación

Naturaleza Química de las Membranas	Hidrofobicidad	Materiales para Fabricación de Membranas	Características	Aplicación
Inorgánicas		Membranas cerámicas hechas de óxidos, nitruros o carburos de metales (aluminio, zirconio o titanio).	- Más frágiles y más caras que las membranas orgánicas - Mayor estabilidad química, mecánica y térmica comparada con los polímeros orgánicos.	- Industria química (para tratamiento de fluidos agresivos o de alta temperatura) - Industria farmacéutica y láctea (para la esterilización térmica).

5.4 – PROCESO DE MEMBRANA

Un proceso de membrana puede ser definido, de acuerdo con AWWARF, LdE y WRC (1998), como una operación donde el agua alimentada se divide en dos flujos: uno conteniendo el material permeable que pasa a través de la membrana y el otro conteniendo especies no permeables que se quedan retenidas, como se indica en la Figura 5.7. Así, existen tres corrientes en los procesos de membrana: la alimentación, el flujo retenido o concentrado (que contiene las sustancias eliminadas del agua de alimentación después de haber sido rechazadas por la membrana) y el flujo permeado (para OI, NF o UF) o filtrado (para MF), que pasa a través de la barrera de la membrana (Judd y Jefferson, 2003; AWWA, ASCE, 1997).

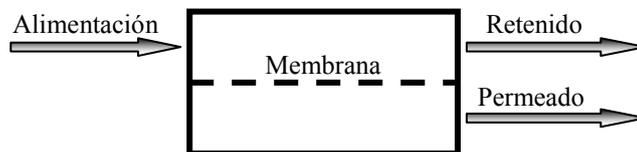


Figura 5.7 – Principio de un proceso de membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Se pueden utilizar los procesos de membrana para concentrar o para purificar una solución (solvente – soluto) o una suspensión (separación de partículas) y para fraccionar una mezcla (separación de soluto – soluto) (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Para tanto, se pueden diseñar los procesos de membrana a presión para dos modos de operación: modo de flujo transversal y modo de flujo total o sin salida (AWWA, ASCE, 1997).

En el modo de flujo transversal o cruzado, el flujo de alimentación atraviesa la superficie de la membrana y el flujo filtrado (o permeado) pasa a través de la superficie de la membrana tangencialmente. En este modo de operación, el flujo de agua residual es continuo (AWWA, ASCE, 1997), se recoge parte del agua de alimentación como una corriente concentrada (o retenida) (Judd y Jefferson, 2003) y puede ocurrir acumulación de materiales en la región de la interface solución-membrana, habiendo la necesidad de eliminación de estos materiales (Judd y Jefferson, 2003).

En el modo de flujo total o sin salida, no existe corriente retenida (Figura 5.8a). Normalmente el modo de flujo sin salida se utiliza en agua con bajo contenido de sólidos (Judd y Jefferson, 2003). Muchos sistemas de MF y algunos de UF son diseñados para

operar con modelo de flujo sin salida, siempre que el agua presente relativa baja turbidez (AWWA, ASCE, 1997). En el caso el agua contenga muchos sólidos y/o en membranas densas (membranas con permeabilidad limitada), no se recomienda convertir toda el agua de alimentación en producto permeado de una sola vez a través del módulo. En estos casos, se emplea la operación de flujo transversal (Figura 5.8b) (Judd y Jefferson, 2003).

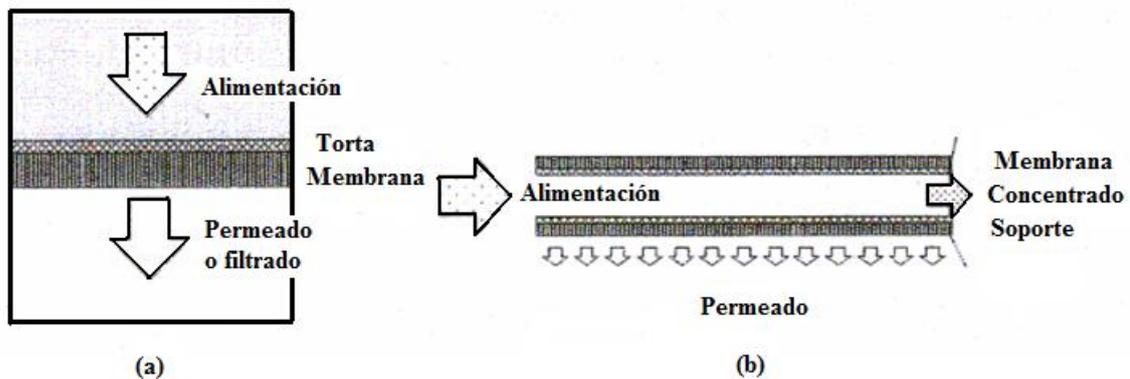


Figura 5.8 – (a) Filtración con flujo sin salida; (b) Filtración de flujo cruzado (Judd y Jefferson, 2003).

En casi todos los tratamientos de agua que utilizan los procesos de membrana a presión, el permeado es agua limpia y el material retenido o rechazado es el concentrado (Judd y Jefferson, 2003). Los constituyentes del agua de alimentación se pueden acumular, causando suciedad en la membrana, haciendo que la presión suba en el lado de la alimentación, que el flujo a través de la membrana empiece a decrecer y que el porcentaje de rechazo también empiece a decrecer. Con todo esto, cuando el comportamiento de la membrana se deteriora, hace falta poner los módulos de membrana fuera de servicio y pasar al retrolavado y/o limpieza química (Metcalf & Eddy, 2003).

Considerando la operación de las membranas de OI y NF, el flujo convectivo transporta los solutos y otras especies de la corriente de alimentación hacia la superficie de la membrana, con una velocidad equivalente a la del solvente permeado. Estos solutos presentes en la corriente de alimentación se quedan retenidos en las interfaces de la membrana, debido a su naturaleza semipermeable. En esta región límite, la velocidad de flujo cruzado que prevalece es esencialmente laminar y el retrotransporte del soluto retenido en la corriente puede, por otra parte, ser sólo por difusión. Para equilibrar el flujo convectivo de soluto hacia la superficie de membrana, considerando la retrodifusión del soluto, la concentración de soluto en la membrana deberá ser mucho más elevada que la que hay en la corriente (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los procesos de membrana ofrecen ventajas básicas sobre los demás procesos de separación. Estas se exponen a continuación (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

- La separación ocurre a temperatura ambiente sin cambio de fase, lo que significa una ventaja energética comparada con la destilación. Como ejemplo, se puede citar el éxito de la ósmosis inversa y la electrodiálisis para la eliminación de la sal del agua;

- La separación ocurre sin acumulación de productos dentro de la membrana. Las membranas están bien adaptadas para trabajar continuamente sin un ciclo de regeneración, como las operaciones de intercambio iónico de resinas, o sin un ciclo de elución, como en la cromatografía;
- La separación no necesita de la adición de aditivos químicos, como la destilación azeotrópica o la clarificación del agua por coagulación química y filtración. Esto es una ventaja y lleva a menos residuos contaminantes, y explica el éxito de la pervaporación en el fraccionamiento de las mezclas azeotrópicas y en la ultrafiltración para la clarificación del agua.

Como la operación de membrana está íntimamente relacionada con el transporte de masa, el próximo Subtítulo proporciona una noción general sobre este tema, seguido por el Subtítulo que trata de la clasificación de las operaciones de membrana.

5.4.1 – Transporte de masa

En todos los procesos de membrana cuya fuerza directora es la presión, ocurre un transporte de materiales existentes en el agua de alimentación hacia la proximidad de la membrana. Tanto las partículas como los solutos presentes en el agua de alimentación de un módulo de membrana pueden ser transportados a la superficie de la membrana por la fuerza de arrastre asociada al permeado del agua a través de ella. Las partículas mayores pueden perturbar considerablemente el flujo y sus trayectorias pueden ser distintas a las de las líneas de corriente del fluido. En contrapartida, las partículas pequeñas, como las especies iónicas y pequeños compuestos orgánicos, no afectan significativamente la masa de fluido que está sobre la membrana; y en ausencia de un gradiente de concentración, las partículas pequeñas deprecian la auto-difusión y se mueven más o menos con el fluido (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

No sólo los solutos como también varias fuerzas adicionales pueden afectar al transporte de partículas y pueden confirmar que una partícula que entra en un elemento de membrana se transporta hasta la superficie de la misma. Los coloides, por ejemplo, pueden sufrir: una sedimentación; un tiro inercial; efectos de masa virtual; atracciones de van der Waals entre partículas o entre partículas y membrana; repulsión de capa difusa entre partículas y difusión por tensión inducida (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La gravedad y las fuerzas de tiro inercial son los mecanismos de transporte que más ocurren junto al tiro de permeado (advección hacia la membrana) en la mayoría de las membranas de OI, NF, UF y MF, en condiciones de flujo típicas. Estos mecanismos de transporte determinan las trayectorias de las partículas en el flujo bruto (flujo principal) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los módulos de membrana de microfiltración y de ultrafiltración se usan en aguas de alimentación con gran cantidad de partículas y se instalan normalmente en vertical para evitar que la gravedad deposite las partículas sobre la superficie de la membrana. En este caso, el tiro del permeado y el tiro inercial determinan, teóricamente, las trayectorias de las partículas en el flujo bruto (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las partículas más pequeñas siguen el comportamiento de los solutos en el flujo principal y poseen un tiro inercial pequeño. Ya el tiro o fuerza inercial es significativo sobre las partículas grandes y el transporte de estas partículas grandes puede reducirse en la proximidad de la membrana. En este caso, se supone que todas las partículas que entran al módulo de membrana salen con el concentrado, pues las trayectorias de las partículas no siguen las líneas de corriente. Cuando la tasa de permeado aumenta, las partículas grandes se depositan en la membrana y el arrastre se hace más importante que el tiro inercial. Así, las membranas de MF y de UF, que trabajan con mayores tasas de permeado atraen más partículas grandes que las membranas de NF y de OI (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Considerando las membranas de NF y de OI, el transporte de solutos tiene relación directa con las propiedades específicas moleculares de los compuestos, como por ejemplo: las dimensiones atómicas, la solubilidad, el estado de ionización y otros (Dickson, 1988; Push y Walch, 1982; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998) y ocurren en respuesta al gradiente de concentración del soluto a través de la membrana (Brandt et al., 1993; Dickson, 1988; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El transporte de masa a través de una membrana densa puede seguir hasta cinco pasos, conforme han sido expuestos por AWWARF, LdE y WRC (1998), que son:

1. Difusión desde la fase agua a la superficie de la membrana;
2. Partición selectiva en la fase membrana;
3. Transporte selectivo (difusión) a través de la membrana;
4. Desorción desde el lado de permeado de la membrana; y
5. Difusión desde la membrana y en la masa fluida de la fase extractora.

El paso más lento de esta secuencia limitará la tasa total de transferencia de masa. Lo que determina el paso más lento son las características de la membrana, las propiedades de las especies químicas que están siendo separadas, las propiedades de las fases implicadas y los regímenes de flujo del fluido. Normalmente, no se considera el paso de la desorción como limitante de la tasa de transferencia, pues se considera una condición de equilibrio en la interface entre la membrana y el fluido en este paso (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.4.2 – Clasificación de los procesos de membrana

Una clasificación general para los procesos de membrana puede ser obtenida considerando los siguientes parámetros: la fuerza de impulso, el mecanismo de separación, la estructura y la configuración de la membrana, las fases en contacto y la capacidad de eliminación (AWWARF, LdE y WRC, 1998; AWWA, ASCE, 1997).

Los procesos de membrana que trabajan bajo el impulso de la presión son: la osmosis inversa (OI), la nanofiltración (NF), la ultrafiltración (UF) y la microfiltración (MF) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los procesos de membrana donde la fuerza impulsora es la diferencia de actividad a través de la membrana son llamados de procesos de permeado. Estos procesos se aplican a soluciones o mezclas. En el caso de aplicación en soluciones, lo que se transfiere a través de la membrana es el solvente. Un ejemplo de este tipo de operación es la pervaporación (PV), que es una operación de separación líquido/vapor a través de una membrana densa.

La diferencia de actividad se da creando un vacío parcial en el lado del permeado, hay que mantener la presión, de al menos un componente del líquido en contacto con la parte superior de la membrana, inferior a la presión de vapor. Normalmente este tipo de operación se usa para la deshidratación de mezclas azeotrópicas alcohólicas. Pero, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) de las aguas residuales y también del agua potable ya se cita en estudios recientes (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los procesos de membrana aplicados a soluciones donde el soluto es el que se transfiere a través de la membrana son llamadas de operaciones de diálisis. La fuerza directora es una actividad o una diferencia de potencial eléctrico. Un ejemplo de operación de diálisis es la propia diálisis (DIA), donde la fuerza directora es una diferencia de concentración a través de la membrana. La aplicación práctica más frecuente es la hemodiálisis (diálisis de la sangre), que representa la mayor venta de membranas, alcanzando 54 millones de hemodializadores de aproximadamente 1 m² cada uno. Otro ejemplo de operaciones de diálisis es la electrodiálisis (ED), donde los iones pasan por las membranas selectivas bajo una diferencia de potencial eléctrico. La aplicación más importante de la ED, en gran escala, es la producción de agua potable a partir de aguas salobres (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Tabla 5.2 muestra las principales operaciones de membrana en el tratamiento de agua y la Figura 5.9 muestra los procesos de separación utilizados en el tratamiento de agua y los rangos de tamaño de varios materiales hallados en agua bruta, de acuerdo con De Jacangelo et al. (1989), citados por AWWARF, LdE y WRC (1998) y por Kawamura (2000).

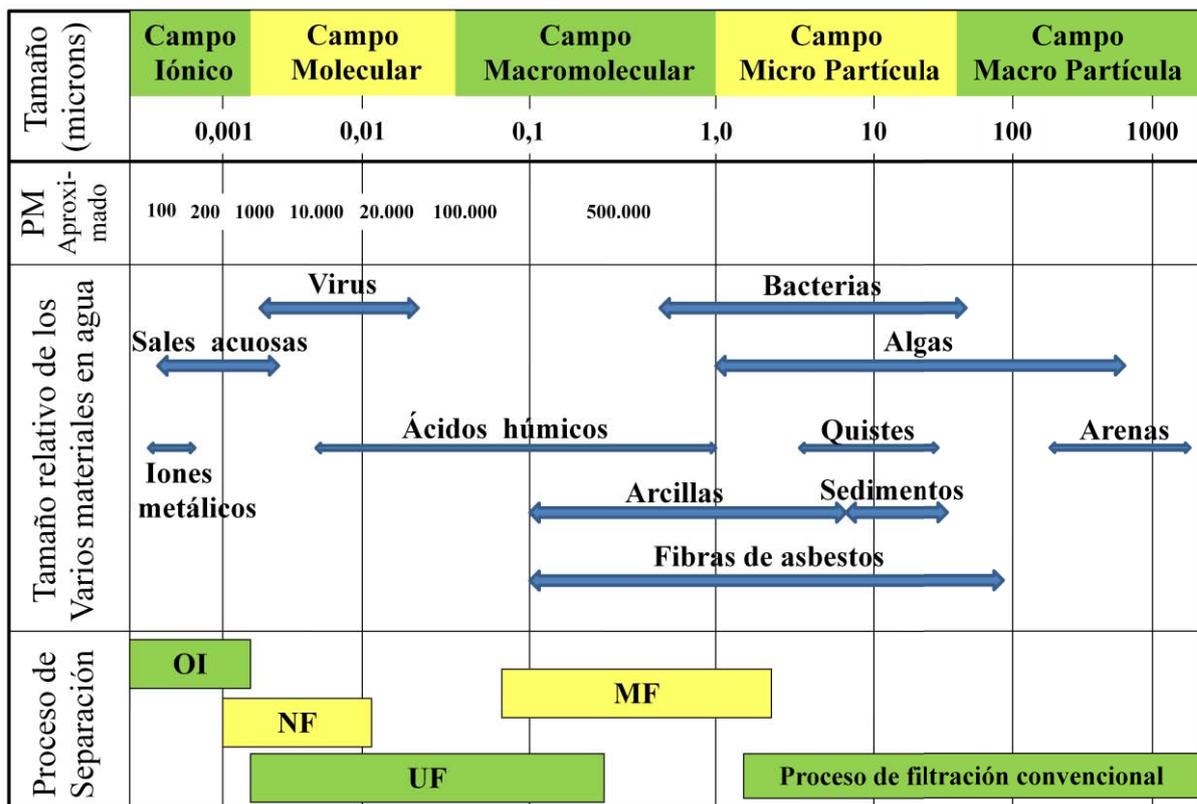
Tabla 5.2 – Operaciones básicas de membrana técnicamente relevantes en el tratamiento de agua (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Metcalf & Eddy, 2003).

Operación de Membrana	Fuerza Directora	Mecanismo de Separación	Estructura de la Membrana	Rango típico de operación (µm)	Fase 1* 2
Microfiltración	Presión	Cribado	Macroporos (> 50 nm)	0,08 - 2,0	L L
Ultrafiltración	Presión	Cribado	Mesoporos (2 - 50 nm)	0,005 - 0,2	L L
Nanofiltración	Presión	Cribado + (solución/difusión + exclusión)	Microporos (< 2 nm)	0,001 - 0,01	L L
Ósmosis Inversa	Presión	Solución/difusión + exclusión	Densa (< 2 nm)	0,0001 - 0,001	L L
Pervaporación	Actividad (presión parcial)	Solución – difusión	Densa	-	L G
Arrastre de membranas	Actividad (presión parcial)	Evaporación	Macroporos (membrana de gas)	-	L G
Destilación de membranas	Actividad (temperatura)	Evaporación	Macroporos (membrana de gas)	-	L L
Diálisis	Actividad (concentración)	Difusión	Mesoporos (2 - 50 nm)	-	L L
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico	Microporos (< 2 nm)	-	L L

* Fase 1 es la alimentación L = Líquido G = Gas.

Considerando el tratamiento del agua, los procesos de membrana pueden clasificarse según las siguientes fuerzas directoras: presión, voltaje eléctrico, temperatura, gradiente de concentración, y combinaciones de más de una fuerza directora; pero los procesos de membrana dirigidos por presión y por electricidad son los únicos comercialmente disponibles y comúnmente usados para los tratamientos de agua (AWWA, ASCE, 1997).

En cuanto a la capacidad de eliminación por los procesos dirigidos a presión, la MF y UF separan sustancias del agua de alimentación a través de la acción del cribado. En estos casos, la separación depende del tamaño del poro de la membrana y de la interacción con el material previamente rechazado en la superficie de la membrana. Las membranas de NF y OI separan solutos por difusión a través de una capa de membrana delgada, densa, semipermeable, así como por la acción del cribado. Generalmente, la presión de alimentación requerida por la membrana aumenta cuando la capacidad de eliminación disminuye. La Figura 5.9 muestra la capacidad relativa de eliminación por procesos dirigidos por presión y compara estos procesos con el medio filtrante y la Tabla 5.3 presenta presiones de alimentación típicas para los procesos de membrana a presión (AWWA, ASCE, 1997).



Obs: PM = Peso molecular; OI = Osmosis inversa; NF = nanofiltración; UF = Ultrafiltración; MF = Microfiltración

Figura 5.9 – Procesos de separación seleccionados y utilizados en el tratamiento de agua y rangos de tamaño de varios materiales hallados en agua bruta (Adaptado de De Jacangelo et al., 1989; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998; Journal American Water Works Association, Vol. 81, No. 11 (Noviembre 1989), por permisión. Copyright © 1989, American Water Work Association, por Kawamura, 2000).

Tabla 5.3 – Presiones de alimentación típicas para procesos de membrana dirigidos a presión (AWWA, ASCE, 1997).

Procesos de Membrana	Rango de presión de alimentación típica	
	Psi	kPa
Osmosis Inversa <ul style="list-style-type: none"> • Aplicación en agua salobre <ul style="list-style-type: none"> ➤ Baja presión ➤ Presión patrón • Aplicación en agua del mar 	125 a 300 350 a 600 800 a 1.200	860 a 2.070 2.410 a 4.140 5.520 a 8.270
Nanofiltración	50 a 150	340 a 1.030
Ultrafiltración	20 a 75	140 a 520
Microfiltración	15 a 30	100 a 210

5.5 – FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

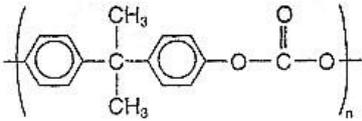
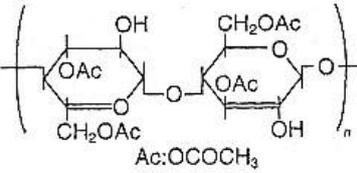
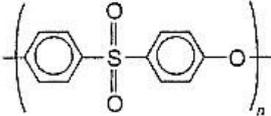
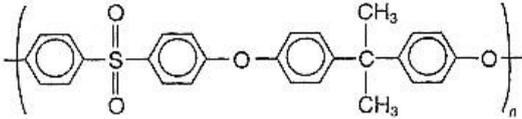
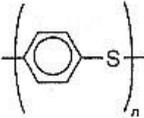
Para la fabricación de las membranas, se pueden usar muchos materiales orgánicos e inorgánicos (Metcalf & Eddy, 2003). Entre los orgánicos, se puede destacar: el acetato de celulosa (AC), diacetato de celulosa (DAC), triacetato de celulosa, poliamida (PA), poliamidas aromáticas, polieteramidas, polieteraminas, polieterurea, polifluoruro de vinilideno y polisulfona (AWWA, 1990); y entre los inorgánicos, las cerámicas: óxidos y carburos de silicio y titanio (AWWA, ASCE, 1997). Algunos de ellos muestran sus estructuras moleculares en la Tabla 5.4.

La polisulfona es uno de los materiales más usados para la fabricación de membranas debido, principalmente, a: una posibilidad de exposición continua a un alto rango de pH (de 1 a 13); un límite de temperatura alto, normalmente 75°C; una resistencia buena a los oxidantes, con exposición al cloro en el almacenamiento en torno de 50 mg/L y como uso sanitario a corto plazo en torno de 200 mg/L; y la ventaja de presentar un rango muy amplio de tamaños de poros (1 a 20 nm), con rangos de PMC de 1.000 a 500.000 en módulos de tamaño comercial (Cherian, 1986; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los materiales más hidrófilos sirven para fabricar membranas de retención salina, donde las moléculas de agua actúan como un plastificante de estos materiales hidrófilos. Los materiales hidrófobos son más adecuados cuando se requiere estabilidad a las tensiones mecánicas y térmicas, pues estos materiales tienen la tendencia de ser más estables química, mecánica y térmicamente (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En la fabricación de las membranas, se busca siempre un material ideal que tenga resistencia mecánica razonable, mantenga un alto rendimiento y sea selectivo para el constituyente permeado deseado, a pesar de la gran variación de los materiales en cuanto a la composición química y el tipo de proceso. En realidad, un alto rendimiento y buena selectividad son parámetros contrapuestos, considerando que solamente se obtiene un alto grado de selectividad usando una membrana con poros pequeños y, de esta manera, se obtiene una resistencia hidráulica alta o sea, una baja permeabilidad. La permeabilidad aumenta con el aumento de la densidad de los poros y la resistencia total de la membrana es directamente proporcional a su espesor, de acuerdo con la Ley de Darcy. Como la selectividad se verá comprometida por una distribución amplia de tamaños de poro, todo material de membrana debe presentar una estructura física óptima: una capa delgada, un tamaño de poro con dispersión limitada y una porosidad alta (Judd y Jefferson, 2003).

Tabla 5.4 – Estructuras moleculares de los materiales de fabricación de las membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Polímero	Estructura química	Tg / °C	Tm / °C (fusión)
Polietileno (PE)	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	-60 ~ -90	137 ~ 143,5
Polifluoruro de vinilideno (PVDF)	$\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-}$	-40	160 ~ 185
Polipropileno (PP)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ CH ₃	-10	167 ~ 170
Polycarbonato (PC)		150 ~ 155	240
Teflón (TF)	$\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-}$	-133	327
Acetato de celulosa (AC)		-	230
Polietersulfona (PES)		225	-
Polisulfona (PSf)		190	-
Polivinilalcohol (PVOH)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ OH	65 ~ 85	228 ~ 256
Poliacrilnitrilo (PAN)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ CN	80 ~ 104	319
Sulfuro de polifenileno (PSS)		85	285

Las membranas de poliamida y de composite de film fino (TFC) operan mejor en el rango de pH de 4 a 11, porque en este rango ellas no están sujetas a la hidrólisis. Están sujetas a la degradación si se exponen al cloro o a otros oxidantes, pero presentan como ventaja la resistencia a la hidrólisis y el hecho de que no son susceptibles al ataque biológico (AWWA, 1990).

Las membranas celulósicas generalmente son baratas y pueden tolerar un poco de cloro (normalmente menos de 1,0 mg/L como cloro libre en la alimentación) (AWWA, 1990) y son las mejores membranas semipermeables desarrolladas hasta la fecha (Ramalho, 1996). A pesar de todo, presentan muchas desventajas, como por ejemplo, la susceptibilidad al ataque biológico, a la hidrólisis y al cambio químico del acetato de celulosa a celulosa por la reacción con el agua para formar celulosa y ácido acético. La tasa de hidrólisis se acelera con el aumento de la temperatura del agua de alimentación o con la variación del pH del agua de alimentación (cuando sale del rango de pH óptimo que es de 5 a 6), ocurriendo un cambio más rápidamente con el pH muy bajo o muy alto. Generalmente se requiere un pretratamiento ácido con la finalidad de mantener el pH óptimo de la alimentación (AWWA, 1990).

Las membranas cerámicas presentan algunas ventajas si se comparan con las membranas sintéticas, entre ellas: una selectividad elevada; un caudal alto; bajo costo de mantenimiento; amplia resistencia al pH (desde 0 a 14) y a la temperatura (140°C); presiones limitadas a 2 MPa y resistencia al ensuciamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los materiales de las membranas disponibles para el tratamiento de agua y de aguas residuales cambian mucho más en la composición química que en la morfología (Judd y Jefferson, 2003). Cuanto a la morfología, las láminas planas son de dos tipos: asimétrica y composite. La fabricación de las membranas asimétricas ocurre en un único proceso, donde se agrega una capa muy fina (con espesor menor que 1 μm) y una capa porosa espesa (con espesor mayor de 100 μm) al soporte, permitiendo un alto flujo de agua; mientras que para la fabricación de membranas composite de film fino (TFC), se vincula una capa fina (espesor de 0,15 a 0,25 μm) de acetato de celulosa, poliamida u otra capa activa a un substrato poroso espeso que proporciona estabilidad (Metcalf & Eddy, 2003). Para la fabricación de las membranas composite de film fino (TFC), se pueden utilizar muchos materiales diferentes, tanto para el substrato, como para la película delgada, como para otras capas funcionales de la membrana (AWWA, 1990).

Actualmente se fabrican dos tipos de membranas de OI: las de acetato de celulosa (que producen una alta tasa de flujo por unidad de área superficial y proporcionan una vida de servicio de 2 a 3 años) y las de poliamida aromática. Ellas están disponibles en varias formas, como: tubo, láminas planas enrolladas en espiral y fibra hueca. Las membranas de poliamida presentan la ventaja de una excelente resistencia a la degradación química y al ataque biológico, proporcionando una vida de servicio muy larga, de 3 a 5 años. Posee como desventaja el hecho de que las membranas de OI no pueden estar expuestas a oxidantes y a la mayoría de los biocidas catiónicos usados en tratamiento de agua, ya que podrían quedar dañadas irreversiblemente. Otra desventaja de la membrana de poliamida es que presentan una baja tasa de flujo (Kawamura, 2000).

Las membranas de nanofiltración han llegado al mercado sólo recientemente (Judd y Jefferson, 2003) y necesitan ser selectivas, permeables, productivas, mecánicamente estables y resistentes al cambio químico y de temperatura. La resistencia mecánica de las membranas de OI y NF es una propiedad muy importante, considerando que las membranas de OI trabajan a elevada presión y puede haber pérdida irreversible de caudal si ocurre compactación de la membrana debido a las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos. Una propiedad también muy importante es la buena selectividad y

alta productividad. Los materiales usados para la fabricación de las membranas de OI y de NF son esencialmente hidrófilos, permitiendo que el agua se asocie con el material de la membrana. Normalmente presentan capas asimétricas homogéneas, como las composites, con 0,1 a 0,5 mm de espesor y están fabricadas en un proceso de inversión de fase que controla la naturaleza de la superficie (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para la fabricación de las membranas de MF, se pueden usar muchos materiales, incluso el acetato de celulosa (Kawamura, 2000). Para la fabricación de las membranas de UF, se puede utilizar el acetato de celulosa (AC) o polímeros no celulósicos, tales como los acrilatos o las polisulfonas (PSf) y pueden fabricarse, esencialmente, en forma: tubular, fibra hueca o plana (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Así, pueden ser planas con un tipo de soporte tipo filtro prensa o pueden ser planas y enrolladas en espiral; pueden ser tubulares con un soporte cilíndrico dentro, o fibra hueca tubular con diámetro externo de 0,5 a 1,5 mm que no tiene un soporte (Kawamura, 2000).

La mayoría de las membranas sintéticas de UF son hidrófobas y por esta razón deben almacenarse siempre húmedas, llenas de un agente humidificador, para que no ocurra una pérdida de flujo irreversible o un colapso en la estructura de la membrana, en el caso de secarse o sin un tratamiento adecuado, arriesgando de no alcanzar otra vez la humedad original (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La producción de las membranas se hace por estiramiento, por bombardeo de partículas sub-atómicas combinadas con ataque de ácido y por sinterización (materiales cerámicos). Estas membranas se forman por presión y por sinterización de polvos finos sobre un soporte poroso pre-preparado. Este proceso puede producir poros con diámetros inferiores a 2 μm . Cuando va seguido por procesos sol-gel se producen depósitos sucesivos de capas porosas finas con tamaños de poro disminuyendo progresivamente hasta un diámetro mínimo cerca de 3 nm (Judd y Jefferson, 2003).

Existen muchos suministradores de sistemas de filtración con membrana, como por ejemplo: US Filter (Memcor), Infilco Degremont (Aquasource), Asahi Chemical Ind., Co., Ltd. (Pall Corp), Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Leopold/PWT (FYNE System), Hydranautics/Nitto Denko Corp., Osmonics Corp., y Zenon Environmental Inc., Dupont's Permasep y otros. Con respecto a sistemas de desalinización, las empresas: Ionics Inc., Dupont De Nemours Inc., Culligan International Co., Osmonics Inc., y US Filter son las mayores suministradoras (Kawamura, 2000).

En la elección de la membrana y la configuración del sistema domina la preocupación por la minimización de la obstrucción y deterioro de la membrana, con datos sacados de estudios en plantas piloto (Metcalf & Eddy, 2003).

5.5.1 - Preparación de membranas asimétricas

De acuerdo con AWWARF, LdE y WRC (1998), las membranas asimétricas o membranas mixtas de base asimétrica son las más importantes comercialmente, y normalmente se fabrican por el proceso de inversión de fase. La Figura 5.10 muestra el esquema de la fabricación de membranas planas, siguiendo los siguientes pasos: se filtra y desgasifica la solución (A), bombeando (B) a través de una cuchilla de moldeo (C). La solución sale como una película delgada hasta una textura no tejida o puede tener como destino una

cinta metálica transportadora, debiéndose quedarse un corto lapso de tiempo en el aire para quedar moldeada, para después entrar en un baño de coagulación (D). Después de la coagulación, la membrana debe quedar sin solvente (E), haciendo falta lavarla. Antes de recoger la membrana en un rodillo (F), se pueden aplicar otros tratamientos como los térmicos, los de acondicionamiento y el secado.

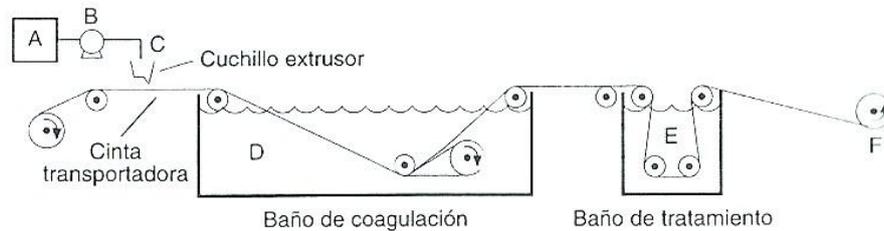


Figura 5.10 – Representación esquemática de una máquina de producción de membrana de cara plana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.5.2 - Preparación de membranas mixtas

Las membranas mixtas pueden prepararse por polimerización interfacial, que es una técnica que se utiliza mucho para preparar membranas de OI. Esta técnica consiste en coger una membrana de UF y polimerizar dos monómeros reactivos, o prepolímeros, en su película (Figura 5.11). Primeramente, se sumerge la membrana en una solución acuosa que contiene un monómero reactivo (1) o un prepolímero. Después se sumerge la membrana en otro baño que contiene un solvente no miscible en agua con el otro monómero (2). Ocurre una reacción en la interface, formando, sobre la membrana, una capa densa. Las primeras capas polimerizadas sirven para dar una gran resistencia a la difusión de los reactantes, resultando en una película extremadamente fina, con espesor aproximado a 50 nm (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

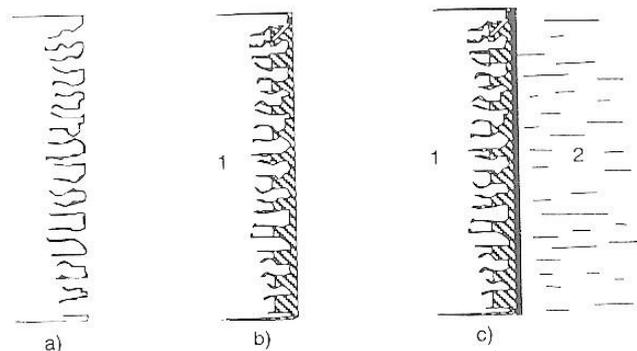


Figura 5.11 – Dibujo esquemático de la formación de una membrana mixta (composite) vía polimerización interfacial: a) capa soporte (membrana asimétrica UF); b) inmersión del soporte en una solución acuosa de monómero 1; c) inmersión en una solución inmiscible de monómero 2 y formación del film muy delgado en la superficie del soporte (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.5.3 - Preparación de fibras huecas

Se pueden fabricar las fibras huecas usando los mismos materiales utilizados para las membranas planas, y empleando la misma tecnología que la utilizada en la fabricación de las fibras sintéticas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para la formación de la fibra hueca, primero se forma una membrana isótropa densa a partir de una extrusión de un polímero moldeable en una atmósfera más fría, induciendo a una fase transitoria, que es la solidificación controlada del filamento. Esta solidificación controlada determina las características de la fibra hueca. La próxima etapa es la formación de una membrana porosa, agregando un aditivo que será eliminado posteriormente (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen tres procesos para la fabricación de la membrana de fibra hueca: el proceso seco, el húmedo y el seco-húmedo. En el proceso seco se produce una membrana porosa isótropa o anisótropa, a partir de un polímero disuelto en un solvente volátil, donde la evaporación del solvente induce una fase transitoria. En el proceso húmedo, ocurre la coagulación de la mezcla extruida en un solvente en fase líquida o de vapor. En el proceso seco-húmedo, que es una combinación de los dos métodos anteriores, se coloca el órgano conformador de la fibra sobre un baño de coagulación, permitiendo que la evaporación o enfriamiento ocurra en el aire intermedio (Figura 5.12) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

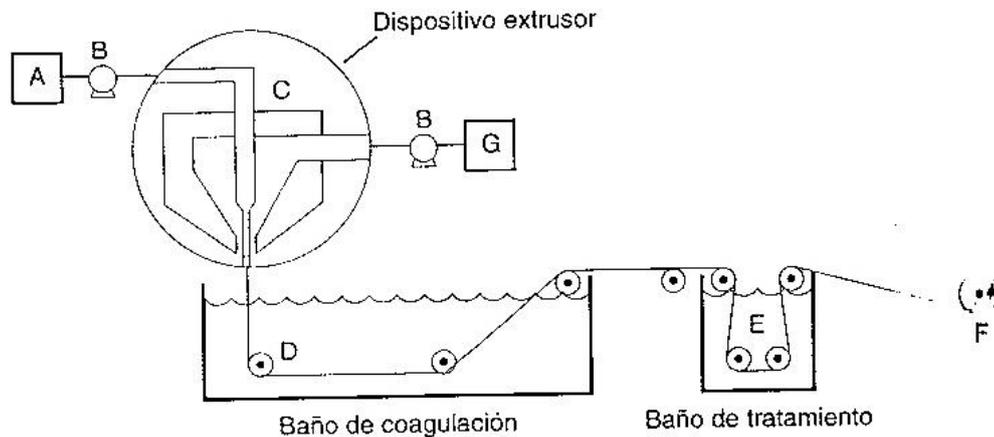


Figura 5.12 – Representación esquemática de una máquina de conformar fibra hueca (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen dos diferencias importantes entre las membranas de cara plana y las de fibra hueca. La primera diferencia es que la membrana de fibra hueca permite inducir una inversión de fase desde el lado del orificio, desde el molde exterior o de ambos lados del filamento hueco. La segunda diferencia entre ellas es que la fibra hueca es autoportante, mientras que lo que refuerza las propiedades mecánicas de las membranas planas es el hecho de que ellas son moldeadas sobre una película no tejida (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.5.4 - Preparación de membranas inorgánicas

En la preparación de membranas inorgánicas, se puede obtener soportes planos, tubulares o multicanales, con diámetros de poros menores de 1 μm . En esta preparación, se extrude las pastas cerámicas derivadas de polvos como la alúmina (Al_2O_3) y el zirconio (ZrO_2) y en seguida se sinteriza a alta temperatura para dar origen a los soportes macroporosos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para conseguir membranas de cerámicas con menores diámetros de poro, se puede depositar suspensiones de polvos submicrónicos en capas sucesivas en el soporte. Para

formar capas de ultrafiltración con diámetros de poros inferiores a 3 nm se usan los procesos de sol-gel, a partir de suspensiones de partículas coloidales (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.6 – CONFIGURACIONES DE MÓDULO

En el campo de las membranas, módulo es la unidad básica de operación que se compone de membranas, estructuras de presión, puertas de entrada de alimentación, puertas de salida del permeado y del retenido (concentrado) y una estructura de soporte global. En el mercado se encuentran cuatro tipos de módulos, que son: plana, espiral, tubular y fibra hueca, tal como se muestran en la Figura 5.13. La fibra hueca y la espiral son los módulos más comunes para la producción del agua potable (AWWARF, LdE y WRC, 1998), a pesar de que se usan las configuraciones tubulares y planas en menor extensión (AWWA, ASCE, 1997). Los principales módulos de membrana utilizados en tratamiento de aguas residuales son las tubulares, las fibras huecas y las planas (AWWA, 1996; citado por Metcalf & Eddy, 2003).

De acuerdo con Judd y Jefferson (2003), en los procesos de membrana existen, actualmente, seis configuraciones principales, que se basan en geometría plana o cilíndrica que son: cartucho de filtro plegado, armazón en placa, arrollada en espiral, tubular, tubo capilar y fibra hueca. Estas configuraciones presentan beneficios y limitaciones prácticas, presentadas en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 – Configuraciones de membrana (Judd y Jefferson, 2003).

Configuración	Relación entre Área/Volumen (m ² /m ³)	Costo	Promoción de turbulencia	Capaz de retro llenarse de agua	Aplicación ^a
Cartucho plegado	500 – 1500	Muy bajo	Muy pobre	No	DEMF, agua con bajo TSS
Armazón en placa	100 – 300 ^b	Alto	Justo	No	ED , UF, OI
Arrollada en espiral	800 – 1200	Bajo	Pobre	No	OI , NF, UF
Tubular	150 – 300	Muy alto	Muy bueno	No	CFMF, agua con alto TSS
Tubo capilar^c	1500 – 5000	Bajo	Bueno	Sí	UF
Fibra hueca^d	10000 - 20000	Muy bajo	Muy pobre	Sí	MF , OI

^a Aplicación más importante en negrita; DE = callejón sin salida, CF = Flujo cruzado.

^b Puede ser 2/m³ para un cassette.

^c Tubo capilar usado en UF: el agua fluye desde dentro hasta fuera de los tubos.

^d Fibra hueca usada en MF y OI: el agua fluye desde fuera hacia dentro de los tubos.

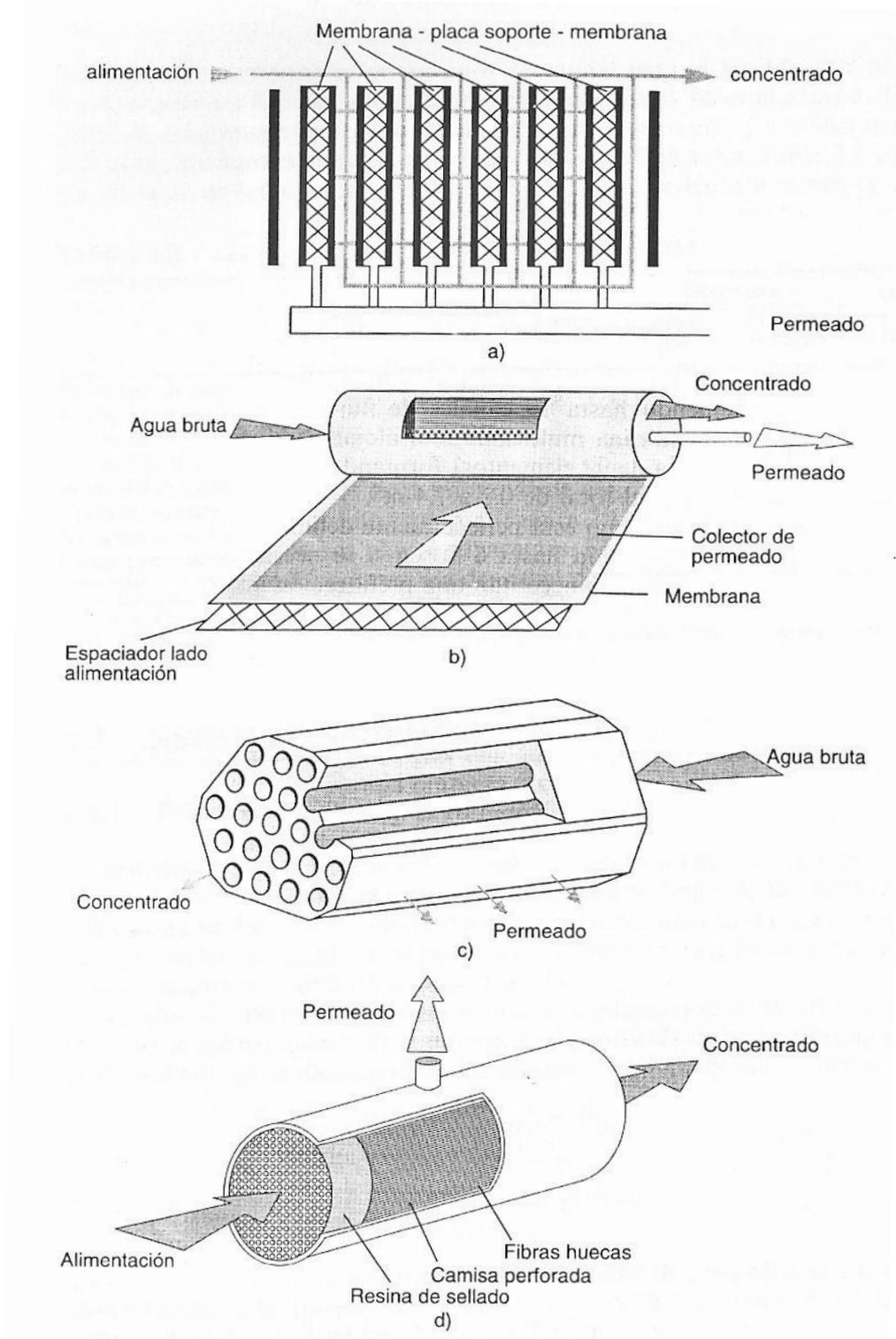


Figura 5.13 – Representación esquemática de los cuatro principales módulos de membrana: (a) plana; (b) módulo espiral; (c) módulo tubular; (d) fibra hueca (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En los procesos de membrana, el agua de alimentación entra, bajo presión, en los módulos de membranas que pueden ser compuestos por una o más vasijas de presión que contienen

las membranas (AWWA, ASCE, 1997). Los módulos tienen como objetivos: asegurar una circulación suficiente del fluido a ser tratado; producir un módulo compacto; evitar cualquier fuga entre los compartimientos de alimentación y permeado. Y deben ser fáciles para limpiar, para encajar y para desmontar (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Lo que determina el comportamiento global del proceso de membrana es la configuración de la membrana (su geometría, la manera con que ella es montada y orientada en relación al flujo de agua) y otras consideraciones prácticas, tales como: la manera en que los elementos de membrana (unidades de membrana individuales) se alojan para producir módulos y las vasijas completas a través de la cual el agua fluye. Una configuración óptima de membrana debe presentar las siguientes características (Judd y Jefferson, 2003):

- (a) Una gran área de membrana para un volumen proporcional al módulo;
- (b) Un alto grado de turbulencia para la promoción de la transferencia de masa en el lado de la alimentación;
- (c) Un bajo consumo de energía por unidad de volumen de agua producida;
- (d) Un bajo costo por unidad de área de membrana;
- (e) Un diseño que facilite la limpieza; y
- (f) Un diseño que permita modular.

5.6.1 – Módulo de placa

Los módulos de placa se componen de una serie de membranas de cara plana y placas de soporte (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Las placas pueden ser circulares o cuadradas y los módulos se parecen a una placa y a una armazón de filtro de presión (AWWA, 1990). Su diseño tiene como origen los filtros prensa (Figura 5.13a) (AWWARF, LdE y WRC, 1998). El agua de alimentación pasa entre las membranas de dos placas de membranas adyacentes. Estas placas soportan las membranas y sirven como un canal para salir el permeado salir. La electrodiálisis es la que más utiliza esta configuración (Metcalf & Eddy, 2003).

Como las placas aseguran, además del soporte mecánico a la membrana, el drenaje del permeado, entonces estas placas deben ser corrugadas en el lado de alimentación para aumentar la transferencia de masa. La circulación puede ser en serie o en paralelo, dependiendo de la disposición de las membranas. El espesor de la lámina líquida se queda entre 0,5 y 3 mm y la densidad empaquetado de las unidades de placa es de aproximadamente 100 a 400 m²/m³. De esta manera, los grandes conjuntos unitarios pueden presentarse con una superficie de hasta 100 m² (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En esta configuración, las unidades pueden desmontarse fácilmente, lo que facilita la accesibilidad para la limpieza o cambio manual de las membranas. Además de esta facilidad, en algunos diseños, la localización de las membranas defectuosas es un asunto sencillo de resolver, pues se recoge el permeado de placas soporte individuales (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Figura 5.14 muestra un proceso dirigido eléctricamente, como ED y EDR, que utiliza 500 membranas planas agrupadas en pares con un simple par de electrodos. El montaje de ED/EDR puede tener múltiples etapas eléctrica y hidráulica (AWWA, ASCE, 1997).

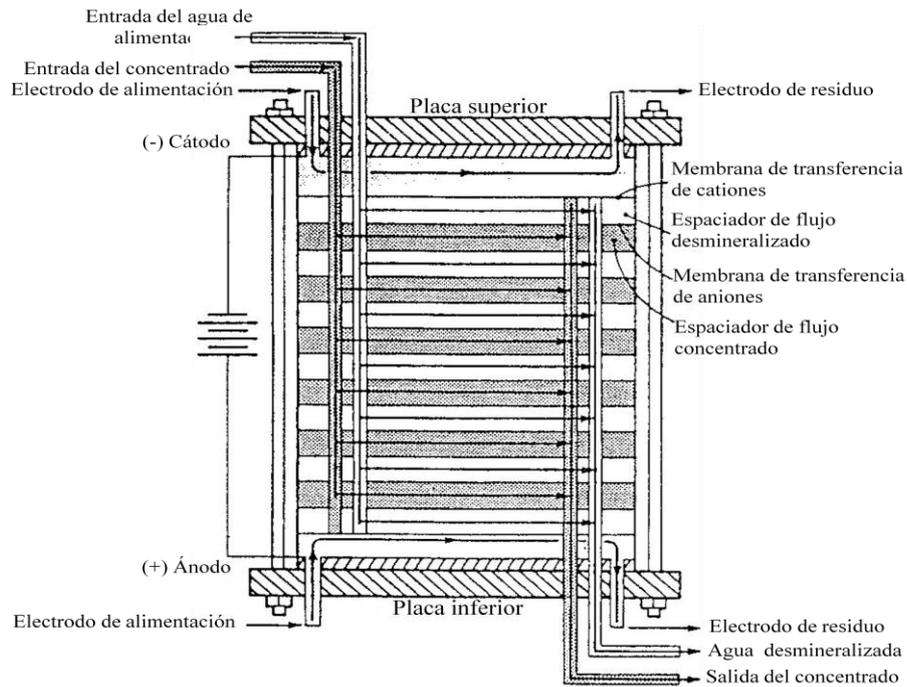


Figura 5.14 – Típico montaje de membrana ED (Adaptado de Electrodialysis-Electrodialysis Reversal Technology, Ionics, Inc., 1984; citado por AWWA, ASCE, 1997).

5.6.2 – Espiral

La membrana enrollada en espiral (Figura 5.15) se forma por dos hojas planas de membrana separadas por un soporte poroso, que es un espaciador flexible (que puede ser una malla o un separador corrugado, situado del lado de la alimentación). Entre cada hoja hay un espaciador. Las láminas y espaciadores se enrollan alrededor de un tubo central para la colecta y transporte del permeado (Figura 5.16a y Figura 5.13b). Para esto, las membranas se sellan en tres lados, formando un sobre. El cuarto lado se adhiere a un tubo perforado que colecta el agua producto (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997; AWWARF, LdE y WRC, 1998; Mecalff & Eddy, 2003).

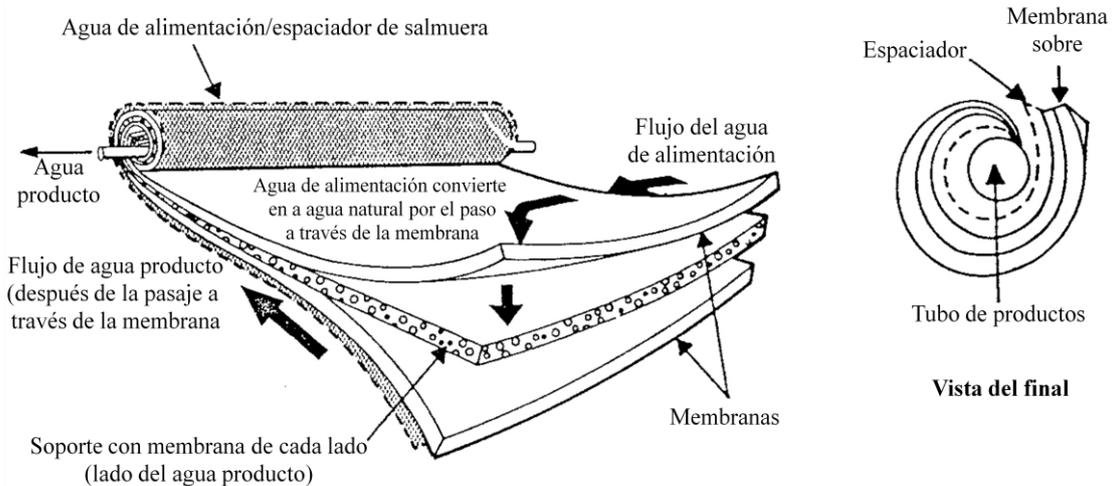


Figura 5.15 – Cartucho de osmosis inversa enrollado en espiral (traducida) (Cortesía de E.I. du Pont de Nemours & Co., cedida para AWWA, 1990).

El flujo en esta configuración sigue un modelo de flujo en espiral, de donde deriva el término espiral (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997; Mecalf & Eddy, 2003). Esta forma de espiral proviene de dos o más de estas membranas sobres pegadas al tubo colector del agua producto, enrolladas en una configuración circular firme. La alimentación fluye paralela al eje del tubo de permeado, cuyo espaciador sirve para separar los varios conjuntos de membranas, para mantener abierto un canal de flujo para alimentación y para inducir turbulencias, disminuyendo, así, la concentración de polarización (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los diseños difieren según el fabricante y la Figura 5.17 muestra los diseños arrollados en espiral de FilmTec, Hydranautics, TriSep, Desal y Fluid Systems (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Los módulos normalmente utilizan composites de filme fino y cada vasija de presión de fibra de vidrio comporta uno o más elementos enrollados en espiral en una configuración en serie (Figura 5.16b) (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997; AWWARF, LdE y WRC, 1998; Mecalf & Eddy, 2003).

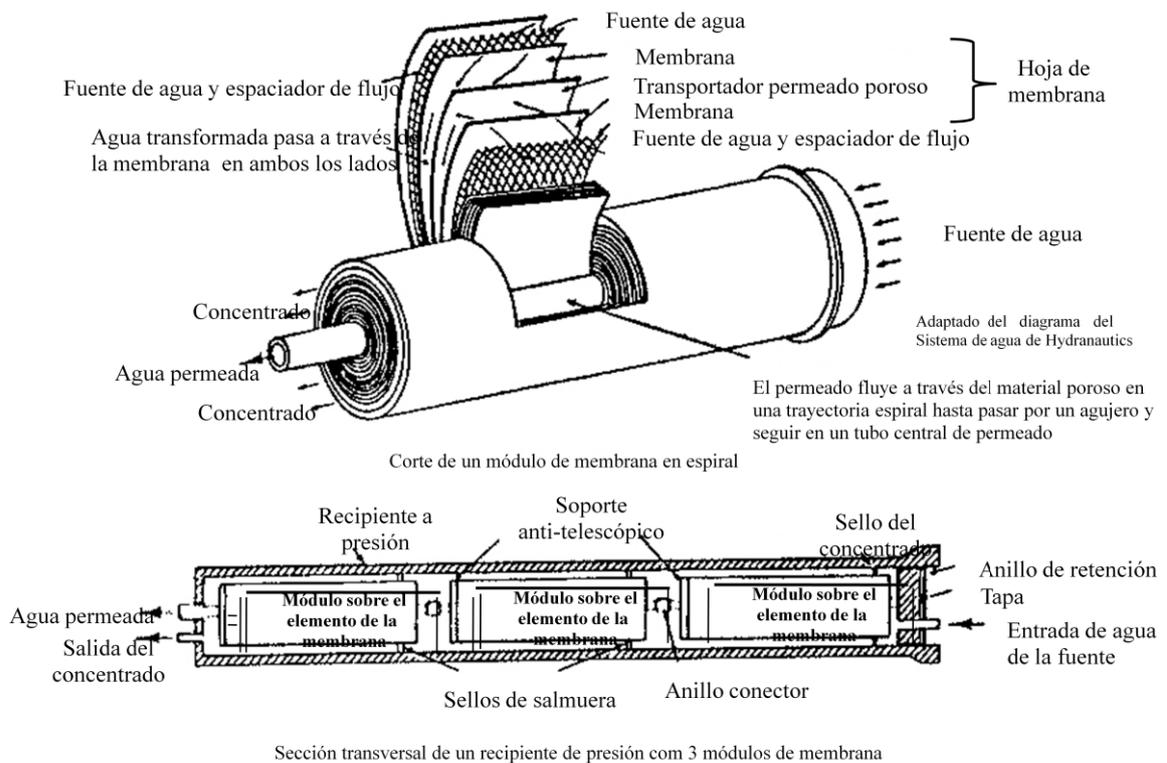


Figura 5.16 – Proceso dirigido a presión de un módulo típico de membrana de OI enrollada en espiral (Adaptado de U.S.A.I.D. Desalination Manual (Buros et al., 1980) y usado como cortesía por la U.S. Agency for International Development; citado por AWWA, ASCE, 1997).

La configuración física del elemento enrollado en espiral produce un caudal de alimentación turbulento, siendo que la mayor velocidad del flujo de alimentación está a la entrada y la menor velocidad está a la salida del elemento. Cerca de de la salida, puede ocurrir ensuciamiento químico o coloidal y cerca de la entrada puede ocurrir ensuciamiento por las partículas filtradas y colectadas por este elemento. Este módulo no puede utilizarse directamente con agua turbia sin pretratamiento por presentar más

sensibilidad a la obstrucción que los sistemas de lámina plana y canal abierto, a pesar del hecho de que la membrana es accesible a los agentes de limpieza (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

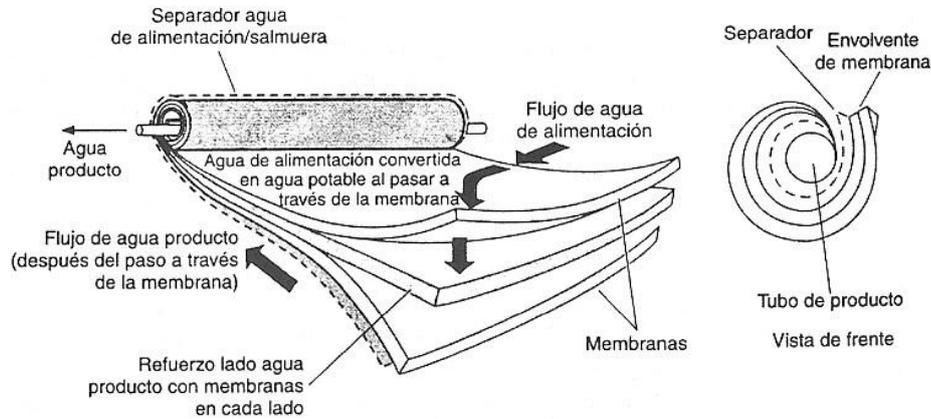


Figura 5.17 – Diagrama de una membrana de OI enrollada en espiral (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La ventaja de las membranas enrolladas en espiral (Figura 5.18) es que ellas presentan una construcción simple y robusta y aun poseen una buena relación área de membrana por unidad de volumen (Judd y Jefferson, 2003). El mayor diámetro de un elemento puede llegar a más de 300 mm y su longitud puede ser de hasta 1,5 m. En una sola vasija cilíndrica de presión pueden insertarse varios elementos de membrana (normalmente de dos a seis, pudiendo ser más de siete para plantas muy grandes). Éstas membranas son mucho más compactas (700 a $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) y producen una pérdida de carga menor que los módulos de platos y bastidor. Se puede utilizar en plantas de OI y NF (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Judd y Jefferson, 2003).

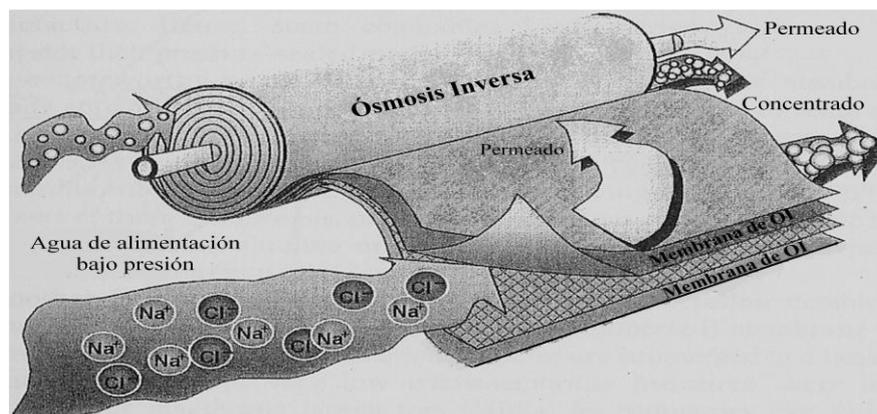


Figura 5.18 – Módulo enrollado en espiral, mostrando corrientes de flujo esquemático (por amable permiso de Ionics, obtenido por Judd y Jefferson, 2003).

5.6.3 – Tubular

El módulo tubular es una configuración muy simple donde la membrana se moldea dentro de un tubo soporte poroso, de acuerdo con la Figura 5.19. Se puede poner un único tubo o un paquete de tubos en una vasija de presión apropiada. Estos tubos pueden presentar un diámetro interno entre 6 y 40 mm. La vasija de presión puede ser de acero inoxidable o de

PVC para unidades a pequeña escala. Ellas se pueden agrupar en haces de 3 a 151 tubos en alojamiento cilíndrico con placas finales adecuadas. El agua de alimentación presurizada entra dentro de la membrana y el agua producto se colecta del lado de fuera del tubo. El concentrado fluye dentro del tubo (AWWA, 1990; AWWARF, LdE y WRC, 1998; Metcalf & Eddy, 2003).

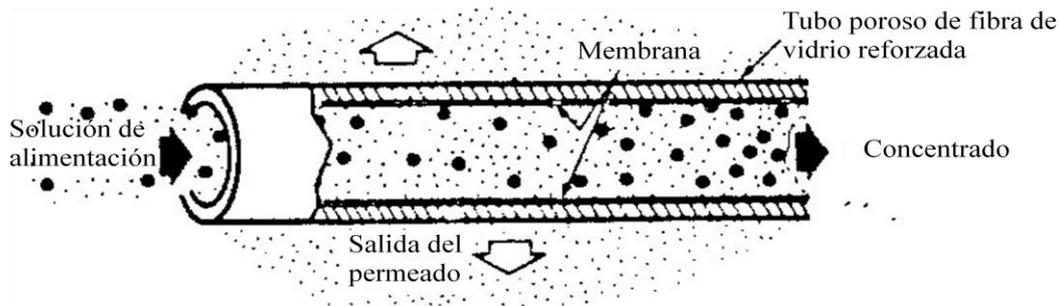


Figura 5.19 - Configuración de membrana tubular (Cortesía de Abcor, Inc., cedida para AWWA, 1990)..

Los módulos multicanal (Figura 5.20) son los principales tipos que están disponibles comercialmente, con soporte mecánico requerido por los tubos poliméricos (Judd y Jefferson, 2003). Las membranas inorgánicas pueden situarse sobre soportes cerámicos multicanales (con un máximo de 19 canales de flujo paralelo) (Figura 5.13c). Cada elemento de membrana multicanal puede alojarse individualmente o en haces paralelos de hasta 99 elementos, formando módulos de membranas con un área superficial total de 0,2 a 7,4 m² (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

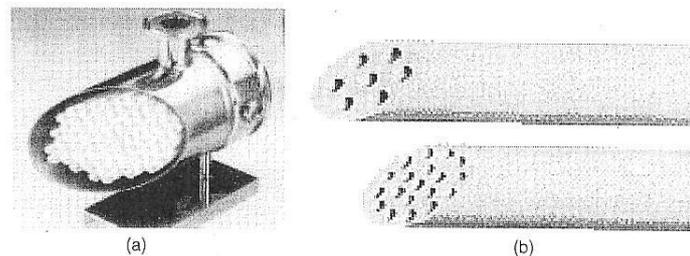


Figura 5.20 – Módulos tubulares de UF: (a) polimérico (Membranas PCI) y (b) cerámica (Kerasep[®], por Rhodia Orelis) (Judd y Jefferson, 2003).

Estas membranas son las que proporcionan la mayor turbulencia y el mejor acceso a la superficie de la membrana, tornándolas las más fáciles para limpieza (Judd y Jefferson, 2003; Metcalf & Eddy, 2003). Para una alta turbulencia, se pueden conseguir velocidades de circulación hasta 6 m/s, considerando que la hidrodinámica del flujo está muy bien definida (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Estos factores favorecen su utilización para matrices muy sucias (fluidos muy viscosos o agua turbia, con alto contenido de sólidos en suspensión o alto potencial de obstrucción). (Judd y Jefferson, 2003; Metcalf & Eddy, 2003). La limpieza se hace circulando productos químicos y haciendo la limpieza mecánica bombeando una pelota de espuma o una pelota de esponja (Metcalf & Eddy, 2003). Una buena ventaja de estos módulos es que ellos no requieren una prefiltración fina de alimentación, pero presentan la desventaja de poseer una baja densidad de compactado, aumentando así el coste de inversión (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las unidades tubulares producen una baja tasa relativa de producto para su volumen, pues presentan una pequeña área de membrana por unidad de volumen y son caras, comparadas con las demás geometrías cilíndricas de membrana. Por esta razón, los módulos tubulares no se usan en sistemas de tratamiento de agua potable municipal de gran volumen. Se usan más en industria. (AWWA, 1990; Judd y Jefferson, 2003; Metcalf & Eddy, 2003).

5.6.4 – Fibra hueca

El módulo de membrana de fibra fina hueca (FFH) consiste en un recipiente a presión que comporta un cartucho donde está el paquete de membranas (Figura 5.21) (AWWARF, LdE y WRC, 1998). El paquete de membranas está formado por miles de fibras huecas alineadas longitudinalmente alrededor del centro de distribución del agua de alimentación. En el paquete se pone cada fibra en la forma de una U y se encapsulan ambas extremidades en un tubo de resina epoxi. Se pone todo el grupo en una vasija de presión construida de fibra de vidrio o acero cubierto con epoxi. La alimentación puede ocurrir tanto desde el interior de la fibra (flujo de dentro para fuera) como desde el lado de fuera de la fibra (flujo de fuera para dentro) (AWWA, 1990; Metcalf & Eddy, 2003).

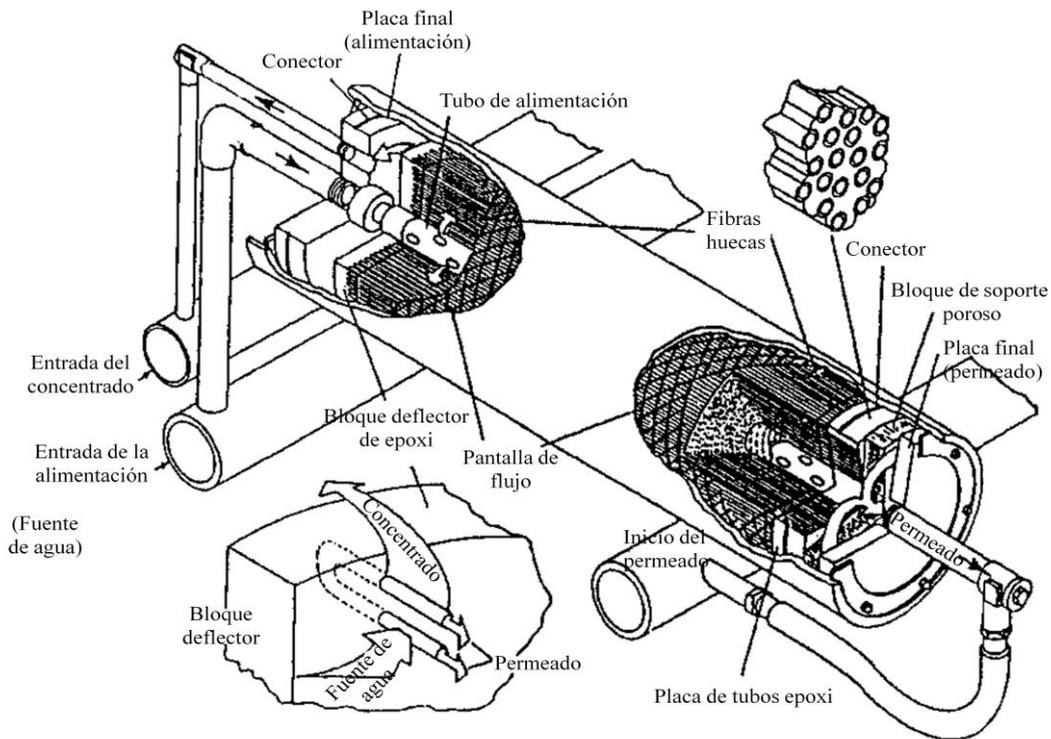


Figura 5.21 – Módulo típico de membrana de OI de fibra fina hueca (Adaptado de U.S.A.I.D. Desalination Manual (Buros et al., 1980) y usado por cortesía por U.S. Agency for International Development; citado por AWWA, ASCE, 1997).

Normalmente, la dirección del flujo de alimentación en las fibras huecas de OI es de fuera para dentro; y en los módulos de UF, los flujos de la alimentación y del concentrado normalmente ocurren dentro de las fibras con el flujo permeado pasando por el lado de fuera de las fibras, conforme Figura 5.22 (AWWA, ASCE, 1997). La hermeticidad de agua entre los flujos de alimentación y permeado, considerando el flujo de alimentación de dentro para fuera, se garantiza por una resina de alfarería, que forma un plato plano en el final de cada mazo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

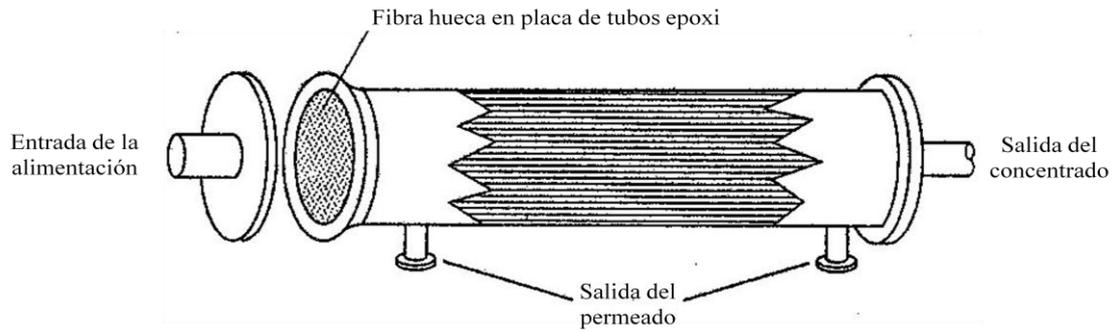


Figura 5.22 – Representación de un módulo de fibra hueca (AWWA, ASCE, 1997).

La densidad del empaquetado y la resistencia mecánica radial inherente al tubo son inversamente proporcionales al diámetro (Judd y Jefferson, 2003). En algunos casos el diámetro interno puede llegar a $10\ \mu\text{m}$ (Judd y Jefferson, 2003). Así, estos elementos son muy compactos, existiendo módulos de UF desde $1.000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ hasta módulos de OI con $10.000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La gran densidad del paquete confiere un menor costo al mismo (Judd y Jefferson, 2003).

Se puede obtener grandes áreas superficiales, poniendo varios mazos en un solo alojamiento, capaces de producir hasta $220\ \text{m}^3/\text{día}$ en módulos de UF ($70\ \text{m}^2$ módulo de Aquasource) y $140\ \text{m}^3/\text{día}$ en módulos de OI (permeador B-9 gemelo de Du Pont). La membrana B-10 de Du Pont de $10,2\ \text{cm}$ contiene 650.000 fibras huecas con aproximadamente $1,28\ \text{m}$ de largo y una superficie de $139\ \text{m}^2$. Estas membranas se usan mucho para desalación de agua marina en Oriente Medio (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Como las velocidades de trabajo en estos módulos normalmente son bajas, pudiendo operar incluso sin circulación (modo final ciego o muerto), las fibras huecas trabajan en la región de flujo laminar. Pero, en este régimen, debido al flujo muy pequeño en los canales, los empujes pueden ser altos. La mayor y la menor velocidad de la corriente de alimentación se encuentran en la entrada del módulo y en la parte exterior del mazo de membranas, respectivamente. La recuperación de una membrana de fibra hueca normalmente es mayor que la de una membrana arrollada en espiral, variando del 10 al 50 por 100 (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La suciedad es inevitable para las fibras huecas debido a la falta de control hidrodinámico. Con todo, tanto las fibras capilares como las fibras huecas pueden ser retroalimentadas, como por ejemplo, utilizando un flujo inverso para lavar la suciedad de la superficie de la membrana (contralavado). Para las fibras huecas, se hace necesario un ciclo de contralavado periódico para mantener una permeabilidad razonable. Se puede mejorar el contralavado utilizándose simultáneamente aire, como es el caso del sistema de Memcor (Judd y Jefferson, 2003).

5.6.5 – Ventajas y desventajas de las configuraciones de las membranas de UF

La Tabla 5.6 muestra las ventajas y desventajas de las configuraciones tubular, capilar, placa y arrollada en espiral de las membranas de UF.

Tabla 5.6 – Ventajas y desventajas de las configuraciones de las membranas de UF (Adaptado de Porter, 1990 por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Parámetros	Tubular	Capilar	Placa y bastidor	Arrollada en espiral
Costo/superficie	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Costo cambio de membrana	Alto	Moderado	Bajo	Moderado/bajo
Caudal, Lmh	Bueno	Bueno	Bajo	Bajo
Densidad compact., m ² /m ³	Pobre	Excelente	Bueno/bien	Bueno
Volumen	Alto	Bajo	Medio	Medio
Consumo energético	Alto	Bajo	Medio	Medio
Ensuciamiento	Excelente	Bueno/bien	Bueno/bien	Medio
Limpieza in situ	Excelente	Bueno	Bien/pobre	Bien/pobre

5.7 – APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS

El papel de la membrana es hacer una selección, permitiendo el pasaje de algunos constituyentes y rechazando otros, pudiendo incluso rechazar constituyentes disueltos (Cheryan, 1998; citado por Metcalf & Eddy, 2003).

Para esto, existe una división útil del tamaño de los solutos, para relacionar las aplicaciones de las membranas con los respectivos tratamientos de agua, siendo consideradas partículas finas las que poseen dimensiones de 1 a 100 µm; macromoleculares las de 0,01 a 1 µm e iónicas las de 0,0001 a 0,01 µm. Esta división no es muy exacta, pues se conoce que la MF, por ejemplo, puede rechazar microorganismos más pequeños que el tamaño del poro de la membrana, debido a interacciones entre membrana-soluto, haciendo que sus poros presenten un estrechamiento aparente (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Ejemplo de esta división del tamaño de los solutos, relacionando con las aplicaciones de las membranas se puede ver en la Figura 5.9.

Algunas aplicaciones de los procesos de membranas se exponen en la Tabla 5.7 y las presiones de alimentación típicas se exponen en la Tabla 5.8.

En los procesos de UF y de MF, el agua de alimentación atraviesa una membrana sintética micro-porosa, forzada por una presión, rechazando partículas y solutos macromoleculares por exclusión de tamaño (Jacangelo et al., 1989; Kesting, 1985; Pusch y Walch, 1982; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). En contrapartida, en los procesos de NF y de OI ocurre una difusión del agua por una membrana semipermeable ultra-fina, bajo una fuerza directora, rechazando solutos, sólidos en suspensión, bacterias, virus y otros microorganismos (Allegrezza, 1989; Brandt et al., 1993; Pusch y Walch, 1982; Rilev et al., 1964, 1973; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Se conoce que cuanto menor es el peso molecular de corte (MWC) de la membrana, mayor es la capacidad de rechazar las sustancias orgánicas (AWWA, 2000).

Tabla 5.7 – Aplicaciones típicas para los procesos de membrana (AWWA, ASCE, 1997; Judd y Jefferson, 2003).

Proceso	Aplicación
Transferencia de gas	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Transferencia de gas molecular hacia adentro o para fuera del agua.
Pervaporación	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Extracción (selectiva) de gas molecular y/o solutos volátiles
Osmosis inversa y electrodiálisis	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Reducción de sólidos totales disueltos ➤ Desalinización del agua de mar (OI preferida) ➤ Desalinización del agua salobre (OI es típicamente más económica que ED o EDR para valores mayores que 3.000 mg/L TDS) ➤ Desalinización del agua salobre con alta cantidad de sílice (ED y EDR son preferidas) ➤ Eliminación de ion inorgánico ➤ Fluoruro ➤ Nutrientes (nitrato, nitrito, amonio, fosfato) ➤ Radionucleidos (solamente OI) ➤ Otros listados bajo regulaciones de agua potable ➤ Eliminación de químicos orgánicos sintéticos (SOCs) (solamente OI).
Nanofiltración	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Eliminación de dureza ➤ Eliminación de orgánicos <ul style="list-style-type: none"> ➤ THMs, otros precursores de DBP ➤ Pesticidas (SOCs) ➤ Color ➤ Eliminación (selectiva) de iones multivalentes y ciertas moléculas cargadas o polares.
Ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Eliminación de orgánicos (dependiendo del peso molecular) (algunas veces el carbón activado en polvo se usa con UF para mejorar la eliminación de orgánicos) ➤ Eliminación de partículas <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sólidos suspendidos ➤ Turbidez ➤ Bacteria ➤ Virus ➤ Quistes de protozoarios ➤ Coloides ➤ Eliminación de moléculas de soluto disueltas.
Microfiltración	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Eliminación de partículas <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sólidos suspendidos ➤ Algunos coloides ➤ Bacteria ➤ Algunos virus (asociados con la materia particulada) ➤ Quistes de protozoarios ➤ Turbidez ➤ Eliminación de químico inorgánico (después de la precipitación química o del ajuste del pH) <ul style="list-style-type: none"> ➤ Fósforo ➤ Dureza ➤ Metales

Tabla 5.8 – Presiones de alimentación típicas para procesos de membrana a presión (AWWA, ASCE, 1997).

Proceso de Membrana	Rango típico de la presión de alimentación	
	Psi	kPa
Osmosis inversa		
➤ Aplicación en agua salobre		
➤ Presión baja	125 a 300	860 a 2.070
➤ Presión patrón	350 a 600	2.410 a 4.140
➤ Aplicación en agua del mar	800 a 1.200	5.520 a 8.270
Nanofiltración	50 a 150	340 a 1.030
Ultrafiltración	20 a 75	140 a 520
Microfiltración	15 a 30	100 a 210

Así, las membranas de OI, NF, UF y MF son esenciales en los modernos tratamientos de agua (Brandt et al., 1993; Buros, 1989; Crossley, 1983; Ko y Guy, 1988; Pusch y Walch, 1982, citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), pues las exigencias sobre la calidad del agua para suministro son muy restrictivas (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Ellas se utilizan para ablandar, desalinizar, eliminar color, *Giardia*, *Cryptosporidium*, compuestos orgánicos disueltos, partículas y otros compuestos en la producción de agua potable (AWWA, ASCE, 1997). Una aplicación muy interesante es el tratamiento para desinfección, sin aditivos, pues el cloro y el ozono pueden producir productos orgánicos clorados indeseados cuando reaccionan con la materia orgánica del agua (AWWARF, LdE y WRC, 1998). A pesar de la existencia de las membranas plana y tubular, las configuraciones de membrana que se utilizan en el tratamiento de potabilización del agua son las enrollada en espiral y fibra fina hueca (AWWA, 1990). Las industrias también utilizan los procesos de membrana para concentrar o extraer los sólidos disueltos o materia orgánica residual de vertidos industriales complejos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El proceso más reciente de membrana desarrollado y ejecutado con éxito para tratar agua residual, tanto de efluentes municipales como industriales, con la finalidad de eliminar el material orgánico disuelto, es el bioreactor de membrana sumergida (Judd y Jefferson, 2003)

5.7.1 – Membrana de microfiltración (MF)

La microfiltración (MF) es la separación de partículas micrométricas o submicrométricas en una solución a través de una membrana que permite la clarificación del agua y de otros fluidos, reteniendo la materia suspendida (turbidez) y microorganismos en la superficie o dentro de un filtro mientras permite el pasaje de las sustancias disueltas y agua (AWWA, 2000).

La membrana de microfiltración (MF) es la más antigua, más popular, más numerosa en el mercado y la menos cara de las cuatro tecnologías de membrana dirigidas por presión (Metcalf & Eddy, 2003).

Las membranas utilizadas en tratamiento de agua normalmente presentan poros de 0,2 µm y los coloides presentan tamaños variando entre 0,01 y 1 µm. Así, las membranas de MF

no consiguen rechazar todos los coloides y todos los materiales disueltos. Pero, esta membrana tiene la capacidad de hincharse y cambiar sus características, permitiendo así la retención de ciertos tipos de sustancias solubles y coloidales (Kawamura, 2000). En algunos casos, una capa de torta puede dar capacidades adicionales de rechazo a esta membrana. Esta capa de torta puede formarse sobre la superficie de la membrana como resultado de la deposición de materiales presentes en el agua de alimentación (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Como el objetivo de la microfiltración es rechazar partículas grandes, ha tenido algunas aplicaciones como: aislar bacterias coliformes del agua con sólidos en suspensión, en el campo de la ingeniería sanitaria; eliminar partículas aerotransportadas por el aire de generadores de ozono (Kawamura, 2000); filtrar después de la filtración tradicional; clarificar el agua, reduciendo los sólidos en suspensión a menos de 1 mg/L y la turbidez a menos de 1 NTU; y retirar contaminantes metálicos, incluso los metales pesados de efluentes específicos (AWWARF, LdE y WRC, 1998), encontrando bastante utilización en el tratamiento de aguas residuales y en el reúso de agua (Metcalf & Eddy, 2003).

Como se ha visto, las membranas de microfiltración han sido usadas, también, en aplicaciones avanzadas de tratamiento como un sustituto a la filtración en profundidad con la finalidad de reducir la turbidez, reducir las bacterias (desinfectando el agua), eliminar sólidos en suspensión residual y como un pretratamiento para OI (Metcalf & Eddy, 2003).

La Tabla 5.9 muestra el impacto de diversos pretratamientos a la microfiltración y ultrafiltración sobre los índices de ensuciamiento y densidades de partículas.

Tabla 5.9 – Impacto de diversos pretratamientos a la NF/OI sobre los índices de ensuciamiento y densidades de partículas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Aguas	IDS	Turbidez, NTU	Densidad, 0,5 – 5 µm
Agua bruta	> 25	17	Sensor saturado
Tratamiento convencional	5	0,2	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ /Ml
MF	1 – 2	< 0,1	$8,9 \times 10^2$ /mL
UF	< 0,5	< 0,1	$4,8 \times 10^1$ /mL

5.7.2 – Membrana de ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración (UF) es un proceso a presión que sirve para concentrar y fraccionar soluciones conteniendo coloides y materiales con alto peso molecular (AWWA, 2000). Estas membranas son porosas y rechazan solamente los solutos groseros (macromoléculas), todos los tipos de microorganismos como virus y bacterias, los compuestos orgánicos de alto peso molecular, como las proteínas y los carbohidratos (Kawamura, 2000) y todos los tipos de partículas de 0,01 µm (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Normalmente, el corte del peso molecular (PMC o MWC) es lo que caracteriza el tamaño de los poros de las membranas de UF. Las membranas de UF que están disponibles comercialmente son las que poseen el PMC en el rango de 1.000 a 100.000 daltons y con propiedades de caudal adecuadas para la producción de agua potable (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Así, los tamaños de los poros son menores que 0,1 µm y requieren una

presión directora oscilando entre 10 a 90 psi (69 a 620 KPa o 0,7 a 6,0 Kg/cm²) (Kawamura, 2000).

En el tratamiento del agua, la ultrafiltración puede ser definida como un proceso de membrana de clarificación y de desinfección. Los solutos de bajo peso molecular no son retenidos por esta membrana, así la contrapresión osmótica puede ser ignorada y la presión de operación puede ser mantenida baja (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Normalmente se utiliza una presión de 10 a 40 psi (0,7 a 2,8 kg/cm²), aunque los poros presenten un diámetro de 0,01 a 0,02 µm. La mayoría de las membranas de UF pueden ser retrolavadas (Kawamura, 2000).

La tasa de producción de agua de una membrana de UF puede llegar a 50 gal/día por metro cuadrado (2 m³/día.m²) del área superficial de la membrana. Esta tasa de flujo se puede reducir debido a la concentración de material en suspensión (aumentando la densidad y la viscosidad de la solución en la superficie de la membrana) y por polarización, resultando en un aumento localizado en el rechazo de las impurezas. La energía requerida para el agua producto oscila desde 0,4 al 2 Wh/gal (0,1 a 0,5 kWh/m³), dependiendo del modo de filtración: si es filtración de flujo transversal o sin salida. La configuración fibra hueca tubular sin soporte requiere prefiltración a través de los filtros de membrana con tamaño de poro de 10 a 20 µm para prevenir la membrana de tornarse rápidamente obstruida (Kawamura, 2000).

El proceso de UF ha sido usado en muchas aplicaciones industriales (Metcalf & Eddy, 2003), como la concentración de suspensiones macromoleculares (por ejemplo, alcohol de polivinilo), la recuperación de ciertas sustancias y la concentración de emulsiones. Ha sido aplicado con mucho éxito en la clarificación en los procesos de tratamiento de aguas residuales (AWWARF, LdE y WRC, 1998), así como en muchas aplicaciones similares a las de las membranas de microfiltración. Otra área de aplicación es el campo médico (separación del plasma de la sangre) (Kawamura, 2000).

Elas pueden utilizarse también para concentrar aceites residuales, permitiendo la reutilización del permeado y la incineración del concentrado sin la necesidad de combustible adicional (Eykamp, 1975; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Para caudales de permeado de 60 a 120 L/m²h, han obtenido un permeado con 30 a 400 mg/L de aceite y han logrado un concentrado hasta del 30%, considerando concentraciones de alimentación de 1 a 5% de aceite (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Una aplicación muy importante de las membranas de UF es como pretratamiento del agua antes de la OI, con el objetivo de prolongar la vida de la membrana de OI y dejar la operación más económica (Sinisgalli y McNutt, 1986; Cowan et al., 1992; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), evitando el reemplazo de las membranas de OI debido a los elevados costos de las mismas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las ventajas de las membranas de UF sobre los procesos de clarificación, de filtración convencional y de desinfección se encuentran: ausencia de productos químicos (coagulantes, floculantes, desinfectantes) y ajuste de pH; calidad del agua constante y adecuada, independientemente de la calidad inicial del agua; filtración por exclusión de tamaño y no por medio de profundidad; automatización muy sencilla y compacidad de la planta de tratamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.7.3 – Membrana de nanofiltración (NF)

La nanofiltración (NF) es una tecnología de membrana emergente, cuyo prefijo nano (10^{-9}) significa una mil millonésima y si refiere al supuesto tamaño del poro de la membrana (AWWA, 2000). Esta membrana de nanofiltración, también llamada de osmosis inversa de baja presión, está entre la OI y la ultrafiltración en términos de selectividad de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998), exhibiendo algunas características de ambas membranas, operando en un rango de PMC mayor que la membrana de OI, trabajando con presión ultra baja, pasando solamente partículas menores que 1 nm (10 \AA), exhibiendo así, alto rechazo de iones divalentes como los de calcio y de magnesio en operaciones de ablandamiento. Normalmente ellas rechazan menos iones monovalentes que iones divalentes (AWWA, 2000).

La membrana de nanofiltración (NF) se desarrolló con la finalidad de ablandamiento del agua, en Collier Couty y Fort Meyers, Florida (Boyle Enginnering, 1995; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998) y aún continua siendo la utilización más común, en sustitución a la precipitación química (Metcalf & Eddy, 2003), pues, a pesar del coste más elevado, la ventaja de la NF sobre la cal es la producción de un agua de más alta calidad. Más recientemente, la nanofiltración ha sido empleada para la separación de productos orgánicos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para la potabilización del agua, sus poros oscilan entre 0,001 a 0,002 μm y el peso molecular de corte (PMC) es de aproximadamente 200 daltons. Así estas membranas son capaces de eliminar partículas muy pequeñas como las de 0,001 μm y pueden eliminar los iones de calcio, de magnesio, los precursores de DBP, el TOC (carbono orgánico total), los THM (trihalometanos), SPP (precursores de los subproductos), más de 90% del color, 100% de la turbidez, los pesticidas, sales, los metales pesados, de 50 a 70% de los sólidos totales disueltos y 100% de los microbios, con una recuperación del permeado de 80 a 90%; pudiendo sustituir la coagulación mejorada, la adsorción por carbón activo en grano y la ozonización para tratar agua potable (AWWARF, LdE y WRC, 1998), además de minimizar los requerimientos de desinfección (Metcalf & Eddy, 2003).

Se puede utilizar los sistemas de OI y de NF, también para producir un agua anticorrosiva (AWWARF, LdE y WRC, 1998) y para rechazar muchos solutos iónicos y orgánicos no volátiles (AWWA, ASCE, 1997), pero ellas no son eficientes para el tratamiento de los gases, pues, normalmente los gases disueltos permean por la membrana y no son adecuadas para eliminar turbidez, debido al ensuciamiento causado en las membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La mayoría de los sistemas de NF utilizan las membranas de poliamida (TFC) en la configuración arrollada en espiral, pero existen más de diez tipos diferentes de membranas disponibles, incluso de fibra hueca de poliamida, arrollada en espiral de acetato de polivinilo y tubular de acetato de celulosa asimétrica (Metcalf & Eddy, 2003).

A pesar de la capacidad de las membranas de NF y de OI de eliminar los virus, bacterias, quistes y otros patógenos, son poco utilizadas para esta finalidad, pues las membranas de UF y de MF, que son más baratas, consiguen eliminar también estos patógenos con mucha eficiencia (Karamian, 1975; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Además de eso, las bacterias pueden penetrar en las membranas y pasar a través de sus defectos. Así, las

membranas de NF y de OI no son siempre 100% efectivas para el control biológico, pudiendo presentar problemas de bioensuciamiento, requiriendo un pretratamiento, como el tratamiento convencional, los filtros de cartucho o la microfiltración y ultrafiltración (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Con todo, las tecnologías de membrana tendrán un papel muy importante en el suministro mundial de agua, pues la NF y la OI producen un agua potable de altísima calidad, incluso si vienen de fuentes de agua salinas u orgánicas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.7.4 – Membrana de osmosis inversa (OI)

Osmosis es un fenómeno donde el agua pura fluye hacia un agua con alto contenido de sal a través de una membrana semipermeable, que separa las dos aguas, y el nivel de agua en el compartimiento de agua salada aumenta hasta que la presión osmótica en los dos lados de la membrana se iguale (Kawamura, 2000).

Como la osmosis es un fenómeno que algunas veces ocurre cuando el agua (u otro solvente) fluye a través de una membrana semipermeable, el flujo de agua a través de la membrana, debido a esta diferencia de concentración, ejerce una presión llamada de presión osmótica (AWWA, 2000).

La presión osmótica “ π ” de una solución puede ser encontrada utilizando la ecuación [5.1] (AWWA, 2000):

$$\pi = 1.12(T + 273)\Sigma\bar{m}_i \quad [5.1]$$

donde:

π = Presión osmótica, psi;

T = Temperatura, °C; y

$\Sigma\bar{m}_i$ = Suma de las molaridades de todos los constituyentes iónicos y no iónicos en solución.

La osmosis inversa (OI) es una operación de membrana (proceso dirigido a presión) en que el solvente de la solución es transferido a través de una membrana densa hecha para retener sales y solutos de bajo peso molecular (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La membrana retiene casi todos los iones y deja pasar el agua (AWWA, 2000). Si una solución salina concentrada es separada del agua pura por tal membrana, la diferencia en el potencial químico tiende a promover la difusión del agua del compartimiento diluido al compartimiento concentrado de manera que se igualen las concentraciones. En el equilibrio, la diferencia en los niveles entre los dos compartimientos corresponde a la presión osmótica de la solución salina (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Figura 5.23 muestra tres vasijas, cada cual con una membrana semipermeable en el centro. Mientras la vasija de la izquierda muestra la osmosis ocurriendo naturalmente, la vasija del centro muestra el equilibrio osmótico y la vasija de la derecha muestra la osmosis inversa (AWWA, 2000).

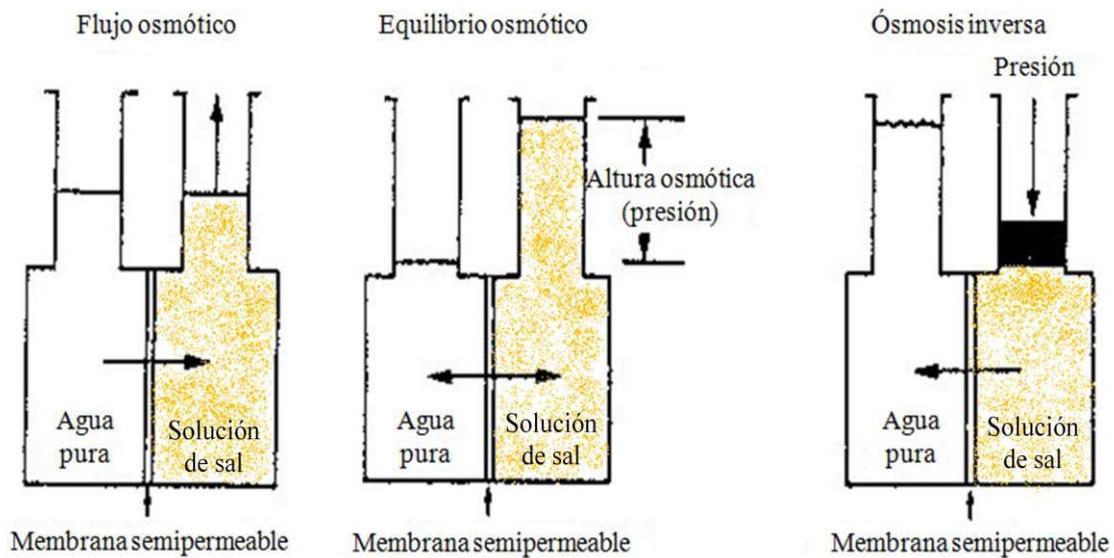


Figura 5.23 - Explicación ilustrada de la osmosis inversa (traducida y modificada) (Cortesía de *E.I. du Pont de Nemours & Co.*, cedida para AWWA, 1990).

Así, en la osmosis inversa el flujo ocurre desde la región más concentrada a la menos concentrada debido a la imposición de un gradiente de presión, mayor que la presión osmótica, a través de la membrana en la dirección opuesta a la presión osmótica (Metcalf & Eddy, 2003). O sea, en la osmosis inversa, se aplica una presión osmótica al compartimento que contiene el agua salada, mayor que la presión osmótica del equilibrio. En consecuencia, esta presión fuerza el agua pura a fluir a través de la membrana (Kawamura, 2000).

El proceso de osmosis inversa (OI) fue una de las primeras tecnologías de membrana para transformar el agua marina en agua potable. Esta tecnología sirve para eliminar las sales disueltas y, principalmente, el cloruro sódico (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Hoy en día, la osmosis inversa es el proceso de membranas más utilizado para la producción de agua potable en el mundo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La OI es capaz de producir un agua producto con menos de 25 mg/L de TDS (sólidos totales disueltos) a partir de un agua con salinidad mayor que 500 mg/L, usando poca energía; y es capaz de desmineralizar el agua del mar con 36000 mg/L de TDS, produciendo un permeado con aproximadamente 300 mg/L de TDS (Kawamura, 2000).

Las primeras membranas de acetato de celulosa necesitaban de una fuerza directora muy grande (presión mayor que 1000 lb/in² (68 atm)) y eran muy menos permeables que las membranas actuales, obteniendo una recuperación de 10 al 25% del agua bruta. Además de esto, el coste energético era superior a \$4/kgal. Con el desarrollo de films compuestos y finos, fue posible obtener una mayor productividad y un mayor rechazo salino, utilizándose presiones más bajas. La principal diferencia entre las membranas de OI de alta presión y de baja presión es la permeabilidad del agua y de la sal (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La presión requerida normalmente es mayor que 300 psi (2080 kPa o 21 kg/cm²) y depende de la diferencia en la concentración de la sal. Lo que normalmente se hace es aplicar aproximadamente 10 psi (70 kPa) por cada 1000 mg/L de diferencia en TDS (Kawamura, 2000).

En cuanto al requerimiento de la calidad del agua de alimentación, el tipo de membrana y el módulo de OI utilizados son los que determinan esta calidad. Por ejemplo, los módulos de fibra hueca requieren un agua de alimentación de buena calidad porque producen un permeado de alta calidad, mientras que los módulos arrollados en espiral no requieren tanta calidad (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Haciendo una comparación entre las membranas de OI y de NF, se puede decir que: la membrana de OI de alta presión es mucho menos permeable que la membrana de NF (AWWARF, LdE y WRC, 1998) y la OI requiere mayor presión y puede rechazar sustancias menores que las membranas de NF (Kawamura, 2000). Mientras una membrana de OI retiene elementos iónicos o moleculares con dimensión de 0,0001 μm , la membrana de NF retiene elementos de 0,001 μm . Ambos procesos están controlados por la difusión (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En realidad, los virus pueden penetrar las membranas de acetato de celulosa y los rendimientos de eliminación se quedan en el rango de 99,22 y 100% (Eisenberg y Middlebrooks, 1986, citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), donde las diferencias ocurren debido a las imperfecciones de las superficies de la membrana y en el sellado de las unidades (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.7.5 – Membrana de electrodiálisis (ED)

La electrodiálisis (ED) es un proceso que utiliza el paso de la corriente eléctrica directa, haciendo que los iones se transfieran a través de las membranas desde la solución menos concentrada a la más concentrada. En este caso, el flujo de agua pasa tangencialmente a la membrana mientras el flujo de iones pasa perpendicularmente a la membrana (Figura 5.24) (AWWA, 2000).

La membrana semipermeable de diálisis, cuyo material más usado para su fabricación es el celofán hidratado, retiene la mayoría de la materia disuelta y deja pasar microsolutos (solutos con bajo peso molecular) (AWWA, 2000). Su selectividad, como en todas las membranas, es una función del tamaño del poro. Ella es impermeable al agua, pero permeable a cationes o aniones, bajo diferentes fuerzas directoras. Esta fuerza puede ser un gradiente de concentración, cuando se trata de diálisis simple; una presión, cuando se refiere a piezodiálisis; o un potencial eléctrico, en la electrodiálisis (Kawamura, 2000).

La diálisis es usada, principalmente, en el campo médico (AWWA, 2000) y es raramente usada en el campo del tratamiento y abastecimiento de agua. Algunas industrias, como las textiles, usan la electrodiálisis para regenerar soda cáustica de los baños de mercerizado (Kawamura, 2000).

Electrodiálisis reversible (EDR) es un proceso de electrodiálisis en que la polaridad de los electrodos se puede invertir en un ciclo de tiempo determinado. Así, la dirección del movimiento del ion, en la celda de la membrana, es el contrario del proceso de electrodiálisis (AWWA, 2000).

En el proceso de electrodiálisis (ED), las membranas con propiedades de intercambio aniónico y catiónico, se colocan alternadamente, dejando un pequeño pasaje de agua entre ellas, para minimizar el consumo eléctrico. Cuando se aplica una corriente eléctrica a los

electrodos localizados en las membranas, los cationes migran hacia el cátodo y los aniones migran hacia el ánodo, creando concentraciones y diluciones alternadas en los muchos compartimientos de la celda (Kawamura, 2000).

Un tratamiento económico de ED requiere un agua de alimentación con salinidad máxima de 8000 mg/L; donde el consumo de energía para este proceso es aproximadamente de 0,27 a 0,35 kWh por libra de sal eliminada, correspondiendo a 0,6 a 0,8 kWh/kg (Kawamura, 2000).

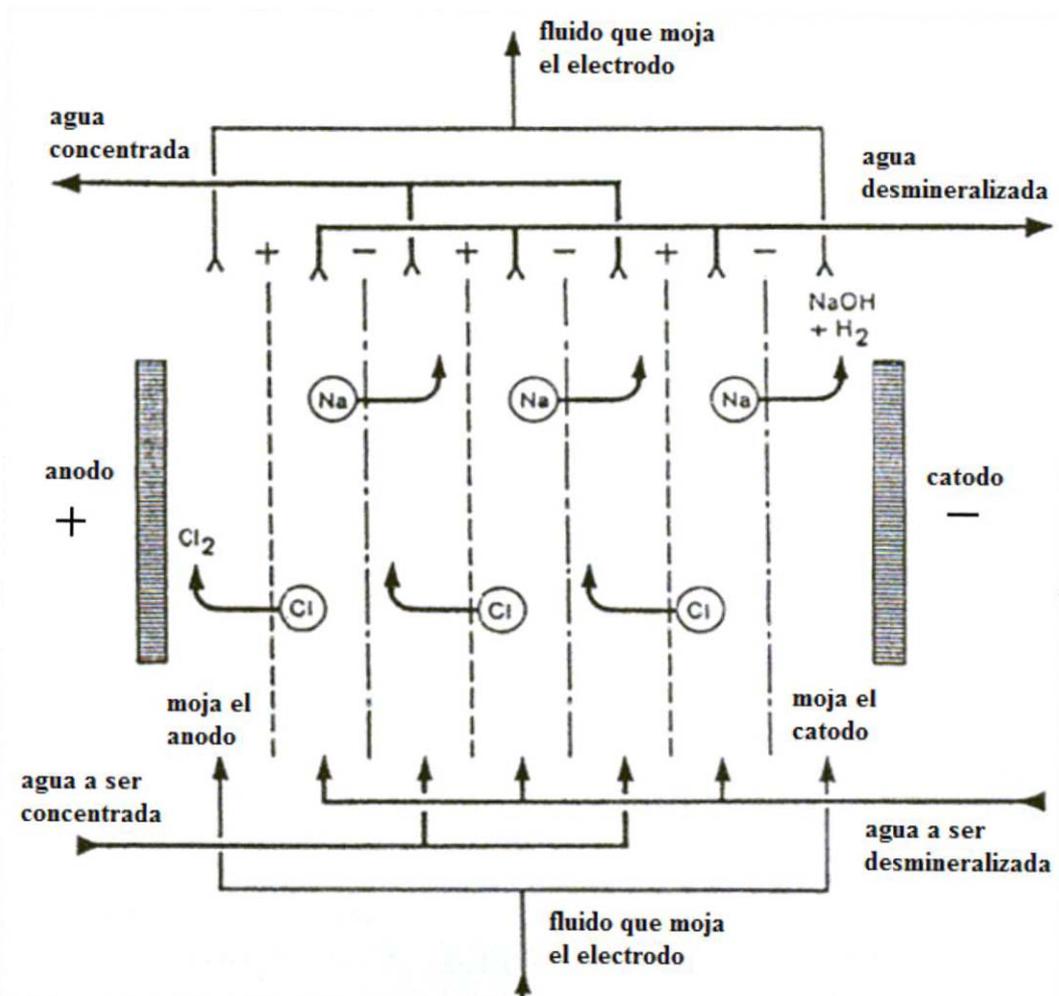


Figura 5.24 – Concepto de electrodiálisis (Kawamura, 2000).

Las tres principales limitaciones del proceso de ED son: la incapacidad de producir agua totalmente desmineralizada; el aumento del coste del proceso con el aumento de la salinidad del agua de alimentación y la existencia de pocos fabricantes de los equipos, como, por ejemplo: Ionix, Inc., Aqua-Chem Inc., y Dow Chemical USA, que son las mayores empresas de los Estados Unidos (Kawamura, 2000).

5.7.6 – Proceso de separación del aire por membrana

Las membranas de separación de gas se usan para separar el dióxido de carbono del metano y el aire del nitrógeno y del oxígeno. Este proceso de separación retiene gases

impermeables a las membranas y permite el paso de los gases permeables. Esta tecnología no se aplica al proceso de separación de agua (AWWA, 2000).

5.7.7 – Bioreactores de membrana

Las membranas para tratamiento biológico prometen ser una de las más importantes aplicaciones en tratamientos de aguas residuales y han sido usadas en tratamientos aeróbicos y anaeróbicos (Metcalf & Eddy, 2003).

Los bioreactores de membrana (MBRs) usan la aireación combinada con sistemas de membranas generalmente sumergidas en un tanque, donde el permeado se obtiene con una presión transmembrana muy baja (Stephenson et al., 2000; citado por Judd y Jefferson, 2003), aplicándose un vacío en la orden de 4 a 50 kPa (Metcalf & Eddy, 2003).

Estos sistemas se desarrollaron en los años 1980 por empresas como Kubota y Zenon, como una alternativa a los sistemas de filtración (Stephenson et al., 2000; citado por Judd y Jefferson, 2003). Los bioreactores de membrana (MBRs) típicos están ilustrados en la Figura 5.25, donde la letra (a) de la figura muestra la unidad de separación de membrana sumergida en el bioreactor y la letra (b) muestra la unidad de separación de membrana externa al bioreactor (Metcalf & Eddy, 2003).

Los MBRs son un ejemplo de proceso híbrido que combinan el biotratamiento aeróbico del fango activado con filtración con membrana (Stephenson et al., 2000; citado por Judd y Jefferson, 2003). El licor mezcla puede tener una gran concentración de materia en suspensión (superior a 20 g/L), ofreciendo una gran tendencia al ensuciamiento, exigiendo una grande turbulencia para aumentar el flujo. Esta turbulencia se promueve por aeración con burbuja gruesa (Judd y Jefferson, 2003).

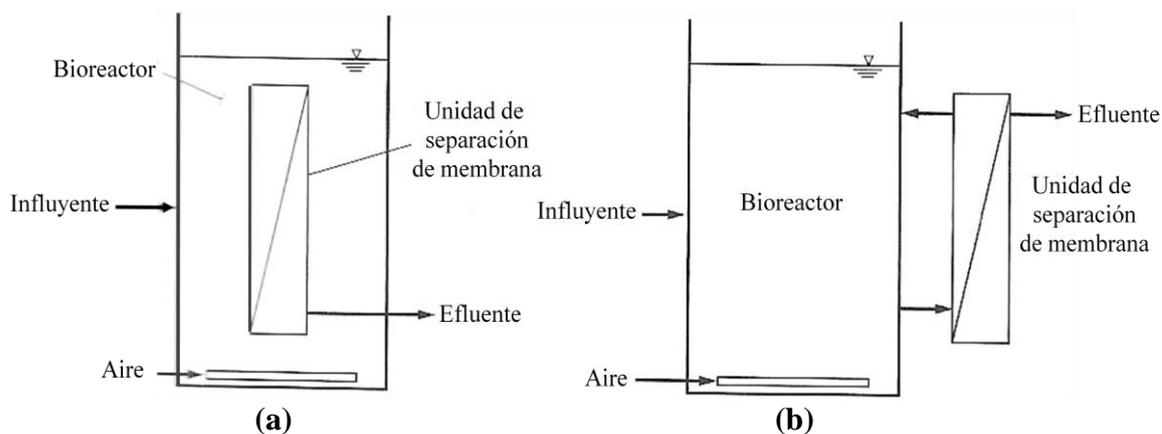


Figura 5.25 – Diagramas de flujo para el proceso de fango activo por bioreactor de membrana: (a) con unidad de separación de biosólidos usando membrana interna y (b) con unidad de separación de biosólidos usando membrana externa (Metcalf & Eddy, 2003)

Investigadores como Ghosh y Cui (1999); Mercier et al. (1997) y Cabassud et al. (1997); citados por Judd y Jefferson (2003) mostraron que el flujo de dos fases (aire-agua) puede mejorar mucho el flujo de la membrana, incluso más que el flujo de líquido obtenido por bombeo. Así, los sistemas de tratamiento de agua pura están empezando, también, a utilizar estos sistemas aireados sumergidos (Judd y Jefferson, 2003).

5.7.8 – Comparación del comportamiento típico de los procesos de filtración por membrana

La Tabla 5.10 muestra la comparación entre los procesos de separación por membrana e intercambio iónico (Kawamura, 2000), mientras la Tabla 5.11 muestra el rendimiento típico de los procesos de filtración por membrana con respecto a la calidad del permeado (Kawamura, 2000).

Tabla 5.10 – Comparación entre los procesos de separación por membrana y el intercambio iónico (traducida y adaptada) (Kawamura, 2000).

Proceso	Agua apropiada	Tamaño del poro o tamaño de la resina	Peso molecular de corte (PMC) (daltons)	Fuerza de impulsión	Eliminación de objetos	Notas
MF	500 µm Filtro de cartucho auto limpiante	0,1 a 0,2 µm (0,2 µm es común)	300.000	10-20 psi (0,7-1,4 kg/cm ²)	Partículas y microbianos	Proceso continuo, eliminación de partículas superiores a 0,1 µm
UF	200 a 500 µm Cartucho de filtro auto limpiante	0,003 – 0,01 µm (0,01 es común)	50.000	10-40 psi (0,7-7,8 kg/cm ²)	Compuestos de tamaño molecular, microbios y partículas	Proceso continuo, separación líquido-sólido
NF	Filtro regular Efluente o filtrado de MF o UF	0,001 a 0,005 µm	200 a 400	75-150 psi (5,3-10,6 kg/cm ²)	NOM, incluyendo color, virus, Ca y Mg	Proceso continuo, control de DBPs y ablandamiento
OI	Agua filtrada 100 – 36.000 mg/L sales	< 1 nm	-	> 200 psi (>14 kg/cm ²)	Sal de iones ionizados y materia coloidal	Proceso continuo, 90-95% de sales inorgánicas y 95%-99% de materia orgánica
ED	Agua filtrada 500 – 8.000 mg/L sales	< 1 nm	-	Corriente eléctrica DC, 0,27 a 0,36 kW/lb, sales (0,6 a 0,8 kW/kg)	Sal de iones ionizados	Proceso continuo, incompleta eliminación de las sales
IX	Agua filtrada 50 – 1.000 mg/L sales	< 1 nm	-	< 7 psi (< 0,5 kg/cm ²)	Iones catiónicos y/o aniónicos ionizados	Proceso por lote, es posible la completa eliminación de las sales

Tabla 5.11 – Rendimiento típico de los procesos de filtración por membrana (calidad de los permeados) (Kawamura, 2000).

Parámetro	Agua Bruta	Microfiltro (Memcor)	Ultrafiltro (Aquasource)	Nanofiltro (Osmonics)
Turbidez (ntu)	1,3	0,05	0,06	0,01
Temperatura (°C)	6,0	6,0	6,0	6,0
Partículas (> 3 µm/100 mL)	4500	40	57	9
COT (mg/L)	2,6	2,2	2,2	1,2
UV ₂₅₄	0,087	0,071	0,073	0,017
Hierro (mg/L)	0,093	0,011	0,012	0,011
Manganeso (mg/L)	0,064	0,032	0,033	0,036
HPC (cfu/mL)	54	-	570	64
THMs				
- Cloro residual (mg/L)	0,3	0,2	0,2	0,2
- Cloroforme (µg/L)	66	61	60	14
- Dibromoclorometano (µg/L)	1,3	1,3	1,3	2,5
- Bromodichlorometano (µg/L)	11	11	11	5,5
- Trihalometanos totales (µg/L)	79	74	72	22
HAA₅				
- Cloro residual (mg/L)	0,3	0,2	0,2	0,2
- Ácido bromocloroacético (µg/L)	3	3	3	1
- Ác. bromodichloroacético (µg/L)	2	2	2	0
- Ác. clorodibromoacético (µg/L)	0	0	0	0
- Ácido dichloroacético (µg/L)	25	25	25	4
- Ácido tricloroacético (µg/L)	21	18	18	2
- HAA ₅ Total	46	43	43	7

5.8 – DISEÑO DE SISTEMAS

Para el diseño y la aplicación de los procesos de membrana, los términos comúnmente utilizados son: caudal de alimentación o agua de alimentación; flujo permeado, que es el líquido que pasa a través de la membrana semipermeable; concentrado o retenido o rechazo o fase retenida o corriente residual, que es el líquido que contiene los constituyentes retenidos; tasa de flujo, que es caudal de permeado a través de la membrana, normalmente se expresa como l/m².d (Metcalf & Eddy, 2003). La Tabla 5.12 muestra estas y otras terminologías también comunes en el proceso de membrana.

Son muchas las variables que interfieren en los diseños de plantas con proceso de membranas, tales como: el tipo de membrana, la cantidad y el tipo de áreas incorporadas en los diseños de construcción, las condiciones específicas del lugar y las restricciones del proyecto (AWWA, ASCE, 1997). La Tabla 5.13 presenta las áreas de proceso y las áreas incorporadas en los diseños de construcción, dependiendo de la aplicación y del proceso de membrana.

La Figura 5.26 muestra el esquema de un sistema convencional de tratamiento por OI/NF que incluye pretratamiento, unidades de membrana, producto permeado o filtrado, postratamiento y concentrado (o rechazo) (AWWARF, LdE y WRC, 1998; AWWA, ASCE, 1997). Otras consideraciones necesarias en el diseño del proceso de membrana son:

la limpieza de la membrana, la disposición de la basura residual, la instrumentación y el control, la eficiente O&M y el propio diseño de construcción (AWWA, ASCE, 1997).

Tabla 5.12 – Terminología de membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Terminología	Explicación
Proceso convencional OI/NF	Sistema de tratamiento que consta de adición de ácido o anti-incrustante para control de incrustación (pretratamiento), filtrado por membrana OI/NF, aireación, cloración y control de la corrosión por postratamiento.
Alimentación	Corriente de entrada al dispositivo de membrana.
Concentrado, rechazo, retenido, corriente residual	Corriente de salida de la membrana que contiene mayor cantidad de STD que la corriente de alimentación.
Salmuera	Corriente de concentrado conteniendo una cantidad de STD más alta que la corriente de entrada.
Permeado o producto	Corriente de salida de membrana que lleva menor STD que la corriente de alimentación.
Elemento de membrana	Una sola unidad de membranas conteniendo un mazo o grupo de membranas enrolladas en espiral o en forma de FFH para proveer un área superficial nominal.
Recipiente o reactor a presión	Una sola tubería que contiene varios elementos de membrana en serie.
Etapas o banco	Vasijas a presión en paralelo.
Dispositivo o tren	Etapas múltiples conectadas en serie.
Disposición de alta recuperación	Disposición donde se concentran corrientes de sucesivos dispositivos y está alimentada para sucesivas disposiciones con el fin de incrementar la recuperación.
Sistema de disposiciones	Varias disposiciones que producen el caudal requerido por la planta.
Rechazo	Reducción porcentual de la concentración del soluto de la corriente de permeado relativa a la corriente de alimentación.
Soluto	Sólidos disueltos en la corriente de bruto, alimentación, permeado y concentrado.
Flujo	Tasa de caudal de masa (m/(L x t)) o volumen (L/t) de transferencia a través de la superficie de membrana.
Incrustación	Precipitación de sólidos en el elemento debido al soluto.
Ensuciamiento	Deposición de material sólido existente en el elemento de la corriente de alimentación de la membrana.
Coefic. de transferencia de masa (CTM)	Unidad de masa o volumen transferida a través de la membrana y producida por la fuerza actuante.

El primer paso para planear el diseño del proceso de membrana es identificar los objetivos específicos del tratamiento y el objetivo global del proyecto. Después de identificarlos, el próximo paso es elegir el proceso de membrana que presente un menor costo, garantizando la eliminación requerida para varios constituyentes. Para esto, se debe analizar la calidad de la fuente de agua y comparar con la calidad del agua deseada. Después de esto, se debe

evaluar la eliminación de los constituyentes a exigir solamente al proceso de membrana o a los procesos asociados de pretratamiento y de postratamiento (AWWA, ASCE, 1997).

Tabla 5.13 – Equipos generalmente presentes en las áreas de proceso y áreas típicas del proceso que normalmente son incorporadas en los diseños de construcción (AWWA, ASCE, 1997).

Equipos de las Áreas de Proceso	Áreas Típicas que Normalmente se Incorporan en los Diseños de Construcción
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Filtros de pretratamiento; ➤ Sistemas de alimentación química para pretratamiento y postratamiento; ➤ Bombas para alimentación de las membranas; ➤ Unidades de tratamiento con membranas; ➤ Sistemas de limpieza y derramamiento de agua; ➤ Equipo para postratamiento; ➤ Bombas; ➤ Tanque de retención (donde aplicable) como el de alimentación y el de retrolavado para un sistema de MF; ➤ Interruptor eléctrico y centro de control motor; y ➤ Generador de emergencia 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sitio para el control; ➤ Laboratorio; ➤ Área de almacenamiento químico; ➤ Tienda de manutención; ➤ Sitio para almacenamiento de partes de recambio; ➤ Sitio para baño y vestuario; ➤ Oficinas; ➤ Sitio para equipamiento mecánico de calefacción, ventilación y aire acondicionado; ➤ Sitio para almuerzo; y ➤ Sitio para capacitación (entrenamiento)

Para analizar el agua de alimentación y caracterizar las fracciones de soluto en varias gamas de tamaño de peso molecular, se pueden utilizar equipos para filtración de laboratorio con membranas de hoja plana. Los análisis recomendados para el agua de alimentación para sistemas de membrana dirigidos por presión están presentados en la Tabla 5.14 (AWWA, ASCE, 1997).

Para elegir el proceso de membrana, se puede utilizar, además de los análisis del agua, los datos actuales, los datos históricos y la expectativa futura de la calidad de la fuente de agua; la disponibilidad de la fuente de agua; los conocimientos sobre los efectos y requerimientos de pretratamientos en la membrana; los requerimientos de postratamiento; los requerimientos de calidad y cantidad del agua producida; las variaciones temporales en las aguas superficiales; las opciones de mezcla (por ejemplo, tratamiento dividido); la disposición de la basura residual y el capital y costos de la operación y manutención (O&M) (AWWA, ASCE, 1997).

Después de seleccionar el proceso de membrana, los parámetros de diseño que se deben considerar en la mayoría de los sistemas de filtración con membrana de MF, UF y OI son: flujo, temperatura, rechazo de soluto, recuperación, requerimiento de bomba, velocidad del flujo transversal, series de módulos de membrana, sistema de limpieza, retrolavado y ensayos de la integridad de la membrana (AWWA, ASCE, 1997). Considerando que el

flujo y la fuerza directora están interrelacionados, se puede fijar cualquiera de los dos para el de diseño. Lo más usual para procesos dirigidos a presión es fijar el valor del flujo y posteriormente determinar el valor apropiado para la presión transmembrana (Judd y Jefferson, 2003).

Tabla 5.14 – Análisis recomendadas para el agua de alimentación para sistemas de membrana dirigidos por presión (AWWA, ASCE, 1997).

Sistemas de OI, NF y ED	Sistemas de MF y UF
Temperatura (campo), pH (campo), Alcalinidad, dureza, conductividad (a 25°C), SDT (sólidos disueltos totales) por evaporación a 180°C, SDT por la suma de iones*, calcio, magnesio, sodio, potasio, bario, estroncio, hierro (total y disuelto), manganeso (total y disuelto), bicarbonato*, carbonato*, hidróxido*, dióxido de carbono*, sulfato, cloro, flúor, nitrato y nitrito, fosfato (total), sílice (total), sílice (reactiva), amonio, bromuro, boro, turbidez, total de sólidos en suspensión, SDI, sulfuro de hidrógeno, cloro residual y otros oxidantes fuertes (campo), carbono orgánico total, radionucleidos y análisis bacteriológico (recuento total en placa).	Temperatura (campo), pH (campo), alcalinidad, dureza, hierro (total y disuelto), manganeso (total y disuelto), turbidez, sólidos en suspensión totales, cloro residual y otros oxidantes fuertes, carbono orgánico total y análisis bacteriológico.

* Valor calculado

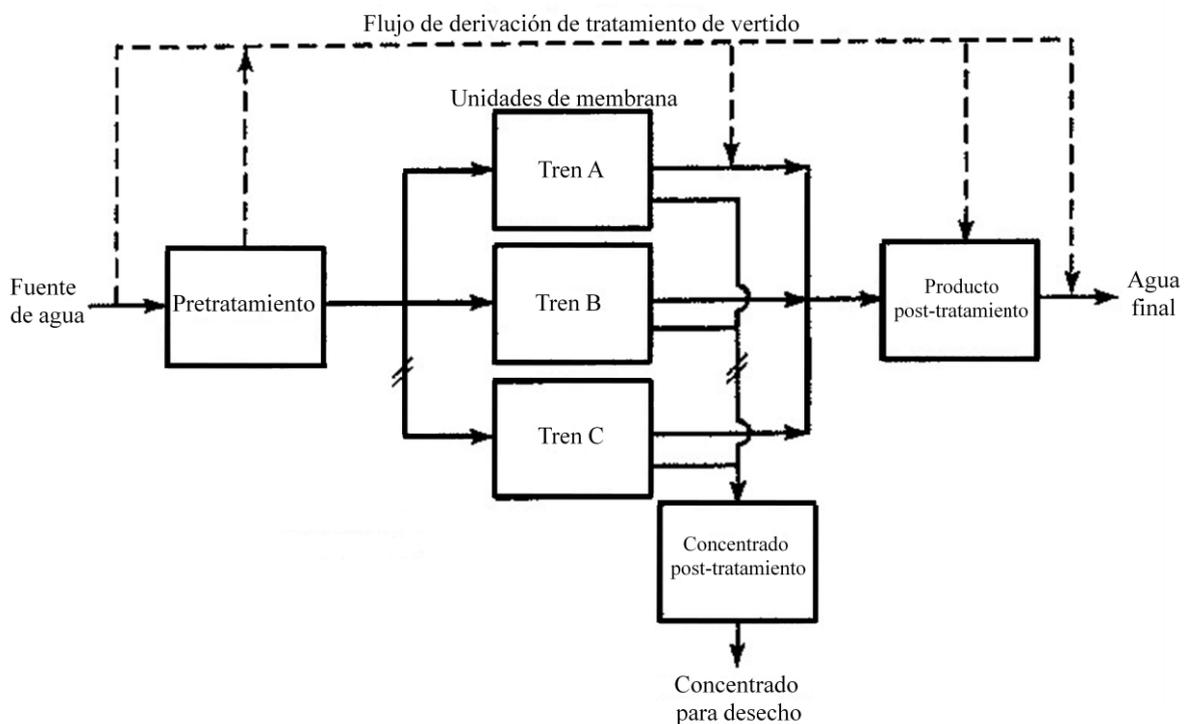


Figura 5.26 – Esquema típico de flujo de un sistema de membrana (AWWA, ASCE, 1997).

La tasa del flujo y el área de membranas existente determinan la capacidad del sistema. El número de módulos necesario del sistema puede ser calculado por el flujo medio de la membrana. Este flujo puede ser encontrado en ensayos de laboratorio, utilizando condiciones de ensayos normalizadas; en contrapartida, raramente puede ser encontrado durante la operación del sistema, debido a la interferencia de la recuperación y de la suciedad (AWWA, ASCE, 1997).

El fabricante normalmente expresa la capacidad de producción de agua de un módulo de membrana en galones por día por pie al cuadrado (gal/día/ft²). Estos flujos son, típicamente, de 20 a 30 gal/día/ft², que corresponden a 34 a 51 L/m²/h, respectivamente. Para sistemas de agua subterránea, las tasas de flujo medias típicas son de 25 a 31 L/m²/h y para aguas superficiales las tasas de flujo están entre 14 y 20 L/m²/h) (AWWA, ASCE, 1997).

Normalmente se diseñan los sistemas de membrana en trenes con la finalidad de permitir una expansión rentable y proporcionar más flexibilidad en la producción. Para sistemas con gran capacidad, se puede formar series modulares con grupos múltiples (cada uno con muchas unidades de membranas). Cada serie modular posee muchas tuberías en común con la finalidad de controlar los flujos de servicio, el retrolavado y la limpieza. Los sistemas que normalmente utilizan estas unidades paralelas múltiples son la MF y la UF. Es posible desviar una parte de la fuente del agua pretratada y mezclarla con el agua producto para producir el agua final, antes de la desinfección (AWWA, ASCE, 1997).

La eficiencia de los procesos de membrana dirigidos a presión depende tanto de las propiedades de la membrana como de la manera que se opera el sistema. Por ejemplo: con la intención de disminuir los efectos de la concentración de polarización, gran parte de los suministradores de membrana recomiendan la utilización de una tasa máxima de recuperación y una tasa mínima del caudal de alimentación, pues la hidrodinámica del sistema ejerce una influencia directa en la disminución de la resistencia de transporte en la interfaz de la membrana, que es un problema típico de los procesos de membrana. La concentración de polarización tiene un efecto destructivo sobre el rendimiento y lo que ayuda a disminuir la concentración de polarización es una buena distribución del flujo y mezclado en las interfaces de la membrana que deben ser previstos en el diseño (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los controles usados por la mayoría de los sistemas de membrana para el tratamiento de agua potable son los basados en el controlador lógico programable (PLC). Estos sistemas pueden controlar flujos, presiones y otros parámetros. Muchas plantas grandes de OI y NF poseen sistemas computarizados que calculan los datos de funcionamiento programados para la operación y controlan el momento de la limpieza de las membranas. Muchos otros sistemas de OI y NF poseen controles automáticos que determinan el vaciado cuando ocurre la interrupción del sistema. La mayoría de los sistemas de MF y UF tienen controladores que accionan automáticamente el retrolavado y el vaciado (AWWA, ASCE, 1997).

5.8.1 – Flujo

Flujo es la cantidad de material que atraviesa una unidad de área de la membrana por unidad de tiempo (Judd y Jefferson, 2003). En otras palabras, flujo es la medida de la

cantidad de producto recuperado por día por unidad de área de membrana (Ramalho, 1996).

El flujo de agua sirve para medir la producción de agua purificada (Ramalho, 1996). Esta medida si refiere a la velocidad del permeado y puede expresarse en unidades del SI (Sistema Internacional) como el $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, o de una manera más simplificada como ms^{-1} . Puede expresarse también en unidad distinta del SI, como es $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ (o LMH), que es la más habitual en la práctica. Las membranas trabajan con flujos variando desde 10 hasta 1000 LMH (Judd y Jefferson, 2003). Las unidades utilizadas para el flujo en ensayos de laboratorio y en los trabajos de campo, son, respectivamente: $[\text{ml}/(\text{s})(\text{cm}^2)]$ y $[\text{L}/(\text{d})(\text{m}^2)]$ (Ramalho, 1996). Las tasas de flujo típicas para membranas de UF y MF están entre 68 y 170 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ (AWWA, ASCE, 1997).

El flujo sufre influencia de muchos factores, tales como: la fuerza directora por unidad de área de la membrana; las resistencias ejercidas por la membrana y por la interface adyacente a la membrana; las condiciones hidrodinámicas en la interface líquido-membrana; la suciedad y la consecuente limpieza de la superficie de la membrana (Judd y Jefferson, 2003). Considerando membranas de UF y MF, el flujo depende también de la presión transmembrana, de la temperatura del agua y de la calidad del agua de alimentación. La calidad del agua y consecuentemente el flujo de operación interfieren en la recuperación del sistema, en la tasa de obstrucción de los poros y en las frecuencias de retrolavado y de limpieza. La concentración de sales poco solubles y la presencia de sílice en la fuente de agua de abastecimiento interfieren en la recuperación máxima aceptable de los sistemas de OI y NF. Para sistemas de ED/EDR, la concentración de sales poco solubles en la fuente de agua de abastecimiento también interfiere en la recuperación máxima aceptable (AWWA, ASCE, 1997).

Para el diseño de los sistemas de membrana, hace falta determinar el flujo (utilizando la ecuación [5.5]) para estimar la cantidad de área de membrana necesaria para una determinada capacidad de la planta (Ramalho, 1996). Se puede determinar la tasa de flujo de diseño haciendo ensayos en escala de bancada o piloto (AWWA, ASCE, 1997) y elegir una de las tres opciones especificadas a continuación:

1. Obtener un área media a partir de la media aritmética del flujo inicial y final, sabiéndose que al final de la vida de la membrana, habrá que aumentar la presión de funcionamiento para el flujo se mantener con su valor inicial;
2. Adoptar el menor valor del flujo para especificar el área de la membrana. Con esto, los costes fijos son mayores, pero los costes de funcionamiento son menores, debido a las menores presiones del sistema;
3. Adoptar el mayor flujo o sea, el flujo inicial, como base de diseño. Con esto, los costes fijos y el área de la membrana son menores, pero aumenta los costes de funcionamiento, a la medida que se debe aumentar la presión para mantener la producción. Esta elección es inteligente cuando se trata de proyectos intermitentes y de proyectos de corta duración, donde se tiene la intención de disminuir los costes iniciales (Ramalho, 1996).

Las consideraciones necesarias para determinar el flujo a través de la membrana son: las características físicas de la membrana (espesor, porosidad y composición química) y las condiciones del sistema (la temperatura, la presión diferencial a través de la membrana, la

velocidad de alimentación que atraviesa la membrana y la concentración del soluto en las soluciones que encuentran la membrana). En la práctica, se estipulan la temperatura y las concentraciones del soluto, tanto en la alimentación como en el producto, dejando el flujo del fluido como función de la presión diferencial a través de la membrana, como en la ecuación [5.2], a continuación (Ramalho, 1996):

$$F_{H2O} \approx A(\Delta P - \Delta\pi) \quad [5.2]$$

siendo:

$$\Delta P = P_F - P_P \quad [5.3]$$

$$\Delta\pi = \pi_F - \pi_P \quad [5.4]$$

donde:

- F_{H2O} = Flujo de agua en $[L/(m^2)(d)]$ o $g/(cm^2)(s)$;
- A = Coeficiente de paso por unidad de área de membrana o constante de permeabilidad en $[L/(m^2)(d)(atm)]$ o $g/(cm^2)(s)(atm)$;
- ΔP = $P_F - P_P$ = Presión diferencial aplicada a través de la membrana o presión ejercida sobre la solución de alimentación (P_F) menos la presión del producto (P_P) en (atm);
- $\Delta\pi$ = $\pi_F - \pi_P$ = Presión osmótica diferencial a través de la membrana o presión osmótica de la solución de alimentación (π_F) menos presión osmótica del producto (π_P) en (atm) (Ramalho, 1996; AWWA, 2000).

Considerando un ensayo de laboratorio utilizando agua destilada, el $\Delta\pi$ se iguala a cero y la ecuación [5.2] queda como la conocida ecuación de flujo:

$$F_{H2O} = A\Delta P \quad [5.5]$$

El factor de corrección $\Delta\pi$, que teóricamente debería ser igual a la diferencia de presión osmótica entre las soluciones del lado de la alimentación (concentrada) y del lado del producto (bastante diluida), no es exactamente igual a la diferencia “ $\pi_F - \pi_P$ ”, debido a la presencia de la polarización de concentración (Ramalho, 1996).

La presión aplicada interfiere en el flujo de agua y no interfiere en el flujo del soluto. Así, el flujo de agua a través de la membrana aumenta en la medida que aumenta la presión del agua de alimentación y el flujo del soluto no se altera. Pero, con el aumento de la salinidad, aumenta la presión osmótica diferencial y el flujo de agua disminuye. Esto ocurre de la siguiente manera: la salinidad que permanece en el agua de alimentación aumenta con el aumento de la cantidad de agua que atraviesa la membrana, resultando en un aumento en la presión osmótica del concentrado. El aumento de la presión osmótica del concentrado hace disminuir la tasa de flujo, ocasionando un aumento total en el porcentaje de la recuperación del agua (AWWA, ASCE, 1997).

El flujo transversal típico de los sistemas de filtración con membrana de fibra hueca, por ejemplo, con un modelo operando con flujo de dentro para fuera, es de aproximadamente 3 ft/s (0,9 m/s). Estos sistemas de fibra hueca normalmente requieren una tasa de flujo

mínima con la finalidad de controlar la suciedad y sacar el retenido de las fibras. Considerando todas las configuraciones de módulos de membrana, el ensuciamiento en la superficie de la membrana aumenta con el aumento de la tasa de flujo (AWWA, ASCE, 1997).

Teóricamente, para cada combinación de membrana y agua de abastecimiento, existe una tasa de flujo óptima. Mientras las aguas subterráneas permiten tasas de flujo mayores, las aguas superficiales presentan restricciones y solicitan tasas de flujo menores (AWWA, ASCE, 1997).

5.8.1.1 – Disminución del flujo y efectos de la carga de la membrana

La tasa de permeado a través de una membrana sufre la influencia del tamaño de la molécula, de la forma, de las características químicas y de la habilidad que el compuesto orgánico tiene para formar enlaces de hidrógeno (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La disminución del flujo puede tener su origen en la compactación de la membrana, debido a la aplicación de presión en el sistema, y a la hidrólisis de los grupos acetilos de la membrana. La compactación, que consiste en el aumento de la densidad de la película de la membrana, promueve el estrechamiento de los poros. Como el agua pasa a través de los poros, su estrechamiento hace que el flujo disminuya. Con la hidrólisis de los grupos acetilos, ocurre una pérdida de los enlaces de hidrógeno, reduciendo el transporte de agua y favoreciendo la fuga de solutos debido a pocos puentes de agua que quedan bloqueando el paso de materias extrañas a través de los poros (Ramalho, 1996).

Se puede reducir el tamaño efectivo del poro de la membrana con la presencia de una carga sobre sus paredes y con el poder disolvente de la superficie de la membrana. Lo que puede afectar la permeabilidad de la membrana son los fenómenos electrocinéticos, que se presentan como un cambio en la viscosidad (μ) del agua permeante o como un cambio en la presión neta (Δp) aplicada. Normalmente lo que ocurre es un cambio en la viscosidad del fluido que permea las paredes capilares, recibiendo la denominación de efectos electroviscosos. Estos efectos electroviscosos tienen como origen la interacción entre el fluido que atraviesa la membrana y los iones de la capa difusa cerca de las paredes del poro (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Además de los efectos electroviscosos, se han detectado cambios importantes en la permeabilidad, como función del pH, en experimentos utilizando membranas cerámicas. En contrapartida, debido al ensuciamiento adsorptivo, la presencia de sustancias húmicas en el agua de alimentación reduce el flujo permeado para todos los valores del pH (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La resistencia de la membrana con el paso del tiempo puede resultar de la acumulación de suciedad en la membrana, pudiendo ocurrir por adsorción en las paredes del poro (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Considerando el proceso de filtración sin salida, a la medida que aumenta el espesor de la torta formada en la membrana, la resistencia también aumenta. Para procesos de flujo tangencial, ocurriendo el equilibrio entre la fuerza adhesiva que une la torta y la membrana, favorecida por las fuerzas de limpieza del líquido que pasa por la membrana, la deposición de materia sobre la membrana cesa (Judd y Jefferson, 2003).

Todas las membranas presentan una pérdida lenta de productividad y esta pérdida es permanente. La membrana envejece y el flujo empieza a descender hasta que su reemplazamiento es inevitable. Para evitar la hidrólisis rápida de las membranas de ósmosis inversa, por ejemplo, ellas tienen que trabajar con un margen limitado de pH de 3 hasta 7, siendo que el pH óptimo es de 5 hasta 6. Para intentar recuperar la membrana, se ha buscado el rejuvenecimiento químico y el trabajo de hinchar y relajar la membrana, utilizando baja presión, pero sin resultados satisfactorios (Ramalho, 1996).

5.8.2 – Caudal

Según AWWARF, LdE y WRC (1998), se puede expresar el caudal de agua, el caudal de soluto y el caudal de la corriente de alimentación por las ecuaciones [5.6], [5.7] y [5.8]:

$$J = k_w(\Delta P - \Delta \Pi) = \frac{Q_p}{A} \quad [5.6]$$

$$J_i = k_i \Delta C = \frac{Q_p C_p}{A} \quad [5.7]$$

$$Q_f = Q_c + Q_p \quad [5.8]$$

$$Q_f C_f = Q_c C_c + Q_p C_p \quad [5.9]$$

donde:

- J = Caudal de agua, L^3/L^2t ;
- J_i = Caudal de soluto, M/L^2t ;
- k_w = Coeficiente de transferencia de masa del solvente, L^2t/M ;
- k_i = Coeficiente de transferencia de masa del soluto, L/t ;
- ΔP = Gradiente de presión, L , $[\frac{P_f + P_c}{2} - P_p]$;
- $\Delta \Pi$ = Presión osmótica, L , $[\frac{\Pi_f + \Pi_c}{2} - \Pi_p]$;
- ΔC = Gradiente de concentración, M/L^3 , $[\frac{C_f + C_c}{2} - C_p]$;
- Q_f = Caudal de la corriente de alimentación, L^3/t ;
- Q_c = Caudal de la corriente de concentrado, L^3/t ;
- Q_p = Caudal de la corriente de permeado, L^3/t ;
- C_f = Concentración de soluto en la corriente de alimentación, M/L^3 ; y
- C_c = Concentración de soluto en la corriente de concentrado, M/L^3 .

Se puede determinar el agua producida para cada elemento de membrana, conociendo el caudal y el área superficial de la membrana y aplicándolo en la ecuación [5.10]. Después de determinar el agua producida, se puede determinar la presión de trabajo y el caudal de la corriente de alimentación. Utilizando el caudal medio del elemento de membrana y el sistema de recuperación, puede estimarse, por diseño, la presión y el caudal de un sistema de membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

$$Q_{p-e} = J A_e \quad [5.10]$$

donde:

Q_{p-e} = Tasa de flujo permeado producido por un único elemento;
 J = Caudal de diseño del sistema; y
 A_e = Área de un solo elemento.

Se puede determinar el caudal permeado de cada recipiente de presión multiplicando el caudal de permeado producido por un único elemento por el número de elementos por recipiente de presión, usando la ecuación [5.11] (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$Q_{p-v} = N_e Q_{p-e} \quad [5.11]$$

donde:

Q_{p-v} = Tasa de flujo permeado producido por un recipiente de presión; y
 N_e = Número de elementos de cada recipiente de presión.

Considerando un agua muy limpia que atraviesa una membrana también muy limpia, se puede definir el caudal “J” de acuerdo con la ley de Darcy, como siendo (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad [5.12]$$

donde:

Δp = La caída de presión transmembrana o P_{tm} (a través de la membrana);
 μ = La viscosidad absoluta (del agua); y
 R_m = La resistencia hidráulica de la membrana, con dimensiones de longitud inversa.

En una solución diluida, por ejemplo, si el flujo de permeado “J” es mucho mayor que el flujo de soluto “ J_s ”, entonces (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$J \alpha L_v (\Delta p - \sigma \Delta \Pi) \quad [5.13]$$

Debido a los efectos de la presión osmótica, se puede modificar la ecuación [5.12], por analogía, para considerar la reducción en la presión transmembrana neta ($P_{tm_{neta}}$), obteniendo la ecuación a continuación:

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \quad [5.14]$$

donde “ σ_k ” es una constante empírica y “ $\Delta \Pi$ ” es la variación de la presión osmótica a través de la membrana y es inversamente proporcional al peso molecular de los elementos rechazados. Para las membranas de UF y de MF, la corrección por presión osmótica puede ser despreciada, pues la presión osmótica de las especies macromoleculares y coloidales, que son las únicas especies significativamente rechazadas por estas membranas, normalmente es muy pequeña (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para un permeado que pasa por advección, a través de una membrana limpia de UF y de MF, que presenta un radio efectivo del poro “ r_{poro} ”, el caudal puede modelizarse como un

flujo de Poiseuille y presentarse como la ecuación [5.15] a continuación. Algunos investigadores han cuestionado el caudal advectivo para membranas de OI (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$J = \frac{f r_{poro}^2 \Delta p}{8 \mu \theta \delta_m} \quad [5.15]$$

donde:

- f = La fracción del área del poro abierta sobre la superficie de la membrana;
- θ = El factor de tortuosidad del poro; y
- δ_m = El espesor efectivo de la membrana.

El caudal de permeado “J” es inversamente proporcional al espesor “ δ_m ” de la membrana, de acuerdo con la ecuación [5.15], siendo esta la principal consideración para el desarrollo de las membranas peliculares finas asimétricas. Por otro lado, con base en esta ecuación [5.17], una membrana con un mayor radio efectivo de poro, o mayor peso molecular de corte – PMC, debería presentar un caudal de permeado mayor. Así, se espera que las membranas de MF tengan un mayor caudal de permeado que las de UF y que las de UF tengan un caudal de permeado mayor que las de NF, y así sucesivamente. En realidad, lo que alivia las reducciones en el caudal de permeado con respecto al tamaño decreciente del poro es el hecho de que “f” (fracción del poro abierto) tiende a aumentar y el espesor de la membrana “ δ_m ” tiende a disminuir. La Tabla 5.15 presenta los valores aproximados para la resistencia de la membrana en OI, NF, UF y MF (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.15 – Valores aproximados de resistencia de membrana y presiones transmembrana (PTM), para procesos de membrana impulsados por presión (AWWARF, LdE y WRC, 1998)

Proceso	Aprox. R_m (m^{-1})	Aprox. PTM (kPa)
Osmosis inversa	10^{10}	800 – 8000
Nanofiltración	10^8	350 – 1000
Ultrafiltración	10^7	50 – 700
Microfiltración	10^6	30 – 300

Con el paso del tiempo, las principales causas de la disminución del caudal permeado en las membranas de MF y de UF parecen ser el bloqueo de poros, la formación de la torta y el ensuciamiento adsortivo. El caudal permeado disminuye durante períodos de tiempo relativamente cortos, hasta que el transporte de partículas hacia la torta depositada sobre la membrana se equilibra con las partículas transportadas desde la torta. Cuando ocurre el equilibrio, el caudal permeado alcanza un valor aproximadamente constante. Para estas membranas de UF y de MF, en la mayoría de los casos de tratamientos de agua y de aguas residuales, la capa de concentración-polarización formada ofrece una resistencia depreciable al caudal de permeado, pues la resistencia de la torta puede ser pequeña en comparación con la resistencia de una membrana de UF o MF, si las partículas depositadas en la torta son grandes en comparación con el tamaño efectivo del poro de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Por otro lado, en la mayoría de las aplicaciones de UF y MF para tratamiento de agua y aguas residuales, el caudal permeado puede sufrir una gran influencia de la resistencia de

la torta, que puede actuar como filtro, actuando como una segunda membrana, y retener las partículas más pequeñas, o bien puede compactarse con el tiempo, resultando en una resistencia al flujo mayor que la resistencia de la membrana. En la práctica, esto se puede observar cuando se aplican aguas brutas a las membranas con poco pretratamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las capas de tortas de materiales macromoleculares pueden producir una resistencia significativa, pero la resistencia producida por las membranas de NF y OI normalmente es mayor cuando se comparan a las tortas de materiales coloidales depositados (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las consideraciones más importantes que determinan el rendimiento y el coste de las membranas son el caudal de permeado y los factores que lo influyen, pues el coste de reemplazo de membranas es, normalmente, el componente más significativo en el coste de operación. Un menor coste de operación se obtiene, por lo tanto, reduciendo la cantidad de superficie de membranas a reemplazar y consecuentemente obteniendo un caudal de permeado mayor (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen muchas propuestas para restaurar el caudal permeado disminuido por la formación de la torta, como por ejemplo: la limpieza hidrodinámica o limpieza gaseosa de la membrana, por medio de retrolavado, invirtiendo la dirección del flujo cruzado a través de la membrana y la pulsación o lavado rápido, que es una descarga rápida de fluido a alta velocidad para limpiar la superficie de la membrana. Estos procedimientos pueden iniciarse de forma automática, durante la operación de la membrana, a intervalos regulares y frecuentes. Cuando la limpieza hidrodinámica se hace inoperante, puede ser necesaria la introducción de partículas u otros agentes mecánicos de limpieza o la introducción de la limpieza química con el uso de detergente, enzimas y soluciones básicas o ácidas. Estos últimos procedimientos tienden a ser más caros y a demandar mayor consumo de energía (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.8.3 – Recuperación

La recuperación o factor de conversión de un sistema de membrana es el volumen del producto final dividido por el volumen del flujo de agua de alimentación en un dado periodo de tiempo. En otras palabras, recuperación es el ratio entre el caudal de permeado y el caudal de alimentación a la entrada del módulo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Normalmente se utiliza el término permeado o recuperación del producto del agua para los sistemas de OI y NF, mientras que para los sistemas de UF y de MF se utiliza el término recuperación del agua de alimentación (AWWA, ASCE, 1997).

La recuperación representa el porcentaje de la alimentación convertida en producto, como en las ecuaciones [5.16] y [5.17] (AWWA, 2000):

$$\text{Recuperación} = \frac{(\text{tasa de alimentación} - \text{tasa del agua salada})}{\text{tasa de alimentación}} \times 100 \quad [5.16]$$

o

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \times 100 = \left(\frac{Q_p}{Q_p + Q_c} \right) 100 \quad [5.17]$$

donde:

- Y = Recuperación, en porcentaje;
Q_p = Tasa de flujo producto o permeado (volumen);
Q_f = Tasa de flujo de alimentación (volumen); y
Q_c = Tasa de flujo del concentrado (volumen).

Como la recuperación es la cantidad de alimentación que es recuperada como permeado, lo que determina la recuperación del proceso es la combinación del flujo y del área total de la membrana. Así, considerando una concentración “C” y un flujo “Q” tanto en la alimentación, como en el retenido y en el permeado, tenemos un balance de masa como a continuación, sabiendo que los subscritos “P” y “R” se refieren al permeado y al retenido, respectivamente (Judd y Jefferson, 2003):

$$Q = Q_P + Q_R \quad [5.18]$$

$$QC = Q_P C_P + Q_R C_R \quad [5.19]$$

donde la % de recuperación o conversión es dada por:

$$Y = Q_P / Q \quad [5.20]$$

Normalmente, la producción de agua es proporcional a la tasa de recuperación y los factores que influyen esta tasa son la calidad del agua y el porcentaje de saturación de la membrana con suciedad en el concentrado (AWWA, 2000).

El factor de concentración puede relacionarse con la recuperación “Y” como en la ecuación [5.21], donde “Y” se expresa como una fracción decimal, significando que con la tasa de recuperación de 50% (“Y” = 0,5), la concentración de un soluto en la corriente de alimentación es doble, considerando el 100% de retención (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

$$CF = \left(\frac{1}{1-Y}\right) \quad [5.21]$$

La capacidad nominal de la planta, que es la cantidad de agua producida, juntamente con la recuperación, determinan la cantidad de fuente de agua de alimentación como en la ecuación [5.22] (AWWA, 2000):

$$\text{Cantidad de agua de alimentación} = \frac{\text{capacidad nominal de la planta}}{\text{porcentaje de recuperación}} \quad [5.22]$$

La recuperación del agua de alimentación considera la cantidad de la fuente de agua de alimentación o permeado/filtrado usado para el retrolavado y el vaciado (AWWA, ASCE, 1997).

Para sistemas de UF y MF, la recuperación oscila del 85% a más del 95% (AWWA, ASCE, 1997), mientras que para plantas de OI de agua de mar las tasas de recuperación están en el rango del 30% a 50% y para instalaciones de agua salobre, las tasas de

recuperación pueden llegar hasta el 85% o más (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La recuperación total del sistema puede algunas veces ser mejorada reciclando el agua del retrolavado después de la eliminación de los sólidos (AWWA, ASCE, 1997). Recuperaciones típicas y presiones de alimentación para sistemas de membrana de OI y NF se presentan en la Tabla 5.16 (AWWA, ASCE, 1997).

Tabla 5.16 – Presión de alimentación y recuperación típicas para sistemas de membrana de OI y NF (Adaptado de Bergman, Robert A. “Anatomy of Pressure-Driven Membrane Desalination Systems”. 1993 – Annual AWWA Conference Proceedings – Engineering and Operations. Denver, Colo.: 1993. AWWA, citado por AWWA, ASCE, 1997).

Aplicación (con TDS como ejemplo)	Presión de operación típica		Recuperación típica del agua producida
	(psi)	(kPa)	(porcentaje)
Osmosis inversa			
➤ Agua del mar (35.000 mg/L TDS)	800 a 1.200	5.520 a 8.270	30 a 45
➤ Agua salobre (5.000 mg/L TDS)	350 a 600	2.410 a 4.140	65 a 80
➤ Agua salobre (1.000 mg/L TDS)	125 a 300	860 a 2.070	70 a 85
Nanofiltración			
➤ Agua fresca (500 mg/L TDS)	50 a 150	340 a 1.030	80 a 90

Para obtener recuperaciones razonables, con bajo consumo de energía, en sistemas de módulos de membranas en placas o tubulares, bajo presión, que normalmente trabajan con flujo tangencial a alta velocidad con la finalidad de disminuir los fenómenos de polarización y/o espesor de la torta, lo que se hace es elegir una baja recuperación en un solo elemento y hacer una combinación de los varios elementos en serie (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los módulos de arrollamiento en espiral y de fibra hueca son los que generalmente alcanzan mayor recuperación. Los de fibra hueca, en barridos secuenciales, trabajando con 100% de recuperación, han presentado prácticamente la misma eficiencia que la filtración tangencial. Las recuperaciones mantenidas para cada tipo de módulo se presentan en la Tabla 5.17 (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.17 – Ratios de recuperación típica (en porcentaje) para cada elemento modular en procesos de membrana impulsados a presión (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

	Placas (por placa)	Fibra Hueca	Arrollamiento espiral (por elemento)	Tubular (por tubo)
OI, NF	5 - 15	30 – 60	10 – 25	0,2 – 2
UF, MF	1 - 5	5 – 15*, 100**	2 – 10	0,5 – 5

* Filtración tangencial; ** Final ciego (ciclo de filtración)

5.8.4 – Principios de rechazo en los procesos de membrana dirigidos por presión

El rechazo (R) de soluto a través de una membrana, expresado en porcentaje, es la fracción del soluto en el agua de alimentación que permanece en el flujo retenido y no entra en el flujo producto (AWWA, ASCE, 1997) y se define como la unidad menos el ratio entre la concentración del permeado y la concentración de la alimentación, pudiendo ser calculado como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$R = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f}\right) \quad [5.23]$$

donde:

R = Rechazo;
 C_p = Concentración de permeado; y
 C_f = Concentración de alimentación.

Además de la ecuación [5.23], existe una medida global alternativa del rechazo, que se basa en la fracción “R_{masa}” de la masa de un material específico que no atraviesa la membrana, descrita como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$R_{masa} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f}\right) Y \quad [5.24]$$

donde:

R_{masa} = Rechazo basado en la fracción de masa;
 Y = Recuperación del sistema de membrana (volumen de permeado producido por volumen de agua introducida).

Se puede escribir la expresión [5.23] como la ecuación [5.25], que presenta el factor de rechazo “f” como una medida de la selectividad de la membrana y sirve para medir cuantitativamente la mejora de calidad entre las corrientes de alimentación y de producto y se puede expresar como (Ramalho, 1996):

$$f = (C_F - C_P)/C_F \quad [5.25]$$

donde:

f = Factor de rechazo (adimensional);
 C_F = Concentración de soluto en la solución de alimentación; y
 C_P = Concentración de soluto en el producto.

Utilizando la expresión [5.25], si “f = 0,8” esto implica que “C_p = 0,2 C_F”, significando que la membrana ha rechazado el 80% del soluto y que el producto contiene 20% de concentración de soluto. Se pueden determinar las concentraciones “C_F” y “C_P” usando las medidas de sólidos totales disueltos o utilizando medidas de conductividad cuando el soluto es un electrólito (Ramalho, 1996). El rechazo de la sal, en porcentaje, define la calidad del agua producida, como en la ecuación a continuación (AWWA, 2000):

$$\text{Rechazo de la sal} = 100 - \text{pasaje de la sal} \quad [5.26]$$

Los valores del rechazo pueden cambiar con el tiempo en función de las variaciones de las concentraciones en la alimentación, transporte de masa, condición de la membrana u otros factores. Normalmente una membrana que retiene solamente por la criba física consigue rechazar completamente los contaminantes, mientras que las membranas que rechazan por otros mecanismos pueden presentar un incremento en la concentración de contaminante en el permeado debido al aumento de la recuperación del sistema (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El rechazo efectivo de solutos por una membrana puede diferir mucho del rechazo calculado que considera solamente la concentración de alimentación y las concentraciones de permeado, pues debido a la permeabilidad de la membrana, que permite el pasaje del agua, la concentración de soluto en el agua de alimentación aumenta a medida que el flujo pasa por la membrana. Así, el material rechazado tiende a acumularse cerca de la membrana con concentraciones más elevadas que las presentadas por el agua de alimentación debido a la polarización de concentración. Por esta razón, a veces, se calcula el rechazo local “ R_{local} ” de una membrana para un determinado contaminante. Este rechazo local sufre variación en función de la masa de contaminante transferida a la membrana, quedándose con una concentración elevada con respecto a la concentración bruta ($c_{pared} \geq c_{bruta} \geq c_f$). El “ R_{local} ” se refiere a una localización específica de la membrana y es función directa de las concentraciones en cualquier lado de la membrana, pudiéndose expresar como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$R_{local} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_{pared}} \right) \quad [5.27]$$

donde:

- R_{local} = Rechazo local;
- C_p = Concentración del permeado; y
- C_{pared} = Concentración en la superficie de la membrana.

El rechazo local puede variar a lo largo de la membrana, pues el flujo permeado y el coeficiente de transferencia de masa pueden cambiar con la localización en la membrana, se puede calcular un factor de polarización “FP” donde “ $C_{pared} = (FP) C_{bruta}$ ”. Por otro lado, hay el rechazo aparente “ $R_{aparente}$ ”, que es el rechazo expresado en función de la concentración bruta en vez de la concentración en la superficie de la membrana y se expresa como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$R_{aparente} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_{bruta}} \right) = 1 - (1 - R_{local})(FP) \quad [5.28]$$

donde:

- $R_{aparente}$ = Rechazo aparente;
- c_p = Concentración de permeado;
- R_{local} = Rechazo local; y
- FP = Factor de polarización.

Haciendo un balance de masa sobre el módulo de membrana, se obtiene una expresión que relaciona el rechazo global con el aparente y se presenta como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$R = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f} \right) = 1 - \frac{1 - (1 - Y)^{1 - R_{aparente}}}{Y} \quad [5.29]$$

El rechazo de los contaminantes por las membranas se gobierna por principios muy distintos, a pesar de que los procesos de membranas dirigidos por presión se asemejan en aspectos como geometría, configuración del flujo etc. (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Las membranas de MF y de UF, que son específicas para rechazar las sustancias coloidales, rechazan los solutos prácticamente por la criba física en la superficie de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998), pues en estos sistemas, el rechazo del soluto depende primeramente del tipo de la membrana y de la clasificación del tamaño del poro (AWWA, ASCE, 1997). Pero, cuando estas membranas rechazan sustancias con dimensiones tan pequeñas cuanto el tamaño de los poros de las membranas, las interacciones electrostáticas, enlaces hidrófobos y fuerzas de dispersión pueden afectar mucho el rechazo de los solutos (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Además de esto, las sustancias rechazadas que permanecen en la superficie de la membrana pueden actuar como una membrana dinámica y afectar el rechazo del soluto, principalmente en sistemas de UF (AWWA, ASCE, 1997).

Una combinación de características físico-químicas de la membrana, del agua y del soluto influyen en la capacidad del rechazo de solutos por una membrana. Entre las características del soluto, las que presentan mayor influencia en el rechazo son: valencia, tamaño molecular y tendencia al enlace de hidrógeno. La valencia interfiere, pues cuanto mayor la carga del ion, mayor es el rechazo (Ramalho, 1996). Por ejemplo: el rechazo del arsénico con valencia +5 es mayor que el arsénico con valencia +3 (AWWA, 2000). El rechazo también aumenta con el aumento del tamaño molecular del soluto y la permeabilidad aumenta con la intensidad del enlace de hidrógeno (Ramalho, 1996). Otros factores como: la recuperación y la concentración del agua de alimentación también influyen en el rechazo del soluto por una membrana (AWWA, 2000); y además de todo, el tiempo de operación hace con que disminuya la capacidad de rechazo de una membrana (Ramalho, 1996).

Referente al rechazo de solutos iónicos por membranas de OI, se ha observado que el rechazo aumenta con el aumento del radio hidratado (serie liotrópica), de la misma manera que el rechazo de los iones aumenta con el aumento de la valencia en el ion. Siguiendo la serie liotrópica, el orden de rechazo de cationes por las membranas de OI sería: $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra > Li > Na > K$; y el rechazo de aniones sería: $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$. Pero, existen excepciones a esta regla, pues la complejación, el emparejamiento de los iones y otras interacciones solución-soluto pueden interferir y cambiarla. A pesar de las excepciones, la regla liotrópica es muy útil para consideraciones del rechazo iónico en muchos modelos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El rechazo de compuestos orgánicos por las membranas de OI y NF parece más complejo si se compara con el rechazo de los iones inorgánicos, pues la concentración de los solutos orgánicos en los permeados de estas membranas se reduce, bajo influencia de varios

mecanismos. Uno de estos mecanismos es la criba física que hace que los compuestos orgánicos con mayor peso molecular se rechacen más que los de menor peso molecular (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Se ha observado dicho comportamiento en membranas de UF y NF que rechazan las mayores fracciones moleculares de MON de la siguiente manera: la MON normalmente reacciona con el cloro añadido para desinfección u oxidación, formando THM (trialometanos) y otros subproductos de desinfección; y se puede rechazar los materiales precursores de TMH prácticamente junto con la eliminación del carbono orgánico disuelto. Así, las membranas de NF son una buena elección para la eliminación de MOD (materia orgánica disuelta) y los precursores de THM (trialomentanos) asociados (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El rechazo de los compuestos orgánicos sintéticos (COS) con pesos moleculares menores de 200 parece depender de la composición de la membrana, posiblemente debido el agua sorbida en la interficie de la membrana y en el interior de la matriz. Algunas otras características de estos compuestos orgánicos pequeños que parecen afectar su rechazo por las membranas son: el propio peso molecular “PM”, la conformación molecular, la polaridad, la constante dieléctrica, la hidrofobicidad y los valores de pH. Si el rechazo de estos compuestos más pequeños está relacionado con el “PM”, esto puede se dar, en parte, por la criba de la membrana. El peso molecular también influenciará la difusividad de los compuestos, haciendo con que los materiales con mayor “PM” tengan una tasa de difusión más lenta, ocasionando un permeado de la membrana con concentraciones más bajas. Considerando los valores de pH, se ha podido observar que el rechazo de muchos ácidos orgánicos es mayor para valores de pH más altos, pero estas tendencias no están muy claras, considerando que ocurren rechazos muy distintos para moléculas muy similares que difieren solamente en la posición del grupo ácido. En realidad, los factores que gobiernan el rechazo son muy complejos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

AWWARF, LdE y WRC (1998) han observado las siguientes tendencias en el rechazo de solutos orgánicos por las membranas:

1. “Merten y colaboradores analizaron datos aportados previamente por Sourirajan y colaboradores y concluyeron que el rechazo de compuestos orgánicos aumenta con el incremento del peso molecular en series homólogas y con el aumento de ramificación para las moléculas de igual peso molecular.
2. Los compuestos sin grupos ionizables son rechazados por las membranas de OI (y probablemente de NF) en menor grado que los compuestos con grupos ionizables.
3. Los compuestos con grupos ionizables son rechazados en mayor grado cuando estos grupos están ionizados.
4. Los compuestos fenólicos son pobremente rechazados. Los hidrocarburos clorados de bajo peso molecular (por ejemplo, algunos insecticidas y herbicidas) también tienden a ser poco rechazados.
5. Los compuestos que tienen un número significativo de enlaces de hidrógeno tienden a ser eliminados en menor medida (por ejemplo, los alcoholes, aldehídos, ácidos, urea).
6. Las interacciones con la MON (materia orgánica natural) pueden afectar significativamente el rechazo de COS específicos.

7. Los ácidos orgánicos y aminas son rechazados en mayor medida cuando se presentan como sales.
8. Los COV, incluyendo THM, la mayoría de los compuestos fenólicos, hidrocarburos clorados y muchos pesticidas, son remocionados pobremente por las membranas de OI.
9. Los compuestos orgánicos polares de bajo peso molecular tienden a ser removidos mejor por membranas no polares”

En presencia de solutos mixtos, puede haber una modificación significativa de las características de rechazo de la membrana debido a la necesidad de electroneutralidad en los concentrados y permeados de las membranas. Por ejemplo, la competición entre dos aniones presentes en el concentrado puede ocasionar un menor rechazo de uno a medida que el otro aumenta de concentración en el proceso de NF, como ocurre con el sulfato, que es altamente rechazado por las membranas de NF y que hace que disminuya el rechazo de nitrato y de cloruro a la medida que aumenta la concentración de sulfato (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.8.5 – Necesidad de bombeo

El principio de utilización de una bomba en un módulo de membrana es muy sencillo, pues una bomba presuriza la alimentación y garantiza la presión de la circulación a lo largo de la membrana. Para mantener la presión dentro del módulo, se pone una válvula sobre la línea del concentrado (retenido) y el permeado sale con una presión “ P_p ”, normalmente muy cerca a la presión atmosférica “ P_a ”. La bomba y la válvula, independientemente, permiten el ajuste de la presión media a través de la membrana “ P_{tm} ” y de la recuperación “ Y ”. Se puede definir la presión transmembrana “ P_{tm} ” como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$P_{tm} = \frac{P_{entrada} - P_{salida}}{P_p} \quad [5.30]$$

donde:

$P_{entrada}$ = Presión a la entrada del módulo;

P_{salida} = Presión a la salida;

P_p = Presión del permeado; y

P_{tm} = Presión transmembrana.

La presión de alimentación necesaria depende del tipo de membrana, del caudal, de la recuperación, de la temperatura, de la presión osmótica, de la presión del permeado y de los cambios en el tiempo (AWWA, ASCE, 1997).

Los sistemas de membrana de UF y de MF pueden necesitar tres bombas: bomba de alimentación, bomba de recirculación y bomba de retrolavado. El dimensionamiento para la bomba de alimentación debe garantizar la obtención de la presión máxima necesaria para el sistema y el caudal deseado, teniendo en cuenta el tipo de la membrana, la temperatura, el caudal, tuberías, otras pérdidas de presión y la suciedad acumulada. Para un sistema que posee un retrolavado con gas, el dimensionamiento debe considerar una

capacidad adicional para el caudal de alimentación sacar los sólidos en suspensión eliminados de las membranas por el retrolavado con gas. Los sistemas de MF normalmente utilizan la presión de alimentación entre 15 y 40 psi (100 y 280 kPa), mientras que los sistemas de UF utilizan la presión entre 20 y 75 psi (140 y 520 kPa) (AWWA, ASCE, 1997).

El dimensionamiento de las bombas de recirculación debe prever la superación de las pérdidas de presión a través del sistema además de proporcionar el caudal de recirculación deseado, normalmente oscilando de 3 a 6 veces más que el caudal de la alimentación. El dimensionamiento de las bombas de retrolavado, cuando sean necesarias, debe prever las necesidades específicas del sistema de membrana, proporcionando una baja presión para el flujo filtrado o permeado de la membrana (AWWA, ASCE, 1997).

5.8.6 – Efectos del pH

El pH del agua de alimentación, en un proceso de membrana, puede afectar los rechazos de sales y evitar o promover el deterioro de las membranas. Para valores pequeños de pH, el rechazo de sales normalmente será grande. Para evitar el deterioro de las membranas, el pH debe estar en un rango estrecho para algunos materiales, como por ejemplo el acetato de celulosa (AC) utilizado en la fabricación de membranas de OI y NF. Para estas membranas, el pH igual a 5,5 es ideal para que la hidrólisis presente una velocidad mínima. Alejando de este valor, tanto hacia arriba o hacia abajo, la velocidad de la hidrólisis aumenta rápidamente, pudiendo romper el aglutinante de acetilo en la matriz de la membrana, aflojando la membrana, posibilitando el aumento del paso de las sales por ella (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El pH del agua de alimentación, puede, también, cambiar el rechazo de las membranas composite, que normalmente tienen un pH óptimo en que se obtiene el máximo rechazo; e influenciar el grado de rechazo para ciertos constituyentes iónicos, como los fluoruro y bicarbonato, que se rechazan más con el aumento del pH en muchos tipos de membrana (AWWA, ASCE, 1997).

Hay rangos de pH específicos para que todos los tipos de membrana puedan operar con buen aprovechamiento y seguridad. Por ejemplo, las membranas de ED y de poliamida de NF y OI pueden tolerar el pH, en el agua de alimentación, en el rango desde 4 hasta 10, de una manera continua. Las membranas de acetato de celulosa de OI y NF requieren pH entre 4 y 6,5 para minimizar la hidrólisis, que puede degradar la membrana. Las membranas de MF y de UF de polisulfona y polipropileno toleran un rango de pH desde 2 hasta 13. Y las membranas inorgánicas de MF y de UF normalmente pueden trabajar con casi todo pH en el agua de alimentación (AWWA, ASCE, 1997).

5.8.7 – Efectos de la temperatura

La temperatura del agua ejerce mucha influencia en los sistemas de membrana, tales como: alteración en la solubilidad de sales, cambio de las características del material de la membrana y consecuentemente de la vida de las membranas, cambio en el área requerida de la membrana, alteración en la viscosidad y en la densidad del agua, cambio en la eliminación del ion en sistemas de ED/EDR, cambio en el rechazo de TDS (sólidos totales

disueltos), paso de mayor cantidad de solutos en temperaturas más elevadas y producción de mayores flujos con temperaturas más altas (AWWA, ASCE, 1997).

En cuanto a la alteración de la solubilidad de la sílice y de las sales que son poco solubles, esta alteración puede cambiar la recuperación de los procesos de membrana de desalinización, prevista en el diseño, pues los compuestos pueden precipitar y ensuciar el sistema. La mayoría de los compuestos, presentes en el agua natural, son más solubles en temperaturas elevadas, pero, en contrapartida, algunos compuestos, como el carbonato de calcio, presentan una mayor tendencia en precipitar a altas temperaturas (AWWA, ASCE, 1997).

Comprendiendo que cuanto mayor es la temperatura operacional, mayor es el flujo del agua, el rango de temperatura normalmente utilizado por las membranas comercialmente disponibles es de 70 a 95°F (21 a 35°C) (AWWA, 1990). Pero, con la finalidad de maximizar la vida de la membrana, es conveniente que los sistemas de membrana operen dentro de la temperatura aconsejada por el fabricante, pues con temperaturas altas puede ocurrir la hidrólisis de los varios tipos de membrana de acetato de celulosa y la disminución del flujo causado por la compactación de las membranas de OI y de NF (AWWA, ASCE, 1997).

Las membranas de acetato de celulosa de OI y de NF, para el agua salobre, presentan como temperatura máxima límite el rango de 35°C a 40°C, dependiendo de la membrana; mientras que la temperatura máxima para los varios tipos de membranas de poliamida de OI están en el rango de 40°C a 50°C, con su vida útil pudiendo estar muy reducida para estas elevadas temperaturas (AWWA, ASCE, 1997).

Las membranas de ED/EDR, de polisulfona, polipropileno y muchos otros tipos de membrana de MF y UF pueden tolerar temperaturas superiores a 45°C y las membranas inorgánicas (cerámicas) de MF y UF pueden tolerar temperaturas superiores a 100°C (AWWA, ASCE, 1997).

La temperatura del agua puede afectar la eliminación del ion en sistemas de ED/EDR, aumentando dicho rechazo cerca del 2% por grado centígrado de temperatura aumentada y afectar, también, el rechazo de TDS (sólidos totales disueltos) en sistema de ED/EDR, quedando aproximadamente 25% mayor para 30°C que para 15°C de temperatura (AWWA, ASCE, 1997).

Temperaturas altas del agua requieren menos presión de operación para un determinado flujo y permite el paso de mayor cantidad de soluto, mantiene el caudal con la tasa constante, empeorando la calidad del permeado (AWWA, ASCE, 1997); y produce mayores flujos con temperaturas más altas, bajo la misma condición de presión aplicada, como por ejemplo, produciendo en el invierno (39°F (4°C)) aproximadamente la mitad del caudal producido en el verano (72°F (22°C)) (Kawamura, 2000). Normalmente, la permeabilidad de la membrana al agua aumenta aproximadamente 0,83% por grado centígrado (Ramalho, 1996). Para compensar esta reducción en la velocidad de flujo a través de la membrana a las temperaturas más bajas, se debe poner una superficie de membrana adicional y/o mayores presiones de alimentación, con la finalidad de mantener la misma capacidad de producción (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La ecuación [5.31] muestra el aumento del caudal de permeado con la disminución de la viscosidad del agua, que se obtiene con el aumento de la temperatura del agua. La temperatura de referencia del agua es 20°C y, normalmente es útil corregir el caudal de permeado utilizando un método de corrección de temperatura que multiplica el caudal de permeado obtenido a una determinada temperatura por la relación de viscosidades del permeado a esta temperatura, respecto a temperatura de referencia. Así, la ecuación que muestra el efecto de la temperatura en el caudal de permeado está expresada a continuación como (AWWARF, LdE y WRC, 1998):

$$J_T = J_{20} \exp\left(\frac{s}{T}\right) \quad [5.31]$$

donde:

- J_T = Caudal de permeado a una temperatura T;
- J_{20} = Caudal de permeado a una temperatura de referencia de 20°C;
- s = Constante empírica relativa a membrana; y
- T = Temperatura cualquiera.

De esta manera, el factor de corrección de temperatura (FCT) que es el ratio entre “ J_T ” y “ J_{20} ”, debe ser utilizado para multiplicar el caudal de permeado (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Considerando el caudal de diseño, se si debe utilizar el agua con su temperatura mínima, para determinar la presión de alimentación máxima anticipada, determinando la presión de la bomba y la fuerza del motor, porque la presión de impulsión es menor para una temperatura mayor (AWWA, ASCE, 1997).

5.8.8 – Control de los parámetros de una planta

Un proceso típico de una planta de OI/NF consta de las siguientes etapas: microfiltración estática, adición de ácido o anti-incrustante, filtración en membrana, aireación, desinfección y control de corrosión. Cada etapa requiere, por lo menos, el control de los parámetros más generales que son: caudal, presión y calidad del agua (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen varios parámetros que deben controlarse constantemente en una planta de operación con membranas de OI y de NF para controlar el rendimiento total de la planta y la calidad del agua, como por ejemplo: la presión diferencial, el caudal, la conductividad, la temperatura, el pH, el nivel líquido, los análisis químicos específicos y el tiempo utilizado (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Tabla 5.18 muestra el control sugerido, según AWWARF, LdE y WRC (1998), y la frecuencia de los datos de trabajo de los siguientes parámetros: caudales (de producto y concentrado de cada etapa); presiones (de alimentación, producto y concentrado de cada etapa); temperatura (después de la alimentación en OI, en la bomba de nanofiltro y en el producto); pH (alimentación, producto y concentrado); conductividades/STD (de la alimentación, del producto y del concentrado); IDS de la alimentación después de la

microfiltración estática; incidentes inusuales (transtornos en el pH, IDS y presión, paradas etcétera) y calibración de todos los indicadores y aparatos de medida

Tabla 5.18 – Frecuencia típica de control de datos en las plantas de OI/NF (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Parámetros	Por turno de 8 horas	Diariamente	Semanal -mente	Mensual -mente
Presión: <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sistema (por etapas) ➤ Reactores a presión (muestra del puerto de concentrado) 	X	X	X	X
Caudal	X	X		
Temperatura	X	X		
STD: <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sistema (por etapas) ➤ Reactor a presión 	X	X	X	X
pH	X	X		
IDS	X	X		
Análisis de agua (alimentación, concentración, producto)				X
LSI (salmuera)			X	
Incidentes			X	

5.9 – ENSAYOS CON MEMBRANAS

Para determinar qué proceso de membrana es más eficiente para las necesidades del tratamiento, normalmente se hacen ensayos de laboratorio. Después de elegir el proceso, se puede obtener los datos básicos de caracterización (AWWA, ASCE, 1997), determinando experimentalmente las variables, a una presión especificada, tales como: factor de rechazo, recuperación del producto y el coeficiente de permeabilidad. Se puede determinar el coeficiente de permeabilidad aplicando una presión específica al sistema y midiendo la velocidad con que el agua pura pasa a través de la membrana, utilizando la ecuación [5.32] (Ramalho, 1996):

$$A = PAP / (M * S * 3600\Delta P) \quad [5.32]$$

donde:

A = Coeficiente de permeabilidad (moles de agua/(s)(cm²)(atm));

PAP = Permeabilidad del agua pura (g/h);

M = Peso molecular del agua (igual a 18);

S = Área efectiva de la membrana (cm²); y

ΔP = Presión diferencial (ΔP = P_F – P_P) (atm).

Para ensayos de laboratorio, normalmente se utiliza un equipo simple de caracterización de membrana, pudiendo utilizar una bomba de alimentación, una fuente de presión, membrana de hoja plana, de fibra hueca o tubular y válvulas para controlar el caudal, la

presión y la recuperación. Para eso, se debe respetar el límite de presión máximo requerido por la membrana y verificar cual es el flujo y la calidad del permeado deseado (AWWA, ASCE, 1997).

Estos ensayos de laboratorio permiten caracterizar la membrana y cualificar una u otra interacción entre la membrana y el agua bruta; pero, no permiten determinar el rendimiento exacto de la membrana, permitiendo determinarlo sólo por orden de magnitud (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Ellos tienen una duración de 1 día a 2 semanas, mientras que la duración de los ensayos en escala piloto es de 1 a 4 meses de operación, pues en escala piloto es importante cuantificar la tendencia de la evolución de la membrana a largo plazo (considerando el pretratamiento, si es necesario), bien como el descenso del caudal o el cambio del transporte del soluto (AWWA, ASCE, 1997).

Como ambos los ensayos (de laboratorio y en escala piloto) presentan limitaciones, el diseñador debe prever factores de seguridad para el diseño de parámetros críticos (AWWA, ASCE, 1997). Un ejemplo de esto es que cada agua residual es única, con respecto a su química, dificultando la previsión del proceso de membrana (Metcalf & Eddy, 2003).

Para que los ingenieros de tratamiento de agua establezcan los parámetros operacionales y de diseño de un proyecto, la mejor opción es ejecutar un ensayo en escala piloto, que simule hidráulicamente un sistema para el agua de abastecimiento específica (AWWA, ASCE, 1997). Así, además de seleccionar la mejor membrana para una aplicación específica, se pueden utilizar los índices de suciedad de la membrana para evaluar la necesidad de pretratamiento (Metcalf & Eddy, 2003) y fijar las condiciones de operación (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Muchas veces se pueden utilizar los servicios de ensayos de los fabricantes de membrana para identificar la membrana más adecuada para un tratamiento específico (Metcalf & Eddy, 2003).

Normalmente una planta piloto se compone de los siguientes elementos:

- Un sistema de pretratamiento;
- Un tanque para compensación del caudal y limpieza;
- Bombas para presurización de la membrana, para recirculación y para retro-flujo con controles apropiados;
- El módulo de la membrana;
- Un sistema para dar un retro-flujo en las membranas (Metcalf & Eddy, 2003).

Para que los datos obtenidos en el ensayo, en escala de laboratorio, permitan el diseño del sistema de membranas en gran escala, se puede tomar las medidas típicas de la calidad de agua (bruta y tratada), que son: turbidez, pH, temperatura, carbono orgánico total, recuento de partículas, indicadores de bacteria, contaminantes orgánicos prioritarios, sólidos totales disueltos, nutrientes, metales pesados, biotoxicidad y la presencia de algunos elementos que pueden limitar la recuperación, tales como: calcio, sulfato, sílice y bario; y evaluar los siguientes parámetros de operación de la membrana: presión transmembrana, caudal transmembrana, requerimientos de pretratamiento, requerimientos de agua de lavado, proporción de recirculación, necesidad de pos-tratamientos y frecuencia de limpieza (Metcalf & Eddy, 2003).

5.9.1 – Ensayos de integridad de la membrana

La integridad del sistema de membranas es el aspecto más importante respecto a los filtros de membranas. Por esta razón, el sistema debe verificar su integridad por medio de un método fiable (Kawamura, 2000).

Algunos sistemas de membranas, como los de MF y de UF tienen componentes para medir periódicamente la integridad de la membrana utilizando el aire, con base en la teoría de la posición de la burbuja. Algunos sistemas tienen instrumentación para controlar la integridad de la membrana y la calidad del filtrado, haciendo el control de turbidez, el recuento de partículas y otros controles para averiguar la integridad del sistema (AWWA, ASCE, 1997).

5.10 – ENSUCIAMIENTO DE LA MEMBRANA

Suciedad es un término que se usa para describir la deposición de constituyentes del agua de alimentación en la membrana y puede ocurrir por medio de mecanismos fisicoquímicos y biológicos, debido a la formación de precipitados químicos presentes en el agua de alimentación, a la presencia de sustancias químicas que pueden reaccionar con la membrana, a agentes biológicos que pueden colonizar la membrana y al propio aumento de los constituyentes del agua de alimentación en la superficie de la membrana (Metcalf & Eddy, 2003), como: residuos, coloides, sedimentos, óxidos metálicos, materia orgánica, sílice y otros (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los compuestos más encontrados en el agua de alimentación son los carbonatos cálcicos, los sulfatos, los óxidos de aluminio, los hidratos de hierro, los silicatos, otras partículas y cultivos biológicos (Ramalho, 1996). Mientras los coloides pueden reducir la productividad de la membrana, la precipitación de sales en el interior de la membrana puede causar incrustación (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Materias en suspensión, como sedimento y arcilla, pueden causar una distribución desigual en el agua de alimentación, requiriendo una limpieza puntual para evitar serios problemas de suciedad (AWWA, 1990).

Lo que determina la tendencia al ensuciamiento de las membranas son las características de los materiales orgánicos presentes en el agua, tales como: el peso molecular, la afinidad por la membrana, la funcionalidad y la conformación. Por ejemplo, los ácidos húmicos y fúlvicos pueden ser repelidos electrostáticamente por las superficies de las membranas cargadas negativamente, pues ellos poseen grupos funcionales cargados negativamente. Las membranas utilizadas para tratamiento de agua y de aguas residuales, como las de polisulfonas de acetato de celulosa, las cerámicas y las de film delgado de composite, pueden contener carga superficial negativa en algún grado. Casi siempre, una mayor hidrofiliidad de la membrana se relaciona con grandes densidades de carga sobre la superficie de la membrana y las interacciones hidrofóbicas pueden ocasionar un aumento en la acumulación de materia orgánica sobre la membrana, proporcionando un mayor ensuciamiento adsortivo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Otro ejemplo es el ensuciamiento que produce una reducción temporal del flujo debido a la deposición de las materias, sin enlaces de hidrógeno, en la superficie de la membrana. Estas materias se quedan depositadas, en reposo, en la película límite de líquido; pues

solamente las sustancias que presentan enlaces de hidrógeno, como el agua y el amoníaco, pueden pasar a través de los poros selectivos de la membrana (Ramalho, 1996). Con el tiempo, el tamaño efectivo del poro de la membrana puede cambiar, debido a la adsorción de materiales en las paredes del poro, ocurriendo una constricción del poro, pudiendo ocurrir también un bloqueo a la entrada de los poros, en presencia de materiales disueltos o coloidales (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Se puede determinar la extensión y reversibilidad de la disminución del caudal permeado, analizando las características y la situación de los materiales depositados en la membrana; y se puede restaurar parcialmente el caudal permeado lavando la membrana, hidráulica (si la suciedad es temporal) o químicamente (si la suciedad es permanente), sacando algunos de los materiales acumulados (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Judd Y Jefferson, 2003). El flujo de permeado sufre más influencia de los ácidos húmicos y de otros materiales orgánicos que de las arcillas u otros coloides orgánicos, incluso con concentraciones de masa menores. La Figura 5.27 muestra algunas sustancias que pueden afectar el rendimiento de la membrana y cuyas concentraciones y/o presencias en el agua de alimentación deben ser controladas. Para prevenir y/o controlar la suciedad prematura, se debe utilizar un pretratamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

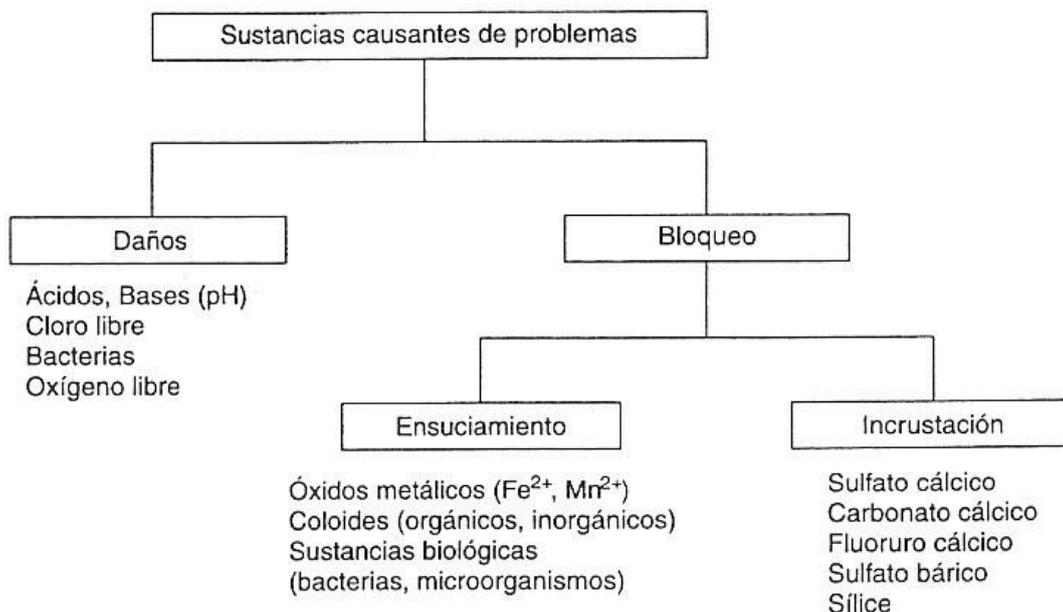


Figura 5.27 – Sustancias potencialmente perjudiciales para las membranas (Rautenbach y Albrecht, 1989; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Algunas de las sustancias que deben ser controladas y no pueden estar presentes en el agua de alimentación son: los oleos, los hidrocarburos, las grasas, muchos solventes orgánicos y otros químicos, pues sus presencias pueden ensuciar o dañar las membranas de OI, NF y de ED (AWWA, ASCE, 1997).

La suciedad de la membrana se debe tener en consideración en el diseño y operación de los sistemas de membrana por afectar las frecuencias de limpieza, las necesidades de pretratamientos, condiciones de operación, coste y eficiencia (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Metcalf & Eddy, 2003). Los índices más comunes de ensuciamiento utilizados en

los diseños son: el índice de densidad de sal (IDS) y el índice de ensuciamiento modificado (IEM) (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Las señales que indican la necesidad de limpieza de la membrana son: la disminución en la productividad, el aumento en el paso de la sal y el aumento de la fuerza directora (AWWA, 1990).

5.10.1 – Índice de densidad de sedimento (IDS)

El índice de densidad de sedimento (IDS) indica, con mucha precisión, la calidad del agua de alimentación, indicando la cantidad de materia en forma de partículas y de coloides presentes en el agua. Este examen se ejecuta normalmente en el suministro del agua de alimentación (AWWA, 1990) y sirve para determinar la naturaleza de la suciedad del agua y medir la tasa de obstrucción de los poros de la membrana (Judd y Jefferson, 2003), indicando la necesidad de pretratamiento del agua de alimentación (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El método de ensayo patrón del índice de densidad de sedimento (IDS), que mide la tendencia del agua bruta a ensuciar la membrana, se aplica por medio de un test empírico de filtrabilidad, según la norma ASTM D4189-07 (Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water). Este teste consiste en pasar el agua a través de un filtro de 0,45 µm, diámetro de 47 mm, a presión constante, normalmente de 2 bar, en un aparato de filtración con una celda de fondo cerrado. El tiempo total de la prueba es “ t_t ” de 900 s, debiéndose considerar que puede haber cambio en el IDS en función de la temperatura del agua (Judd y Jefferson, 2003).

Para este ensayo, se recogen 100 ml de agua filtrada en un filtro limpio y se mide el tiempo (t_i) que tarda en pasar. Seguidamente, se realizan filtraciones en un tiempo (t_t), que normalmente es de 15 min, utilizando un mismo filtro. A continuación, se mide el tiempo (t_f) para recoger una segunda muestra con el mismo volumen, de 100 ml, en este filtro usado. Así, se puede calcular el IDS por la ecuación a continuación (Judd y Jefferson, 2003):

$$IDS = \frac{100(1-t_i/t_f)}{t_t} \quad [5.33]$$

El valor especificado para el IDS, por los fabricantes de módulos de NF y OI enrolladas en espiral, es igual o menor que 5 (Judd y Jefferson, 2003), mientras que para las membranas de fibra fina hueca es de 3 o 4, dependiendo del fabricante (AWWA, 1990).

5.10.2 – Concentración-polarización

Concentración-polarización es un término que se usa para describir el aumento de la materia cerca de la membrana o en su superficie, debido al rechazo de sales, que causa un aumento en la resistencia al transporte de solvente a través de la membrana (Metcalf & Eddy, 2003). Los iones rechazados se acumulan en la capa límite (en la interface de la solución-membrana) en concentraciones más elevadas que las encontradas en el fluido lejos de la membrana. Así, el factor de concentración-polarización (FP) es la relación entre la concentración en la capa límite y la concentración del volumen rechazado (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Siempre ocurrirán algunos grados de la concentración-polarización en el sistema de operación con membrana (Metcalf & Eddy, 2003); pero, el estrechamiento del poro, la obstrucción del poro y la formación de torta pueden originar una resistencia al flujo, debido a la acumulación de soluto en la membrana, causada por esta concentración-polarización. Esto puede suceder cuando la mayoría de la materia sólida, en la corriente de alimentación, es mayor que las dimensiones de los poros o que el corte del peso molecular de las membranas (Metcalf & Eddy, 2003).

Esta capa de concentración-polarización (Figura 5.28) contiene líquido prácticamente estancado (líquido con velocidad nula en la superficie de la membrana). De esta manera, la difusión es el único modo de transporte dentro de esta capa, que es aproximadamente dos órdenes de magnitud más lento que el transporte convectivo que ocurre en la región líquida. La hidrodinámica del sistema determina el espesor de la capa límite, aumentando la concentración de materiales rechazados en la membrana con el aumento del flujo. En contrapartida, en la presencia de turbulencia, disminuye el espesor de la torta (Judd y Jefferson, 2003).

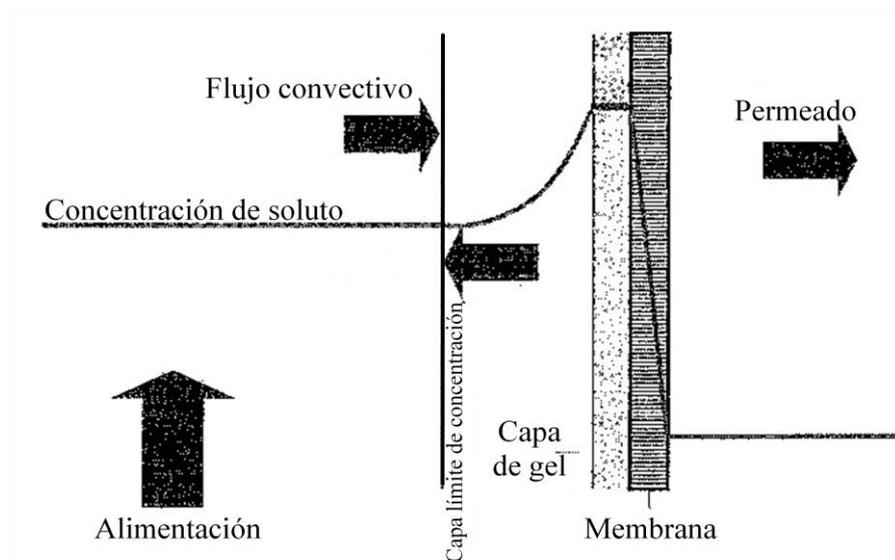


Figura 5.28 – Concentración-polarización (traducida) (Judd y Jefferson, 2003).

La concentración-polarización puede ocurrir en todos los procesos de membrana, pero este fenómeno es muy significativo solamente en algunos casos. Por ejemplo, en la membrana de nanofiltración, el aumento en la concentración desde la solución hasta la superficie de la membrana puede cambiar la selectividad de la membrana y esto puede generar un efecto no significativo (Judd y Jefferson, 2003). Ya la precipitación, causando el ensuciamiento de la membrana, es muy significativa, considerando el trabajo de las membranas de OI y de NF (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Considerando los sistemas de ED, que son procesos continuos, donde la cantidad de sal eliminada es proporcional a la corriente eléctrica aplicada, la concentración de polarización y la formación de residuo y depósitos en la superficie de la membrana pueden reducir la eficiencia de la membrana, aumentando el requerimiento de la corriente eléctrica. Esto puede dar como resultado una electrólisis y la consecuente formación de gas hidrógeno y oxígeno (kawamura, 2000). La concentración-polarización puede aumentar el paso de materiales que deberían ser rechazados por la membrana, pudiendo afectar la pureza del agua permeada (Judd y Jefferson, 2003).

5.10.3 – Bioensuciamiento de la membrana

El bioensuciamiento consiste en la formación de una biocapa que puede causar una pérdida inaceptable en el rendimiento del sistema, pudiendo, por ejemplo, hacer que ocurra una reducción en la permeabilidad de la membrana (Judd y Jefferson, 2003), una gran pérdida de conductividad térmica en los sistemas de enfriamiento, un aumento del arrastre en sistemas de flujo y otras pérdidas (Characklis, 1990b, 1991; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Por esta razón, el bioensuciamiento es un problema muy importante en los sistemas de membrana, pues la disminución en el rendimiento de la planta puede comprometer económicamente el sistema y reducir la vida útil de las membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Una sola bacteria en un módulo de membrana puede empezar el bioensuciamiento extensivo, haciendo que el bioensuciamiento sea más problemático que el ensuciamiento coloidal abiótico o el depósito mineral, pues las bacterias se pueden multiplicar en una progresión geométrica (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen numerosas clases de bacterias que participan del desarrollo inicial del biofilme en las membranas. Las especies microbianas predominantes en esta etapa varían de una instalación a otra y dependen de factores fisicoquímicos, ambientales y biológicos, tanto del agua de alimentación, de los microorganismos, como del material de las membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Judd y Jefferson, 2003). Así, la formación de biocapa es inevitable, en la mayoría de las operaciones de membrana, y probablemente todas las suciedades de las membranas se relacionan con la formación de estos biofilmes, pues las bacterias necesitan de muy poco nutriente para sobrevivir, pudiendo existir en aplicaciones de agua potable, de aguas residuales y en sistemas de agua ultra-pura (Judd y Jefferson, 2003).

Las bacterias del biofilme utilizan, para su crecimiento, el carbono orgánico asimilable y la energía que procede de la materia orgánica disuelta en el agua de alimentación (Huck, 1990; van der Kooij, 1992; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998) y de las superficies de las membranas (Kefford et al., 1982; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Los nutrientes presentes en el agua de alimentación pueden proceder, también, de pretratamientos con productos químicos, como floculantes (Graham et al., 1989; citados por Judd y Jefferson, 2003); productos químicos inhibidores de residuos conteniendo fósforo (Ahmed y Alansari, 1989; citados por Judd y Jefferson, 2003); tiosulfato de sodio, usado para eliminar el cloruro (Winters y Isquith, 1979; citados por Judd y Jefferson, 2003) y el cloruro, utilizado para degradar la materia orgánica (Applegate et al., 1986; citados por Judd y Jefferson, 2003).

Antes de ocurrir el bioensuciamiento, ocurre la formación de la biopelícula, biocapa o biofilme (Judd y Jefferson, 2003; Flemming, 1993; Flemming et al., 1992, 1993; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), que consiste en la acumulación de microorganismos, que pueden ser hongos, bacterias o microalgas, en una interface sólido-líquido, líquido-líquido o gas-líquido (DeWeger et al., 1987; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Las biopelículas constan de una capa con aproximadamente 1 μm de espesor, o de múltiples capas, con muchas decenas de micras de espesor, de microorganismos vivos y muertos juntos, con sus productos extracelulares (lípidos, heteropolisacáridos, glicoproteínas etc), que pueden cubrir completamente las superficies de la biocapa en

menos de dos semanas, dependiendo de las condiciones de operación de la planta (AWWARF, LdE y WRC, 1998). La hidrodinámica influencia el espesor total del biofilme y la tasa de deposición microbiana, haciendo con que el espesor del biofilme aparentemente disminuya con el aumento de la turbulencia (Ridgeway, 1988; citado por Judd y Jefferson, 2003).

Las bacterias pueden adherir y colonizar prácticamente todos los materiales naturales y sintéticos de las membranas, pudiendo estar presentes en ecosistemas naturales acuáticos (Costerton et al., 1987, 1994, 1985; Costerton e Irvin, 1981; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998) y en aguas de procesos industriales (Flemming, 1991; Frith, 1988; Schaule et al., 1993b; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Las bacterias se pueden acumular sobre las superficies de las membranas por agregación (adhesión, adsorción) y por crecimiento (multiplicación celular) (De Graaf y Mooi, 1986; Wichen, 1985; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Después de agregada, la célula puede utilizarse de nutrientes transportados a la superficie desde la masa líquida para crecer y multiplicarse (Costerton et al., 1987; Geesey et al., 1978; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), formando una capa biológica (biocapa) (Argo y Ridgway, 1982; Flemming, 1991, 1993; Flemming y Schaule, 1988a, 1988b, 1988c, 1992a, 1992b, 1993; Ridgway, 1987, 1988; Ridgway et al., 1981, 1983, 1984a, 1984b, 1984c, 1985, 1986a, 1986b, 1992; Ridgway y Safarik, 1991; Schaule et al., 1990, 1993a, 1993b; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existen muchas superficies propicias para el desarrollo del biofilme, incluso las tuberías y los sistemas de pretratamiento que se quedan antes del sistema de OI, como por ejemplo: los filtros de carbón activado granular (Camper et al., 1986; Geldreich et al., 1985; LeChevallier et al., 1984; Mittleman, 1991; Suffet y Pipes, 1986; citados por (AWWARF, LdE y WRC, 1998), los cartuchos de filtro (Malik et al., 1989; Parise et al., 1988; Patterson et al., 1991; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), los intercambiadores iónicos (Flemming, 1991; Mittleman, 1991; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), los desgasificadores (Mittleman, 1991; citado por (AWWARF, LdE y WRC, 1998), los depósitos y tanques de proceso (Mittleman, 1991; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998) y otros materiales (Schoenen, 1990; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Estos biofilmes pueden desprender los microorganismos que pueden colonizar otras superficies del sistema, como por ejemplo, las propias membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Un factor importante que influye en la adhesión inicial y en la formación temprana de la biocapa es la naturaleza fisicoquímica del polímero de la membrana (Lainé et al., 1989; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Materiales como el teflón y los plásticos hidrofóbicos, bajo condiciones fisicoquímicas, pueden sufrir la colonización (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Los microorganismos presentes en los biofilmes pueden degradar el polímero de la membrana, directa (por enzimas) o indirectamente (por pH localizado o cambios de potencial redox) (Flemming et al., 1992b; Ho et al., 1983; Kutz et al., 1985, 1986; Ridgway, 1988; Sinclair, 1982; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998), bien como otros elementos de los módulos de OI, como por ejemplo: los soportes de tejido, los espaciadores de canales y las líneas de aglutinado. Las bacterias pueden ingerir la membrana celulósica, causando grandes pérdidas del rechazo de sal y degradación irreversible (Judd y Jefferson, 2003). Además de la biodegradación de un polímero de membrana disminuir la vida de la membrana y conducir a una pérdida acelerada de la

integridad estructural de la membrana, podrá llevar el sistema al fallo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La agregación bacteriana ocurre siguiendo las siguientes fases (Figura 5.29), de acuerdo con Costerton et al. (1985); Marshall (1985), (1991); Marshall y Blainey (1991); citados por AWWARF, LdE y WRC (1998): primero ocurre la aproximación de las bacterias a la superficie de la membrana por asentamiento (gravedad), difusión, transporte por convección fluida o por motilidad y quimiotransporte. En seguida, ocurre una fase de agregación reversible, cuyo estado de enlace es débil, pues puede ser roto con facilidad por una tensión fluida media. Por último, ocurre una fase irreversible de agregación, donde las fuerzas moderadas de la tensión fluida asociada a los sistemas de la membrana no pueden eliminar la célula.

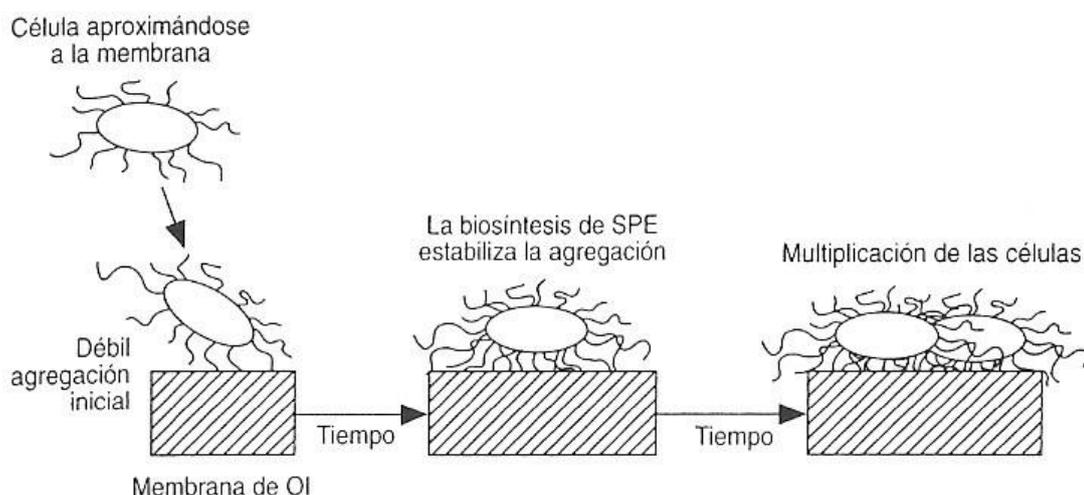


Figura 5.29 – Ilustración esquemática del proceso de adhesión bacteriana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Tabla 5.19 muestra las causas principales en el proceso de bioensuciamiento de membrana. Como uno de los efectos del bioensuciamiento es un mayor consumo de energía, provocando una caída en la permeabilidad de la membrana, disminuyendo su caudal (Flemming, 1993; Flemming et al., 1992b, 1993; Lepore y Ahlert, 1988; Ridgway, 1987, 1988; Ridgway et al., 1984a; citados por (AWWARF, LdE y WRC, 1998), la formación del biofilme en las membranas semipermeables de OI, que son muy delgadas ($< 0,2 \mu\text{m}$) y frágiles, normalmente disminuye el rendimiento del sistema y afecta los costes de mantenimiento, pues estos sistemas dependen de la integridad y funcionamiento de estas membranas (Figura 5.30; Tabla 5.20) (Flemming et al., 1992b; Pittner, 1993a; Taylor et al., 1989; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La pérdida de caudal es muy importante, principalmente en las grandes instalaciones ($> 4 \times 10^6$ L/día de capacidad), debido a los altos costos eléctricos de bombeo para mantener un flujo constante de permeado y las presiones de trabajo (AWWARF, LdE y WRC, 1998); y más grave también en las grandes instalaciones de desalación de agua de mar y en las instalaciones de tratamiento para reutilización de aguas residuales, pues en estas aguas están presentes muchos microorganismos y nutrientes (Bailey et al., 1974; Bettinger, 1981; Finken et al., 1979; Ridgway et al., 1983; Schaule et al., 1993b; Wechsler, 1976; Winfield, 1979a, 1979b; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.19 – Principales causas en el proceso de bioensuciamiento de membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Causas	Tiempo de ajuste*	Descripción/explicación
Film orgánico primario	Segundos/minutos	Referido como acondicionamiento del film; definido como la adsorción rápida de las macromoléculas orgánicas disueltas y sustancias inorgánicas en la interface membrana/líquido.
Adhesión primaria de la célula	Segundos/minutos	Referido a la agregación bacteriana pionera, dependiendo de la naturaleza de la superficie de la célula, tipo de membrana, química del agua de alimentación e hidrodinámica del sistema. Suministra mayor contribución a la acumulación temprana del biofilm (biocapa).
Desprendimiento celular	Segundos/minutos	Influye en la tasa de acumulación de la biocapa; el desprendimiento a veces se ve aumentado por agentes microbianos, dispersantes etc.
Crecimiento/multiplicación celular	Minutos/horas	Ocurre a expensas de los nutrientes solubles y agua de alimentación absorbida; puede proporcionar una mayor contribución a la formación de la biocapa cuando los biocidas no están presentes.
Síntesis de biopolímeros (SPE)	Minutos/horas	Suministra al biofilm una mayor integridad estructural; actúa como barrera del transporte reactivo para los biocidas químicos; promueve la concentración y el almacenamiento de nutrientes.
Arrastre de partículas coloides	Segundos/minutos	Efecto secundario donde las partículas en suspensión y material coloidal son arrastrados pasivamente a la matriz biopolimérica y a los espacios vacíos del interior del biofilm.
Adhesión secundaria de la célula	Días/semanas	Comienza después de la formación primaria de la biocapa por las células pioneras; probablemente muy influida por las propiedades superficiales y la fisiología de la biocapa primaria y lleva a una mayor diversidad de especies.
Desprendimiento del biofilm	Días/semanas	Se refiere al desprendimiento de células y biomasa; ocurre en respuesta a cambios en la tensión hidrodinámica o fuerzas de turbulencia, o introducción de biocidas, dispersantes etc.
Obsolescencia de la biocapa	Semanas/meses	Se refiere a la muerte acelerada de las células en las biocapas viejas; la muerte de la célula está en equilibrio con el crecimiento de la biocapa en los sistemas de caudal continuo; puede resultar de la disminución de los nutrientes solubles vía lisis de la célula.

* Se refiere al tiempo desde que la membrana se pone en operación.

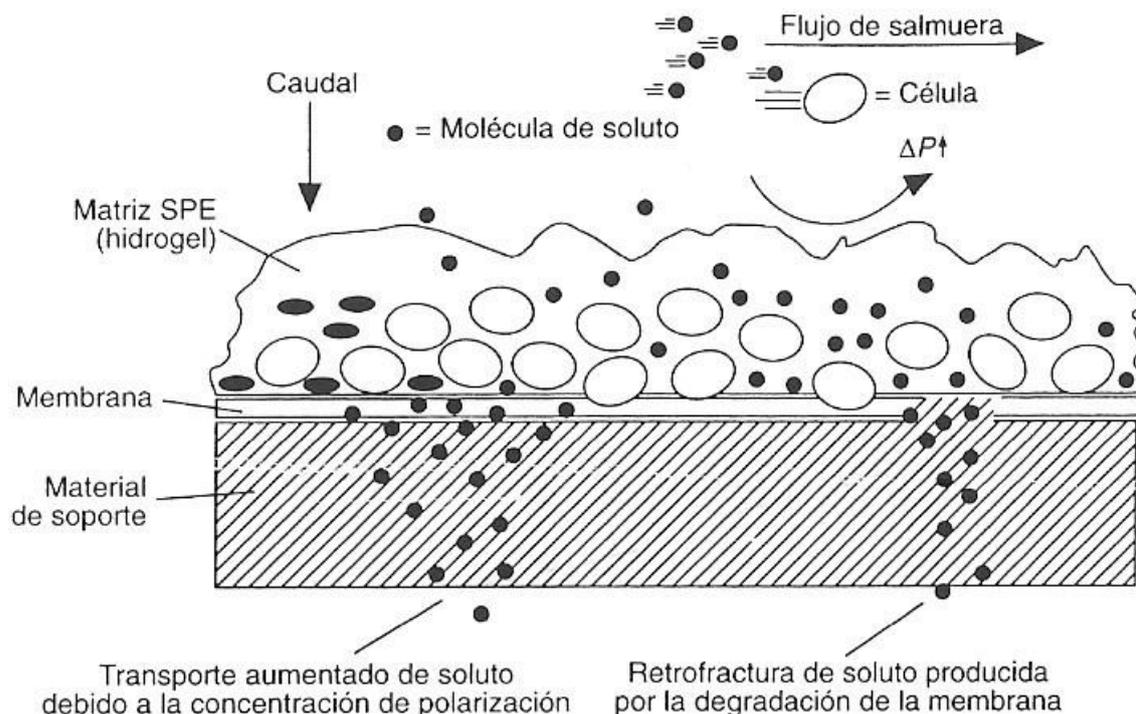


Figura 5.30 – Resumen esquemático de los principales efectos del bioensuciamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para controlar la formación del biofilme en los sistemas de membrana, se puede inhibir la adherencia bacteriana por medios físicos o químicos, utilizando, por ejemplo, ciertos tensioactivos u otros agentes químicos que interfieran en la agregación bacteriana en los polímeros sintéticos de las membranas (Ridgway, 1988; Ridgway et al., 1985, 1986a; Schaule, 1992; Schaule et al., 1990; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Algunos de los tensioactivos más efectivos son: el Triton X-100, el dodecil sulfato sódico y las aminas cuaternarias, que actúan rompiendo o debilitando los enlaces hidrofóbicos y los dodecilguanidinacetatos, que son agentes caotrópicos, que actúan rompiendo los enlaces intramoleculares del hidrógeno relacionados con la estabilización de la estructura de las proteínas y otras moléculas relacionadas a la adhesión (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Pero, sólo es posible eliminar el bioensuciamiento haciendo una completa eliminación de los microorganismos. Para esto, el único pretratamiento efectivo es la utilización de un biocida líquido, como el cloruro y sus compuestos. Pero, ellos son oxidantes y degradan la mayoría de las membranas de OI (excepción: materiales celulósicos) (Judd y Jefferson, 2003).

Entonces, antes de si aplicar agentes de limpieza química, se debe observar si el biocida es eficiente contra el biofilm; si existe compatibilidad entre el biocida y el polímero de la membrana; si existe compatibilidad entre los componentes del módulo, tales como: plásticos, anillos de cierre, juntas de poliuretano y otros; si el biocida puede se transformar y/o se biodegradar; si él es capaz de penetrar el polímero de la membrana para la debida desinfección; si es tóxico para el hombre y para el ambiente; si es fácil de manipular y su costo (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Se debe observar, también, si existe una interacción desfavorable entre el polímero de las membranas y los tensioactivos, pues puede haber una reacción irreversible con algunas membranas de PFC de poliamida, impidiendo el flujo y el rechazo mineral (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.20 – Principales efectos adversos del bioensuciamiento de membranas de OI (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Efecto observado del bioensuciamiento	Descripción/comentario
Disminución de caudal de membrana	Pérdida gradual de caudal de agua debido a la acumulación de biocapa, produciendo en correspondencia un aumento de los costes del sistema; el caudal puede ser restaurado parcialmente mediante la limpieza química periódica.
Reducción del rechazo de soluto	Resulta del aumento de oportunidad para la concentración-polarización en el interior de la biocapa de la membrana, que tiene una consistencia de hidrogel; puede también resultar de la biodegradación de la membrana.
Aumento de la incrustación mineral	La formación de biocapa incrementa la oportunidad para la incrustación mineral, debido al incremento de concentración de polarización o por proporcionar puntos de nucleación para el crecimiento de precipitado.
Incremento de la presión diferencial a través del módulo	Resulta del aumento del tiro friccional del fluido (pérdidas de energía) asociado con la formación de la biocapa superficial, también está causado por el bloqueo de espacios del canal de alimentación debido al crecimiento biológico, el efecto puede ser severo; el efecto puede ser o no reversible, por limpieza o tratamiento biocida.
Contaminación del permeado	Causado por desprendimiento celular y/o de biomasa de las superficies colonizadas del permeado de las membranas, incluyendo fibras soportes de poliéster, líneas de aglutinado, materiales de colección de permeado etc.
Biodegradación de la membrana	Causada por hidrólisis enzimática directa de los polímeros de la membrana o por pH extremos asociados con microcolonias sobre la superficie de la membrana; puede ocurrir rápidamente bajo circunstancias fisiológicamente favorables (por ejemplo, temperaturas cálidas, nutrientes adecuados), el efecto es esencialmente irreversible dando como resultado una permanente pérdida de las propiedades de rechazo del soluto.
Biodeterioro de los componentes del módulo	Normalmente resulta de la biodegradación de la línea de aglutinado.
Reducción del tiempo de vida de la membrana	Resulta de una combinación de todos los factores anteriores; aplicaciones inadecuadas o excesivas de biocida y excesiva frecuencia de limpieza contribuyen a acortar la vida de las membranas.

La adhesión y formación de biocapa sobre las membranas de MF y de UF pueden ser más graves en comparación con las superficies de las membranas de OI y de NF, pues los nutrientes pueden pasar con mayor facilidad a través de las primeras membranas (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Incluso las bacterias que pasan para la alimentación del agua residual, venidas del tratamiento de efluente de lodos activados, pueden ensuciar irreversiblemente las superficies de las membranas de MF, obstruyendo sus poros, exigiendo frecuencias de limpieza muy elevadas, a pesar del retrolavado. Para aumentar el tiempo de funcionamiento entre ciclos de limpieza, se puede utilizar una dosis de 3 a 5 mg/L de monocloramina para eliminar el bioensuciamiento, sin oxidar la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para obtener mayor control sobre el ensuciamiento, se puede seguir los siguientes pasos: 1) seleccionar y optimizar los métodos de pretratamiento del agua de alimentación; 2) optimizar los métodos de limpieza; 3) optimizar el sistema de operación y de recuperación de presión y 4) seleccionar la membrana más adecuada. Haciendo el pretratamiento del agua de alimentación con pH elevado con cal, coagulación química, filtración multimedia, microfiltración por cartucho y aplicación de biocida, se puede aumentar la vida de la membrana, impidiendo el bioensuciamiento (Bates et al., 1988; Bettinger, 1981; Brandt et al., 1993; Nusbaum y Argo, 1984; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). La Figura 5.31 muestra esquemáticamente los puntos de intervención en el proceso de bioensuciamiento de membrana.

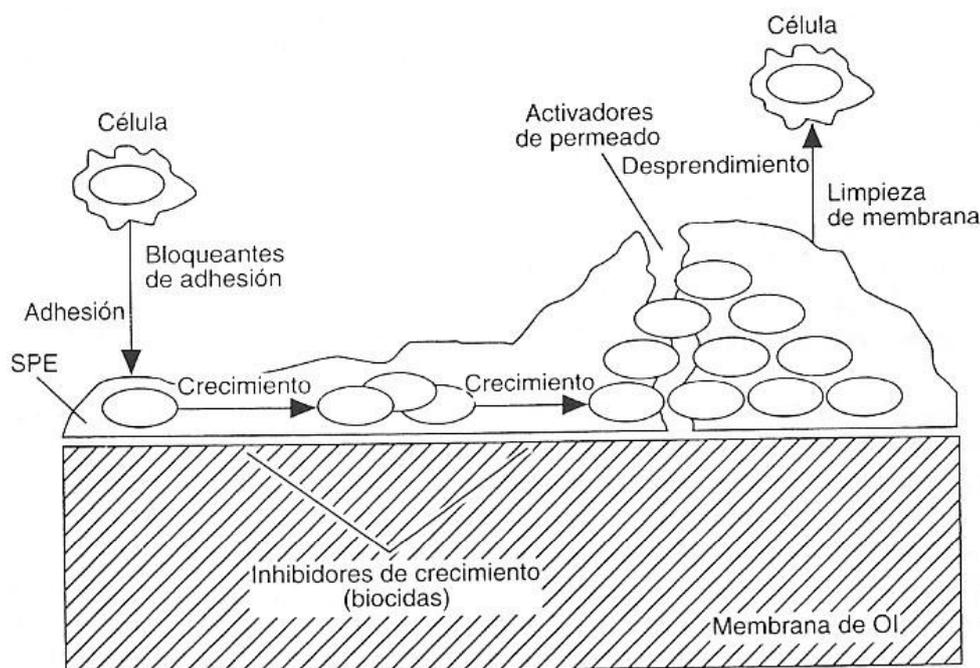


Figura 5.31 – Ilustración esquemática mostrando los puntos potenciales de intervención en el proceso de bioensuciamiento (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Es importante controlar el bioensuciamiento en muchas situaciones, como: cuando se empaquetan los módulos de membranas recién fabricados, cuando estos módulos se almacenan por largos períodos de tiempo, tanto antes del transporte cuanto antes de la instalación, en la operación de la planta y en los períodos de inactividad de la misma (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.11 – PRETRATAMIENTO

Pretratamiento es un sistema de tratamiento utilizado, antes del proceso de operaciones de membrana, para prevenir daños a la membrana, tales como la suciedad y/u obstrucción, debido a un agua de alimentación con presencia de suciedad o constituyentes agresivos químicos como el cloruro, por ejemplo (AWWARF, LdE y WRC, 1998; Judd y Jefferson, 2003). Así, el pretratamiento puede ser usado para cuidar de la calidad del agua de alimentación y permitir que el tratamiento con membrana sea efectivo, previniendo que la membrana se llene de residuo, se sucie y se tape, para maximizar el tiempo entre limpiezas y prolongar la vida de la membrana (AWWA, ASCE, 1997).

El pretratamiento depende de la calidad del agua de alimentación, del tipo de membrana, del proceso empleado, de la aplicación específica, del criterio de diseño y del lugar (AWWARF, LdE y WRC, 1998; AWWA, ASCE, 1997). Como función del agua de alimentación, el requerimiento para pretratamiento se relaciona con la concentración de sólidos en suspensión y materia coloidal, residuos (como las sales disueltas pobremente solubles), microorganismos y nutrientes (Judd y Jefferson, 2003). El pretratamiento puede ser relativamente simple, en algunas situaciones, requiriendo solamente adición de químicos, tales como ácido o inhibidor de residuos, o cartucho de filtración para microfiltrado, sin adición de productos químicos, donde los filtros más usados en OI son los de 5 μm ; mientras que otras aguas pueden requerir pretratamientos tan amplios como una planta completa de tratamiento convencional de agua con coagulación (adicionando alúmina, polielectrólitos y otros), floculación, sedimentación y filtración, además del ajuste de pH, cloración, descloración (por ejemplo, adicionando bisulfito sódico), adsorción con carbón activado y adición de agentes complejos (por ejemplo, EDTA, SHMP) (AWWA, ASCE, 1997; AWWARF, LdE y WRC, 1998).

En general, las aguas superficiales presentan niveles más significativos de sólidos suspendidos y materia orgánica que las aguas subterráneas, y por esta razón, requieren un pretratamiento más extensivo que las aguas subterráneas. Como ejemplo, la Figura 5.32 muestra los pretratamientos típicos de agua superficial y subterránea para sistemas de OI y NF (AWWA, ASCE, 1997; AWWARF, LdE y WRC, 1998).

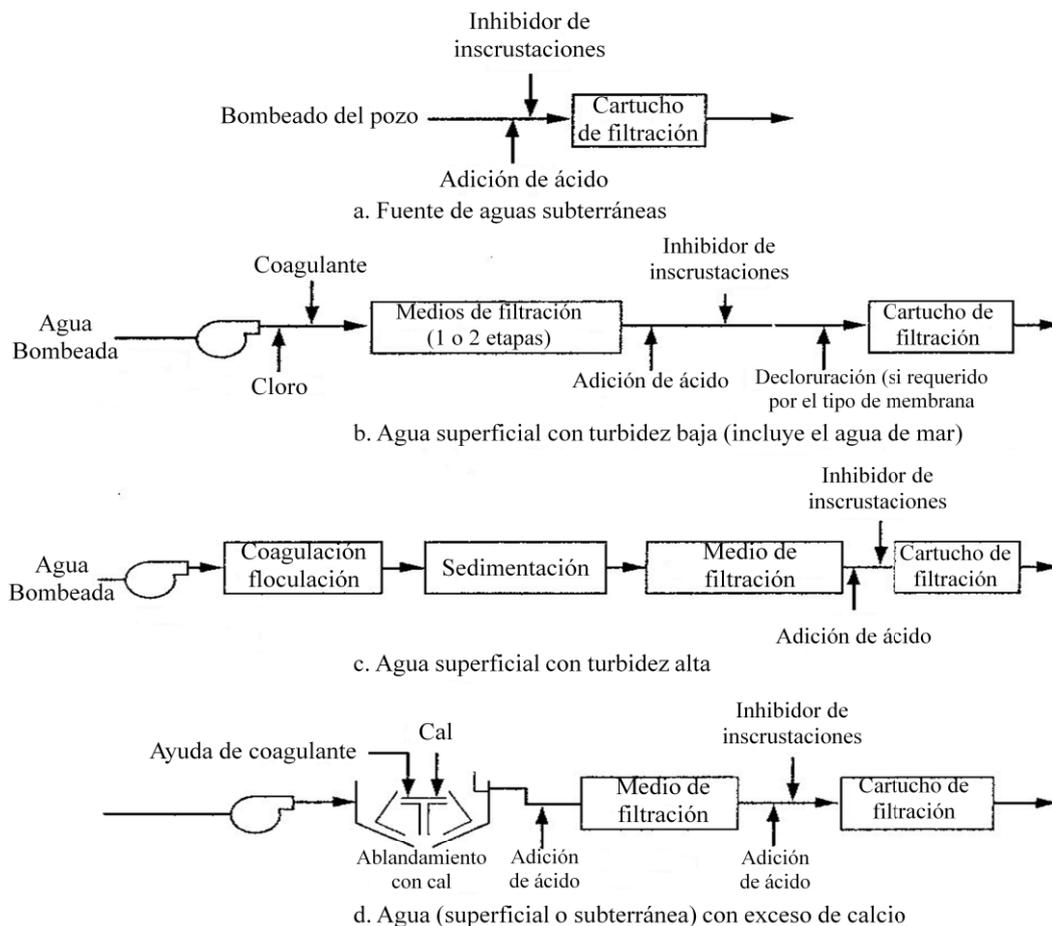


Figura 5.32 – Procesos típicos de pretratamiento para OI y NF (traducida) (AWWA, ASCE, 1997).

Cualquier corriente de agua bruta, como fuente de alimentación para un sistema de membrana, requiere un pretratamiento convencional o avanzado. El pretratamiento convencional comprende la adición de ácido o anti-incrustante, para evitar la precipitación de sales durante la filtración de las membranas, o la realización de coagulación, floculación, sedimentación y ablandamiento con cal para disminuir el contenido de materia orgánica del agua antes de entrar en los sistemas de membranas. El tratamiento avanzado comprende una unidad o conjunto de operaciones que precede al control de incrustación y microfiltración estática. Como ejemplo de pretratamiento avanzado se puede citar la microfiltración continua, la filtración con carbón activo en grano, la coagulación y la oxidación seguida de filtración en arena. El pretratamiento avanzado es necesario cuando el agua cruda presenta muchos materiales ensuciadores y tiene lugar antes del pretratamiento convencional (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Con todo, ha ocurrido algunos problemas en algunos sistemas de membranas, causados por los carbones finos o por microorganismos biológicos presentes en los filtros de carbón (AWWA, ASCE, 1997).

Un sistema de pretratamiento bien diseñado debe ser capaz de eliminar las partículas, prevenir la suciedad y la hidrólisis; y para esto debe contener todos los sistemas de filtración necesarios, bien como los sistemas de alimentación química y un personal de operación bien entrenado siguiendo las recomendaciones de los fabricantes del equipo para prolongar la vida útil de la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Por tanto, los factores importantes que deben ser considerados para el diseño del sistema de pretratamiento del agua de alimentación son: la calidad del agua de alimentación, la calidad final del agua, el material de fabricación de las membranas (si son celulósicas asimétricas, no celulósicas, de film fino u otras); la configuración del módulo (si tubular, o fibra hueca o enrollado en espiral o plana) y la tasa de recuperación (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Para colaborar con informaciones para la elaboración del diseño del sistema de pretratamiento del agua de alimentación, existen métodos que sirven para medir la tendencia a suciedad, como: ASTM D4189, D3739, D4582, D4692 y D4993 (Judd y Jefferson, 2003).

Considerando el diseño de procesos de membrana de ED, si el agua bruta contiene moléculas no ionizadas como los compuestos orgánicos y los coloides, que permanecen parcialmente desmineralizados en el agua, hace falta prever el pretratamiento del agua para eliminar la turbidez, los compuestos orgánicos y el hierro antes del tratamiento con ED propiamente dicho (Kawamura, 2000). Los filtros de cartucho normalmente utilizados como protección auxiliar para ED/EDR son de 20 a 25 μm , pero con frecuente sustitución del cartucho, debido a la gran carga de sólidos. Lo más usual es un filtro con medio granular, con o sin adición química. Considerando el agua superficial, que contiene muchos sólidos en suspensión, la alternativa es usar un pretratamiento con coagulación, floculación y sedimentación (AWWA, ASCE, 1997).

Considerando los procesos de membrana de OI y de NF, dependiendo del tipo del sistema, casi todos los diseños prevén pretratamiento con filtro de cartucho con clasificación nominal de 1 a 25 μm , mientras que los diseños de los procesos de filtración con UF y MF normalmente prevén pretratamientos con filtros en el rango de 100 a 500 μm (AWWA, ASCE, 1997).

Los procesos convencionales de OI y NF requieren también pretratamiento con adición de anti-incrustante y/o ácido y membrana de MF para controlar las incrustaciones y proteger los elementos de membrana, conforme se muestra en la Figura 5.27. Pero, cuando el agua de alimentación está muy sucia, hace falta un pretratamiento adicional o avanzado (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Varios tipos de pretratamientos son posibles para estos sistemas de membrana de OI y de NF, dependiendo de los mecanismos de ensuciamiento, como por ejemplo: la utilización de un bactericida para la desinfección de un ensuciamiento biológico, desde que no sea perjudicial para la membrana; la utilización del carbón activo si la materia ensuciadora es biodegradable; y las propias membranas de MF o de UF para eliminar algunos contaminantes de ensuciamiento. Los siguientes pretratamientos han sido usados aisladamente y/o en combinación con estos sistemas de membrana:

- a) Tratamiento completo, filtración directa y filtración por microfiltración o por ultrafiltración para rechazar sólidos en suspensión y materia coloidal;
- b) Filtros de cartucho con una clasificación nominal de 5 a 10 μm para reducir sólidos en suspensión;
- c) Utilización de cloro, ozono o radiación UV para limitar la actividad bacteriana y desinfectar el agua;
- d) Exclusión de oxígeno para evitar la oxidación del hierro, del manganeso y del sulfuro de hidrógeno;
- e) Aplicación de bisulfito de sodio para eliminar el cloro;
- f) Eliminación del ozono;
- g) Eliminación del hierro y del manganeso;
- h) Ajuste del pH del agua de alimentación dentro del rango de 4,0 a 7,5 para inhibir la formación de residuo (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La Tabla 5.21 presenta las suciedades más comunes y los pretratamientos para sistemas de membrana de osmosis inversa. Una consideración importante es que, mientras las membranas de OI y de NF pueden tolerar el sulfuro de hidrógeno en concentraciones relativamente altas sin deteriorarse, los sistemas de ED/EDR no pueden tolerar concentraciones mayores que el rango de 0,1 a 0,3 mg/L, debiendo ser eliminado en pretratamiento (AWWA, ASCE, 1997).

Los fabricantes de membrana especifican la concentración máxima de sólidos en suspensión y la turbidez máxima permitidas en el agua de alimentación, para cada membrana. Todos los sistemas de membrana requieren el control de estos sólidos en suspensión en la corriente de alimentación para disminuir la frecuencia de limpieza requerida y evitar el tapón en el sistema de membrana (AWWA, ASCE, 1997). Para controlar la turbidez del agua de alimentación, se utilizan el turbidímetro o un controlador con un dispositivo de interrupción para el caso donde los niveles de turbidez son excedidos (AWWA, 1990). Normalmente las normas restrictivas impuestas por los fabricantes de membranas requieren, como mucho, las etapas de coagulación y floculación como pretratamiento. En el caso que los niveles de turbidez sean muy elevados, se requiere, además de la coagulación y de la floculación, la sedimentación antes de la filtración final en lechos estratificados (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.21 – Suciedades comunes y sus pretratamientos en osmosis inversa (Judd y Jefferson, 2003).

Suciedad	Efecto en el proceso	Pretratamiento
Sólidos en suspensión	Decrece la permeabilidad, normalmente en la primera etapa	< 2 mg/L: Filtro de cartucho de 5µm; > 2 mg/L: Filtro de multimedio con capa profunda Microfiltración con flujo cruzado.
Materia coloidal, orgánica y inorgánica, SDI > 5	Decrece la permeabilidad, normalmente en la primera etapa	Ultrafiltración Filtración cubierta a seco Filtración con capa profunda de multimedio Coagulación y filtración en línea Ablandamiento
Residuos alcalinos: CaCO₃	Disminución en el rechazo de sal y leve disminución en la permeabilidad, normalmente en el final de la etapa	LSI<2: dosis de inhibición inicial; LSI>2: adición de ácido LSI=2: intercambio iónico o ablandamiento con cal sodada
Sílice activa	Disminución en el rechazo de sal y leve disminución en la permeabilidad, normalmente en el final de la etapa	Ablandamiento con cal sodada con MgO Dosis de álcali Calor
Dureza permanente	Disminución en el rechazo de sal y leve disminución en la permeabilidad, normalmente en el final de la etapa	Dosis de inhibidor de residuo, ablandamiento con intercambio iónico, ablandamiento con cal sodada.
Residuos de sulfato, por ejemplo: CaSO₄	Disminución en el rechazo de sal y leve disminución en la permeabilidad, normalmente en el final de la etapa	Inhibidores iniciales
Oxido de metal (hierro y manganeso)	Disminución en el rechazo de sal y leve disminución en la permeabilidad, normalmente en el final de la etapa	Aireación y filtración, flotación de aire disuelto (DAF), oxidación catalítica (filtración en arena verde), oxidación química y filtración
Cloro libre	Pierda permanente de rechazo debido a la degradación de la membrana ^a	Carbón activo, agente químico que reduce el cloro.
Orgánicos disueltos, por ejemplo: NOM, EPS, detergentes aniónicos	Disminución rápida en la permeabilidad	Adsorción (GAC), flotación
Materia biológica	Disminución en la permeabilidad	Cloruración/decloruración, UV (+ microfiltración).

^a Materiales no resistentes al cloruro.

Como formas distintas de pretratamientos, existen algunas estrategias que también permiten mejorar la calidad del agua de alimentación y que pueden ser utilizadas en sistemas de membranas, como por ejemplo: utilizar una pre-coagulación como pretratamiento de aguas de alimentación de sistemas de membrana para aumentar la eliminación de NOM, reduciendo la tendencia para formar trihalometanos, produciendo una torta más permeable y menos adherente al filtro (Judd y Hillis, 2001, citados por Judd

y Jefferson, 2003); reducir la concentración de aniones o cationes del producto iónico para evitar los focos de incrustación, como por ejemplo, añadiendo ácido para reducir las concentraciones de especies aniónicas, como los hidróxidos y los carbonatos, que pueden precipitar iones metálicos; añadir el hexametáfosfato para impedir la precipitación y consecuentemente la incrustación en la membrana (AWWARF, LdE y WRC, 1998); y añadir ácido para mantener el hierro y el manganeso disueltos en agua, que en presencia de oxígeno o de un alto pH pueden si precipitar (AWWA, ASCE, 1997).

5.12 – CONTROLES

5.12.1 – Control de residuos

Residuos son sales de baja solubilidad que pueden precipitarse sobre la membrana, debido a la concentración-polarización y al cambio de pH producido por el permeado de dióxido de carbono. Son considerados un problema en los procesos de filtración con membrana, pues ellos pueden reducir la permeabilidad y la permselectividad de la membrana (Judd y Jefferson, 2003).

Las membranas que requieren el control de residuo son las de OI, NF y ED/EDR. El diseño de los tres procesos debe prever el control de residuo de carbonato de calcio y de sulfato. Además de esto, los sistemas de OI y de NF también requieren el control de sílice (AWWA, ASCE, 1997). El carbonato de calcio presente en el agua de alimentación, cerca o lejos de su límite de saturación termodinámica, puede producir calcita en la superficie de la membrana, que es la forma de cristal más común del carbonato de calcio y es muy común en efluentes de lechería y farmacéuticos (Judd y Jefferson, 2003).

Para prevenir o controlar el residuo en la membrana, normalmente se hace la adición química (AWWA, 1990). Para controlar el residuo de carbonato de calcio (CaCO_3) y carbonato de magnesio (MgCO_3), por ejemplo, se utiliza un método que es la acidificación del agua de alimentación con ácido sulfúrico (66° Baumé, 93%) debido a su bajo costo y a sus características menos peligrosas. Para controlar el residuo de sales de sulfato soluble, se utiliza el ácido clorhídrico (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997). Se puede prevenir la precipitación de CaCO_3 y de MgCO_3 por intercambio iónico (ciclo de sodio), pero este método normalmente es más caro que el ajuste de pH con ácido (AWWA, 1990).

Para acidificar el agua de alimentación salobre, utilizando el método de ajuste de pH, se usan dos sensores de pH y dos controladores, uno en el agua de alimentación y el otro en la corriente de permeado. El controlador de pH está presente en la corriente del agua de alimentación para dar el pH deseado a esta corriente. Los sensores de flujo del agua de alimentación ponen en marcha los alimentadores químicos. En el caso de que ocurriera un fallo en el control del pH del agua de alimentación, el controlador de pH del agua producto percibirá el aumento del pH y protegerá la membrana haciendo una interrupción en la planta (AWWA, 1990).

Para evitar o disminuir la necesidad de acidificación, se puede añadir el hexametáfosfato (SHMP) o ácido poliacrílico anti-residuos, que proporciona un control de residuo para un valor de LSI o SDSI próximo de +2 para dosis menores que 5 mg/L (AWWA, ASCE, 1997).

5.12.2 – Control microbiano

El crecimiento microbiano puede sucia los sistemas de membrana o hasta degradar ciertos tipos de membrana de OI y NF de acetato de celulosa. Por esta razón se debe controlarlo.

Para controlar el crecimiento microbiano se utiliza la cloración como método de desinfección, utilizando las cloraminas para el control de bacterias, donde las membranas pueden tolerar las concentraciones de cloro combinado, pues la formación de sub-productos de desinfección puede impedir el uso del cloro libre (AWWA, ASCE, 1997). Se debe tener un grande control en la dosis de cloro, pues la mayoría de las membranas de OI y NF de acetato de celulosa toleran solamente mg/L de cloro libre, mientras que los varios tipos de membranas de NF y OI de poliamida (PA) no toleran el cloro u otros oxidantes fuertes. Si se utiliza el cloro en sistemas de membrana que no toleran el cloro, si debe hacer la dechloración antes del sistema de OI o de NF, adicionando el bisulfito de sodio o el dióxido de azufre. Se puede utilizar el carbón activo en grano (GAC) para la dechloración, pero no es muy recomendado porque la materia microbiana liberada por el GAC puede causar problemas en el sistema de membrana (AWWA, ASCE, 1997).

Sistemas de ED también utilizan la cloración y la dechloración porque la mayoría de las membranas no toleran el cloro. Algunas membranas de EDR pueden tolerar una exposición continua al cloro libre, con la concentración superior a 0,3 mg/L, y presentar una vida relativamente larga. Algunas membranas de MF y de UF pueden tolerar el cloro y otras no pueden. Algunos sistemas de membrana utilizan tratamientos de choque periódicos con bisulfito de sodio u otros compuestos que no contienen cloro para hacer el control biológico. Así, para trabajar con seguridad, hace falta contactar con los fabricantes de membranas para saber cuales son los niveles de tolerancia al cloro presentados por las membranas (AWWA, ASCE, 1997).

El control microbiano se hace también en las membranas que no están en servicio, almacenando las dichas membranas en soluciones de varias formulaciones para retardar el indeseado crecimiento microbiano (AWWA, ASCE, 1997).

5.13 – POSTRATAMIENTO

El postratamiento del producto de la corriente de flujo de la membrana normalmente se hace antes de la distribución del agua y proporciona desinfección, eliminación de gases disueltos, de compuestos volátiles y control de corrosión (AWWA, ASCE, 1997).

El postratamiento comprende varias unidades de operaciones distintas, secuenciadas de acuerdo con la calidad del agua y con la elección del diseñador. Normalmente, las primeras operaciones unitarias de postratamiento son: eliminación de sulfuros, recuperación de alcalinidad, aireación, desinfección y estabilización (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.13.1 – Postratamiento para desinfección

Normalmente la calidad microbiológica del agua permeada a través de sistemas de membrana OI, NF, UF y MF es excelente, pues estos sistemas consiguen eliminar la mayoría de los patógenos. Pero, cuando existen algunas imperfecciones en el sistema de

membranas, como por ejemplo: un goteo por el anillo, una contaminación en la tubería o contaminación antes o durante la operación del lado del permeado del módulo de la membrana, estas permiten el paso de algunos microbios al permeado. Así, surge la necesidad de la desinfección como postratamiento (AWWA, ASCE, 1997).

El diseño de la desinfección, como postratamiento para permeados de sistemas de membranas, es similar al de las plantas de tratamiento de agua convencional. En sistemas ED/EDR, donde el agua producida no atraviesa la membrana, normalmente se usa el cloro como postratamiento para desinfección (AWWA, ASCE, 1997).

5.13.2 – Postratamiento para control de corrosión

El postratamiento para control de corrosión consiste en un método específico que depende del sitio y de la calidad del agua producida por la membrana. Por ejemplo, membranas de UF y de MF normalmente no requieren el control de corrosión, pero las membranas de OI, ED/EDR y NF (en una menor extensión) requieren este control porque las corrientes producidas por estas membranas normalmente no contienen calcio y alcalinidad y presentan el pH ácido, volviéndose corrosivas (AWWA, ASCE, 1997).

El método de postratamiento para control de corrosión más común es la utilización de la desgasificación. Este proceso consiste de una torre comprimida con un ventilador, cuyo diseño considera un gas crítico o la presencia de VOC en el producto, además del grado de eliminación requerido. Si dos gases están presentes, como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, lo que determinará el diseño del desgasificador es la eliminación del sulfuro de hidrógeno (AWWA, ASCE, 1997).

Dependiendo de la calidad del agua producida y del sitio específico, las actividades descritas a continuación podrán formar parte de la operación de postratamiento para los controles de la corrosión, de acuerdo con AWWA, ASCE (1997):

- “Eliminación del dióxido de carbono en un desgasificador;
- Adición cáustica (con o sin adición previa de CO₂), bicarbonato de sodio, o carbonato de sodio para aumentar la alcalinidad debido al bicarbonato y el pH;
- Adición de un inhibidor químico de corrosión;
- Adición de cloruro de calcio para aumentar los niveles de calcio;
- Adición de cal para aumentar tanto los iones de calcio como la alcalinidad y el pH (pero esta manera puede causar turbidez inaceptable); y
- Una combinación de estos procesos”.

5.14 – LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Normalmente, los sistemas de membrana requieren limpieza periódica debido a alguna suciedad que puede estar presente en la fuente de agua (AWWA, ASCE, 1997; Ramalho, 1996).

Existe una distinción entre el retro-flujo y el ciclo de limpieza. En el retro-flujo, se limpia físicamente la membrana, fluyendo el agua producto en la dirección inversa a través de la membrana; mientras que en el ciclo de limpieza, se limpia la membrana con productos químicos por un período más extenso. Ambos los procesos de limpieza son empleados con

frecuencia y presentan muchas ventajas, pero también presentan algunas desventajas como: el consumo de energía; la pérdida del agua producto; el tiempo improductivo y el uso de químicos peligrosos (Judd y Jefferson, 2003).

Dependiendo del sistema de membrana y de la aplicación específica, el retrolavado se hace con agua sin cloro, con agua clorada o con algún gas, como, por ejemplo, el aire. El retrolavado puede durar desde 3 hasta 180 segundos (retrolavado de pequeña duración), o de 5 minutos a muchas horas (AWWA, ASCE, 1997). Normalmente, la frecuencia de retrolavado con aire frotante es de 20 en 20 minutos (Kawamura, 2000), donde se eliminan la suciedad de las membranas, haciendo con que el gas atraviese la membrana desde el lado del filtrado para el lado de la alimentación (AWWA, ASCE, 1997).

En sistemas de MF y de UF, si la rutina de retrolavado no es adecuada, la limpieza química suele tener un tiempo de duración más prolongado (AWWA, ASCE, 1997). Además de eso, la formación de la capa límite o estabilización de la torta por la materia orgánica presente en el agua puede disminuir la eficiencia del retrolavado, siendo necesario utilizar la limpieza química, utilizando compuestos de sustancias cáusticas y enzimas (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

El diseño de un sistema de limpieza debe prever la preparación y la recirculación de las soluciones químicas, a baja presión, a través de algunos o de todos los módulos de membrana, sirviendo también para transferir soluciones de almacenamiento de membrana, o transferir preservativos que se usan para prevenir el crecimiento microbiano, o para prevenir la congelación del sistema de membrana, que se queda parado por más de una semana. Se puede usar el sistema de limpieza, también, para realizar el postratamiento químico, buscando el mejoramiento del desarrollo de la membrana. En proceso de membrana de OI y NF, el sistema de limpieza puede guardar las soluciones de limpieza y de almacenamiento de membranas que van a utilizar (AWWA, ASCE, 1997).

Los componentes básicos de sistemas de limpieza son: tanques con mezcladores; bomba para circular la solución a través del sistema de membrana; filtro de cartucho para prevenir la obstrucción del módulo, reteniendo algún sólido suspendido presente en la solución de limpieza; tuberías; válvulas; instrumentación y control del nivel del tanque, de la temperatura y del pH; calentador de inmersión (cuando sea necesario) para aumentar la temperatura de la solución y mejorar la eficiencia de la limpieza; y dispositivo de refrigeración de la solución de limpieza (cuando sea necesario), como por ejemplo: cambiador de calor externo o una bobina refrigerante dentro del tanque. Algunos sistemas de membrana presentan sistemas de limpieza química iniciados manualmente y controlados automáticamente (AWWA, ASCE, 1997).

Un diseño típico permite que un tren con muchas etapas haga limpieza para cada etapa separadamente, minimizando la necesidad de bombeo y el volumen del tanque de limpieza, y normalmente permite que se haga la limpieza de las membranas en sus propios sitios, o sea, sin quitarlas de los reactores de presión (AWWA, ASCE, 1997).

Antes de la limpieza de las membranas, se debe filtrar y ajustar el pH de la solución de limpieza. La filtración sirve para sacar cualquier sólido suspendido y el ajuste del pH sirve para adecuarla al tipo de membrana que está siendo utilizada, como por ejemplo, mantener el pH de 6 a 8 para membrana de acetato de celulosa y de 3 a 12 para poliamida y

polisulfona (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Después de este procedimiento, se puede limpiar las membranas siguiendo los siguientes pasos (Ramalho, 1996; AWWARF, LdE y WRC, 1998):

1. Lavar las membranas durante 10 a 20 minutos con agua de alimentación con una velocidad de dos a tres veces la normal para que la acción turbulenta del fluido afloje la suciedad y la desplace (Ramalho, 1996; AWWARF, LdE y WRC, 1998);
2. Recircular el producto de limpieza durante una o varias horas, manteniendo la presión diferencial en torno de 413,69 MPa y la temperatura en torno de 30°C a 40°C;
3. Dejar las membranas de remojo durante una hora o durante toda la noche;
4. Mantener la recirculación durante 20 a 30 minutos; y
5. Finalmente lavar con el permeado durante 10 a 20 minutos.

Para lavar membranas que están incrustadas con carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio, normalmente se emplean agua destilada durante períodos de tiempo muy largos. Para ahorrar tiempo, lo que se puede hacer es circular vigorosamente una solución templada del 1-2% de ácido cítrico, con el objetivo de disolver los iones metálicos. Para eliminar los cultivos microbiológicos de efluentes de procesos biológicos, se puede emplear los detergentes enzimáticos (Ramalho, 1996).

Lo que se debe observar, para establecer la frecuencia de limpieza ideal para un sistema de membrana, es la disminución del caudal, la disminución de rechazo mineral, el aumento de la presión diferencial del módulo y la velocidad de crecimiento del biofilm. Así, para evitar la gran acumulación de biofilm y para maximizar el rendimiento del sistema y la vida de los módulos de membrana, es preferible realizar la limpieza con más frecuencia (AWWARF, LdE y WRC, 1998). Según Metcalf y Eddy (2003), para restaurar el flujo del sistema de membranas, hace falta una limpieza química regular de las membranas por lo menos una vez al mes.

5.15 – VIDA DE LA MEMBRANA

Las membranas se fabrican para que tengan una vida normal de tres a cinco años. En realidad, esta vida es mayor que este tiempo previsto. Incluso, hay instalaciones donde las membranas de acetato de celulosa (AC) están trabajando hace más de diez años. Pero, si los sistemas de pretratamiento no están diseñados adecuadamente o no se cuidan de las membranas, el reemplazo puede ser inevitable en menos de un año (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Con el tiempo, el rechazo de solutos y la productividad de la membrana se reducen debido a la compactación, biodegradación de la superficie de la membrana o reacciones químicas. Algunas membranas como las de PFC son muy resistentes a la degradación bacteriológica y no sufren fácilmente con la hidrólisis, presentando, en la mayoría de las veces, una garantía de cinco años. Las membranas de acetato de celulosa (AC) y derivados de AC son biodegradables, necesitan de un control de los microorganismos utilizando cloro como pretratamiento, están sujetas a reacciones de hidrólisis y tienen garantía de más de tres años. Las membranas de PFC y PA, por otro lado, no toleran los oxidantes como el cloro, pero son resistentes a la biodegradación (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La vida útil de la membrana también depende mucho de factores externos como la temperatura, que aumenta la tasa de hidrólisis de la membrana de acetato de celulosa; el pretratamiento; el pH del agua de alimentación, que debe ser controlado para estar en el rango desde 5,0 hasta 6,2 para las membranas de acetato de celulosa; el tipo de los químicos de limpieza y la frecuencia de la limpieza (AWWA, ASCE, 1997).

5.16 – DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE TRATAMIENTO POR MEMBRANA

En los procesos de tratamiento con membrana, el diseñador debe considerar el método aceptable más barato para la eliminación de residuos generados en los tratamientos y en los pretratamientos (AWWA, ASCE, 1997). Para esto, el diseñador puede estimar la calidad y la cantidad de la corriente de residuo concentrado por los procesos de membrana, usando el cálculo del rechazo y la recuperación simplificada (Metcalf & Eddy, 2003).

La eliminación de los residuos generados en el proceso de tratamiento por membrana representa un grande problema, principalmente para grandes cantidades, pues mientras las pequeñas corrientes residuales pueden desecharse, mezcladas con otros flujos residuales, este procedimiento no se recomienda para grandes corrientes. Por otro lado, las membranas de NF y de OI producen concentrados con metales pesados, dureza, orgánicos de alto peso molecular, microorganismos, muchas veces el gas sulfuro de hidrógeno y el pH normalmente más alto, debido a la concentración de alcalinidad. Este pH alto hace con que aumente la probabilidad de precipitación de metal en el contenedor del material desechado (Metcalf & Eddy, 2003).

Por esta razón, tanto en los Estados Unidos como en otras partes del mundo, la mayoría de medios de desalinización a gran escala se sitúan a lo largo de las regiones costeras. Cuando ellas se localizan en el interior, son necesarias las canalizaciones hasta estas regiones. Cuando no existe esta u otra alternativa disponible, se puede usar la evaporación controlada, que presenta alto costo de operación, de mantenimiento y del agua producto (Metcalf & Eddy, 2003).

Existen reglamentaciones de descarga locales para la eliminación del flujo residual (concentrado) de los procesos de membrana y estas reglamentaciones varían mucho de una localización geográfica a otra. Los sistemas de UF y de MF no concentran sales, entonces, las alternativas de eliminación para estos sistemas son más fáciles que para los sistemas de OI, NF y ED/EDR (AWWA, ASCE, 1997).

El sistema de MF produce, como concentrado, lo que ha sido eliminado del agua, que son los microorganismos, los sólidos, el cloro, coagulantes y el PAC. La disposición final del concentrado puede variar con la localización y puede consistir en: descargar a una corriente superficial, o a una planta de saneamiento o a una lagunaje o estanque; aplicar en terreno y reciclar a la fuente acuática (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para los sistemas de UF, las principales opciones para el tratamiento del concentrado o para la descarga son: descargar a una línea de rechazos; retornar el concentrado a la fuente de agua; lagunaje; hacer la filtración física; pretratar usando coagulación, floculación y filtración y hacer el tratamiento completo para lodos (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Para sistemas de membrana de NF, OI y ED/EDR, las principales opciones de eliminación del concentrado son: la descarga a el agua superficial; el sistema de colecta de agua residual; la aplicación en tierra, como por ejemplo: la irrigación después de mezclar con otras aguas; la evaporación en charco; los evaporadores y la planta de tratamiento del efluente del agua residual (AWWA, ASCE, 1997).

Las propias membranas y los materiales de limpieza o soluciones de almacenamiento consumidos se neutralizan el pH y se disponen en un sistema sanitario alcantarillado. Después se hace la transferencia de la solución neutralizada a un sitio de eliminación (AWWA, ASCE, 1997).

5.17 - COSTE

Los elementos que más influyen en los costos de los sistemas de membrana son la montaje, el consumo de energía, la suciedad, el pre-tratamiento, el retro-flujo y la limpieza (Judd y Jefferson, 2003).

El costo de la operación también sufre influencia del precio de las membranas, pues las membranas de UF y de MF derivadas del titanio y/o del circonio normalmente valen más de \$1.000 por m², mientras que se puede obtener las membranas cerámicas por menos de \$1.000 por m² para pedidos de grande volumen (Judd y Jefferson, 2003).

Comparándose los costes y la calidad de agua de una planta con tecnología de membranas de UF y una planta de tratamiento convencional, los procesos de UF están cada día más en auge, pues, debido a los nuevos desarrollos, se puede utilizar esta tecnología, tanto en plantas medias (1.200 m³/día), como en plantas grandes (55.000 m³/día) (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Desde 1990, el costo del sistema de filtración con membrana de microfiltración viene disminuyendo, presentando un costo de \$65/m³.d hasta el final del siglo veinte. Con el desarrollo del proceso de microfiltración sumergido (Zee Weed de Zenon y CMF-S por US Filter) se puede diseñar una planta con capacidad de 2,2 a 4,4 m³/s (Kawamura, 2000).

Comparándose los costos operacionales de las tecnologías de OI y de ED para la desmineralización del agua, la OI presenta los menores costos, principalmente debido a la producción constante, pues la OI es un proceso continuo y existen más fabricantes de membranas y de unidades de proceso de OI que de ED (Kawamura, 2000).

La Tabla 5.22 muestra los costes estimados de una planta con un sistema de tratamiento convencional de NF de baja presión (7 kg/cm²) con 85% de recuperación, sin considerar los costes para la descarga del concentrado. La estimativa de los costes de esta planta se ha hecho en función de la capacidad, de la calidad del agua de alimentación (cantidad de sólidos totales disueltos) y de la presión de trabajo. Todos los costes indirectos se calcularon considerando un porcentaje fijo del coste directo y el pretratamiento consideró la microfiltración y la adición de ácido y de anti-incrustante. Se han considerado una membrana de PFC con un costo de \$1.000 para un diámetro de 200 mm, con una vida de cinco años. Para operación, se han estimado \$0,075/kWh y \$10/h. Y para la amortización, se han considerado una tasa de interés de 10% y un periodo de 20 años (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 5.22 – Proceso a baja presión (referencia), STD = 400 mg/L, capacidad de Planta (mgd), recuperación al 85 por 100 (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

	1,00	5,00	10,00	20,00	40,00
A. Costes directos de construcción (1.000 \$)					
1. Costo del equipo de proceso	622,00	2.312,00	4.227,00	7.449,00	13.941,00
2. Construcción (obra civil)	178,00	891,00	1.783,00	3.566,00	7.132,00
3. Suministro agua alimentación. equipo auxiliar	182,00	316,00	527,00	912,00	1.677,00
Subtotal coste directo	982,00	3.519,00	6.537,00	11.927,00	22.750,00
B. Costes indirectos de capital (\$/año)					
4. Supervisión de construcción	216,04	774,18	1.438,14	2.623,94	5.005,00
5. Costes de la propiedad	78,56	281,52	522,96	954,16	1.820,00
6. Contingencia (imprevistos)	98,20	351,90	653,70	1.192,70	2.275,000
Subtotal costes indirectos	392,80	1.407,60	2.614,80	4.770,80	9.100,00
Coste total de construcción	1.443,54	5.172,93	9.609,39	17.532,69	33.442,50
Coste unitario de capital (\$/gpd)	1,44	1,03	0,96	0,88	0,84
C. Coste anual de operación (\$/año)					
7. Electricidad	53,28	265,20	530,50	1.060,10	2.117,70
8. Vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9. Trabajo (mano de obra)	281,00	312,00	343,40	374,60	437,00
10. Trabajo (supervisión)	112,40	124,80	137,36	370,50	174,80
11. Reemplazo membranas	18,50	92,60	185,00	370,50	741,10
12. Productos químicos	23,50	126,80	254,30	508,50	1.013,80
13. Otros materiales y seguros	21,65	77,59	144,14	262,99	501,64
Costo anual O y M	510,33	998,99	1.594,70	2.947,19	4.986,04
Coste de amortización	147,02	526,86	978,72	1.785,70	3.406,12
Coste anual total	657,36	1.525,86	2.573,42	4.732,89	8.392,16
14. Producción anual (kgal)	310.250	1.551.250	3.102.500	6.205.000	12.410.000
15. Coste O y M (\$ kgal)	1,64	0,64	0,51	0,47	0,40
16. Coste total del agua (\$/kgal)	2,12	0,98	0,83	0,76	0,68

Se puede observar que los costos decrecen cuando la capacidad de la planta de tratamiento de agua aumenta. Por ejemplo, una planta de 190 L/h presenta un costo de 0,56 \$/m³, mientras que una planta de 950 L/h presenta un costo de 0,26 \$/m³ y una de 7600 L/h presenta un costo de 0,18 \$/m³ (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Instalaciones de NF, en la región de Florida, utilizaron un proceso con 3 etapas, para obtener 90% de recuperación, una presión de trabajo entre 620 y 825 kPa y una bomba de alimentación antes de la última etapa. Los costes de inversión para las instalaciones fueron menores de 2,38 \$ por m³/día y los costes de operación y mantenimiento fueron aproximadamente 0,10 \$/m³. Cuando el agua de alimentación presenta valores de STD menores que 1000 ppm, los costos de producción de agua potable para suministro disminuyen (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La razón de si instalar un proceso de membrana de NF en la región de Florida es que la NF es muy eficiente para tratar agua con materia orgánica natural y con alta dureza, presentes en el agua de esta región. Así, se han planificado instalaciones de nanofiltración para esta

región con aproximadamente 450.000 m³/día (Conlon et al., 1989; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

5.18 – ANTECEDENTES

Los disruptores endocrinos (DEs) en el ambiente acuático han exaltado la preocupación pública, debido a que ellos pueden causar efectos adversos a la salud, como vienen afectando los sistemas reproductivos y endocrinos de los roedores en laboratorio y debido a evidencias de poder encontrar respuestas similares en la fauna y en humanos, debido a la alimentación y el agua potable con la presencia de estos contaminantes (Tim, Z., 1997, citado por Hu et al., 2007).

Los métodos de tratamiento utilizados para eliminar los DEs, como los tensioactivos, de las aguas residuales son: la precipitación, la adsorción, la oxidación química y electroquímica, la degradación biológica y la tecnología de membrana (Adak y Bandyopadhyay, 2005; Purkait y DasGupta, 2004; citados por Kaya et al., 2006). El fraccionamiento de la espuma, la precipitación química y la adsorción no son eficientes cuando la concentración del contaminante es muy alta. A pesar de que el tratamiento biológico es una alternativa económica de tratamiento, la grande producción de lodos es un grande inconveniente de este proceso. Los métodos de oxidación química y electroquímica se muestran eficientes en la biodegradabilidad de los tensioactivos refractarios, pero estos procesos presentan un alto costo operacional (Lin et al., 1999; citados por Kaya et al., 2006). Así, los procesos de membrana han demostrado ser una importante tecnología en la ciencia de la separación y de la purificación, principalmente delante de los reglamentos ambientales lanzados en los últimos años (Aydiner et al., 2005; citados por Kaya et al., 2006). Pero, los estudios sobre la evolución de estas tecnologías, con respecto a la eliminación de las hormonas, aun son muy limitadas (Nghiem et al., 2004).

Como ejemplo de estudios sobre la eliminación de los DEs, Kim et al. (2007) investigaron la eliminación de varios disruptores endocrinos, entre ellos la estrona (que fue dominante en efluentes (concentración: 2,2 – 36 ng/L) y muestras de agua superficial (concentración: 1,7 – 5,0 ng/L)), durante el proceso de tratamiento del agua superficial, del agua potable y también del agua residual, en el Corea del Sur, tanto en escala piloto como en escala real. Ellos encontraron que los métodos de tratamiento convencional del agua potable fueron relativamente ineficientes para la eliminación de los contaminantes viendo que los bioreactores de membrana (MBR) mostraron una limitada capacidad de eliminación de estos compuestos, en los procesos de tratamiento de agua residual, pero fueron eficientes para eliminar hormonas. Cuando utilizaron los procesos de filtración con la osmosis inversa (OI) y con la nanofiltración (NF), con membranas enrolladas en espiral (RE4040-FL para la OI y NE4040-90-RF para la NF, producidas por *Saehan Industries Inc.*, Corea), la eliminación superó los 95% para todos los contaminantes analizados y la membrana de OI no presentó mayor porcentaje de eliminación, en comparación con la membrana de NF. Ambas resultaron eficientes, con una tasa de eliminación mayor del 95% para todos los analitos detectados. Esto es importante en términos de costo de operación en plantas de tratamiento de agua residual. Consecuentemente, el rechazo tratado por filtración con membrana, usando OI o NF, es adecuada para la eliminación efectiva de una variedad de micro-contaminantes, como los fármacos y las hormonas. De acuerdo con ellos, últimamente, la multi-barrera usando MBR seguido por OI o NF puede evidenciar la mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes.

Comerton et al. (2007) estudiando la eliminación de 22 disruptores endocrinos (DEs) (entre ellos la estrona) y compuestos farmacéuticos por membrana de ultrafiltración (UF), de nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI), encontraron que la adsorción es uno de los principales mecanismos que contribuyen para la eliminación de los compuestos por la membrana de filtración. Además de este mecanismo, actúan la exclusión por tamaño de la partícula y la repulsión de carga. Para eso, ellos utilizaron dos aguas naturales (Lago Ontario y efluente de un bioreactor de membrana (MBR)) y un agua de laboratorio, sabiendo que la eliminación de DEs y compuestos farmacéuticos por membranas puede variar significativamente y es influenciada por las propiedades físico-químicas de los compuestos, por las propiedades de la membrana y por las características del agua de alimentación. Ellos observaron que la eliminación inicial, debido a la adsorción, llega al equilibrio y se estabiliza. A partir de este punto, otros mecanismos, como la exclusión por tamaño y la repulsión de carga, contribuyen para la eliminación de los compuestos por la membrana. Comerton et al. (2007) aun pudieron observar que se puede esperar que la adsorción de los compuestos aumente con la disminución de su solubilidad en agua y con el aumento de su hidrofobicidad.

Yoon et al. (2006), citados por Comerton et al. (2007), investigando la eliminación de 52 DEs y compuestos farmacéuticos por membranas de UF y de NF, antes de llegar al equilibrio, observaron que la eliminación fue muy mayor para los compuestos hidrofóbicos. Nghiem et al. (2005) y Van der Bruggen et al. (1999), también citados por Comerton et al. (2007), concluyeron que la polaridad molecular también puede influenciar significativamente la adsorción de los compuestos a la membrana, pues el dipolo de los compuestos polares pueden ser dirigidos hacia la superficie de la membrana con carga opuesta, permitiendo que el compuesto entre más fácilmente en la estructura de la membrana.

Hu et al. (2007) evaluaron el destino y el transporte de la estrona durante el proceso de nanofiltración con filtración en flujo cruzado, en escala de laboratorio, con el objetivo de entender mejor el mecanismo de eliminación de la estrona en la complicada matriz, que es el agua real, por proceso de separación por membrana. Los resultados experimentales indicaron que la retención de la estrona por membranas de nanofiltración en solución electrolítica disminuyó continuamente durante las primeras 10 horas y después se estabilizó y que la retención de la estrona presentó una clara dependencia del pH.

Kaya et al. (2006) utilizaron algunas membranas de nanofiltración (NF PES10, N 30F y XN45) para observar la eficiencia de la eliminación de algunos compuestos, entre ellos el nonilfenol etoxilado (NPE), como surfactante no iónico. Ellos concluyeron que la membrana XN45 presentó las mejores propiedades para eliminar el NPE, presentando 93% de eficiencia en el final del proceso de 240 minutos. Ellos observaron, también, que las superficies neutras y negativas adsorben los tensioactivos no iónicos, dependiendo especialmente del peso molecular de corte y del ángulo de contacto de la membrana y pudieron utilizar el comportamiento del flujo para explicar el mecanismo de adsorción. Ellos afirmaron, por fin, que los tensioactivos no iónicos se adhieren a las superficies de las membranas más por medio de interacciones hidrofílicas que por hidrofóbicas.

Fernández et al. (2005) investigaron la separación de soluciones con tensioactivos, utilizando la membrana cerámica de ultrafiltración (UF), y encontraron que existe una interacción entre el surfactante y la superficie de la membrana, de acuerdo con dos

mecanismos distintos, dependiendo de su naturaleza iónica o no iónica. Para el tensioactivo Tergitol NP-9, la probable interacción entre la cadena hidrofóbica de las moléculas y los sitios no polares de la membrana, conduce a la hidrofiliación de la superficie de la membrana y de los poros, resultando un mayor flujo permeado de tensioactivos no iónicos que de los aniónicos. Estas interacciones son responsables por las altas retenciones obtenidas para las menores concentraciones de los tensioactivos. Cuando la solución posee alta concentración de tensioactivos, la concentración de polarización también ejerce un papel importante en la variación del flujo permeado y en la retención del tensioactivo.

Nghiem et al. (2004) investigaron el proceso de separación de dos hormonas estrogénicas, estrona y estradiol, utilizando ocho membranas de NF y de OI. Los resultados indicaron que los dos disruptores endocrinos estudiados presentaron procesos de separación similares por filtración por membrana y que la presencia de materia orgánica, en la solución, puede mejorar la retención de los estrógenos, debido a la interacción de estas sustancias con las hormonas. Estos resultados sugieren que las interacciones físico-químicas dentro de la membrana puede desempeñar un papel muy importante y que no existe un efecto de la velocidad, en el flujo cruzado, en la retención de las hormonas, mientras que un aumento en la presión de operación resulta en una disminución de la retención de estos DEs.

Schäfer et al. (2003) investigaron la capacidad que varias membranas de NF y de OI tienen de retener la estrona, en función de las condiciones de la solución. Ellos encontraron que la exclusión por tamaño y los efectos de la adsorción son los responsables por el mantenimiento de la alta retención de la estrona por las varias membranas y en varias condiciones de la solución. Los efectos de la adsorción apuntan ser muy importante para la retención por las membranas de NF, que presentan relativamente baja retención de iones. Estos efectos de la adsorción pueden ser dirigidos por la ligación de hidrógeno entre la estrona y las membranas. La repulsión electrostática parece reducir la adsorción y la retención de la estrona por las membranas.

Agenson et al. (2003) estudiaron la retención de una gran variedad de químicos orgánicos, disruptores endocrinos y aditivos plásticos, entre ellos los trihalometanos, los compuestos organoclorados, los hidrocarburos de petróleo, los alquifenoles, los ésteres de ácido fosfórico, los ésteres de ftalato ácido y otros contaminantes prioritarios de bajo peso molecular de los residuos de plástico encontrados en lixiviados y recursos de agua. Ellos investigaron el desarrollo de muchos tipos de membranas de NF y de OI, operadas a baja presión, y concluyeron que: mayores presiones resultaron en el aumento del volumen del flujo, pero la retención aumentó hasta un valor límite llamado de coeficiente de reflexión; la retención dependió del tamaño del soluto y de la ramificación de los grupos funcionales; el tamaño molecular de los solutos fue el parámetro más adecuado para describir la retención por tamiz y los análisis de regresión indicaron que los solutos con mayores anchuras, mayores longitudes y mayores coeficientes de partición logaritmo octonol del agua presentaron mayores retenciones para todas las membranas utilizadas.

Nghiem et al. (2002) investigaron la retención y el comportamiento de adsorción de la estrona por dos membranas de osmosis inversa (TFC-S y X-20) utilizando un sistema de filtración con célula de agitación sin salida. Ellos concluyeron que: el pH influyó la adsorción de la estrona por las membranas TFC-S, probablemente debido a las ligaciones

de hidrógeno, y no influyó la adsorción por la membrana X-20; las interacciones químicas entre la estrona y la membrana TFC-S controlan la tasa de traslado de masa del soluto a través de la membrana y la retención es muy baja cuando la membrana está saturada.

Wintgens et al. (2002) estudiaron los bioreactores de membrana y once diferentes membranas de nanofiltración, como tecnologías para eliminar disruptores endocrinos, como el nonilfenol (NP) y el bisfenol A (BPA). Ellos observaron que las retenciones del NP y del BPA oscilaron en el rango entre 70% y 100% y que el ángulo de contacto es un indicador de la hidrofobicidad de la membrana. Mientras la permeabilidad y la retención del nonilfenol dependen del ángulo de contacto, no se ha observado esta dependencia en respecto a la retención del bisfenol A. Ellos pudieron concluir que la eliminación de los DEs por los bioreactores de membrana, con micro o con ultrafiltración, fue debido a la adsorción de los DEs a las partículas, que son totalmente retenidas en el sistema; y que este tipo de proceso podría se limitar a compuestos hidrofílicos, mientras que los compuestos polares podrían experimentar menores tasas de eliminación, debido al corto tiempo de retención hidráulica (típico de los sistemas de bioreactores de membrana). La nanofiltración puede eliminar los disruptores endocrinos físicamente, por exclusión de tamaño.

Estos trabajos mencionados vienen a acrecentar datos sobre la eficiencia de la membrana de nanofiltración, como barrera a los disruptores endocrinos, que, de acuerdo con Meylan et al. (2007), esta membrana de NF ya es una opción de tratamiento muy interesante como sustituta a la desinfección química, en una perspectiva higiénica, ya que ella ofrece una barrera perfecta a los microorganismos.

6.0 – CARBÓN ACTIVO

6.1 - INTRODUCCIÓN

Antes de abordar el tema carbón activo, es necesaria una breve explicación sobre la adsorción. La adsorción es la propiedad que ciertos materiales poseen de fijar, en su superficie, moléculas orgánicas extraídas de la fase líquida o gaseosa en la que se encuentran sumergidas. En otras palabras, es una transferencia de masa de la fase líquida o gaseosa hacia la superficie sólida en la que el compuesto tiende a unirse con una energía de ligazón. La capacidad de adsorción de un adsorbente frente a un compuesto determinado depende: de la superficie del material; de la concentración de la sustancia en solución; de las características hidrodinámicas del intercambio (de la velocidad relativa de las dos fases y, en especial, del tiempo de contacto de las fases sólida y líquida); y de la energía de ligazón, es decir, de la afinidad de la superficie por la sustancia considerada, y, por tanto, de la naturaleza de los productos que han de adsorberse. Normalmente, esta afinidad es, a su vez, función del pH, donde, en la mayoría de los casos, un pH ácido facilita la adsorción sobre el carbón activo (Degrémont, 1979).

“Los mecanismos de ligazón son muy complejos y todavía no se han determinado con precisión, puesto que las fuerzas que intervienen se derivan de fenómenos puramente físicos (atracción tipo Van der Waals) a los que se unen ligazones propiamente químicas (de ahí la importancia de los grupos químicos presentes en la superficie del adsorbente)” (Degrémont, 1979).

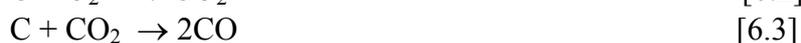
El carbón activo es un material adsorbente que presenta una superficie donde los iones o las moléculas en la fase líquida o gaseosa se pueden concentrar. El carbón activo tiene una estructura aleatoria, que es altamente porosa, con los tamaños de los poros oscilando desde visibles grietas hasta dimensiones moleculares. El área superficial dentro de la estructura porosa del carbón proporciona la capacidad para adsorber las materias orgánicas disueltas como la materia orgánica natural (NOM), subproductos de desinfección (DBPs), o compuestos que dan sabor y olor (AWWA, ASCE, 1997).

La experiencia demuestra que los carbones activos son adsorbentes de amplio espectro: la mayoría de las moléculas orgánicas se fijan en su superficie, siendo las moléculas más cortas (especialmente las que contienen menos de tres átomos de carbono: alcoholes simples, ácidos orgánicos) y las menos polares las que peor se fijan. Por el contrario, se fijan bien las moléculas más pesadas, los compuestos aromáticos, los hidrocarburos sustituidos (Degrémont, 1979). Para Metcalf & Eddy (2003) los carbones activos también parecen tener una baja afinidad de adsorción por especies orgánicas polares con bajo peso molecular.

“La superficie específica es una de las características determinantes de la calidad de un adsorbente. Ahora bien se sabe que, mediante el empleo de técnicas apropiadas (activación química o térmica), y por un costo razonable, pueden conferirse a diversos substratos carbonados superficies específicas muy elevadas (700 a 1500 m²/g), lo que explica que los carbones activos sigan siendo los adsorbentes que más se utilizan en el tratamiento de aguas. Para la preparación de los carbones activos de uso frecuente, se emplea principalmente antracita, carbones grasos o bituminosos, coque de petróleo, turba, madera y coco” (Degrémont, 1979). En Brasil, predominantemente se emplean la madera, el

carbón bituminoso y sub-bituminoso, la cáscara de coco (Di Bernardo y Dantas, 2005) y, en menor extensión, el oso. La pirólisis desde 300°C hasta 1.000°C convierte estos materiales en carbón activo, haciendo que el material resultante quede con una gran área superficial y, consecuentemente, con un gran número de sitios de adsorción (AWWA, ASCE, 1997).

La activación térmica es el proceso más común para la preparación de los carbones activos usados en el tratamiento del agua. Antes de la activación, el material bruto es carbonizado hasta la obtención del coque con que el vapor reacciona aumentando el volumen del poro (Masschelein, 1992). La carbonización tiene la finalidad de eliminar material volátil de la materia bruta y crear una estructura porosa. El resultado de esta etapa depende, principalmente, de la temperatura, del tiempo de carbonización, de la tasa de calentamiento, de la temperatura final de calentamiento y del flujo de gas inerte (Di Bernardo y Dantas, 2005). A continuación está el resultado de una combustión parcial liberando productos gaseosos de reacción (Masschelein, 1992):



El carbón carbonizado posee una estructura porosa poco desarrollada. Por esta razón, hay la necesidad de su activación. Esta etapa puede ser: física, química o asistida por plasma. En la activación física, se usan gases oxidantes como el vapor, el gas carbónico o el oxígeno a temperaturas mayores que aquellas empleadas en la carbonización; en la activación química, la materia bruta es previamente impregnada de cloruro de cinc, hidróxido de potasio o ácido fosfórico antes de la carbonización; en la activación asistida por plasma en frío, la materia bruta se trata con plasma frío de carácter oxidante antes de la carbonización (Di Bernardo y Dantas, 2005).

En el proceso de activación, el agente oxidante reacciona con el carbono formando dióxido de carbono. El dióxido de carbono se difunde a través de los granos de carbón, abriendo los poros obtenidos en la etapa de la carbonización y formando nuevos poros. La oxidación del carbono es un proceso heterogéneo complejo, involucrando el transporte de reactivos hasta la superficie de los granos, su difusión en el interior de los poros, la adsorción química en la superficie de los poros, la reacción con el carbono, la desorción de los productos de la reacción y la difusión de estos productos en la superficie de los granos (Di Bernardo y Dantas, 2005).

Según Masschelein (1992), en el proceso de activación a vapor, la reacción ocurre entre 900 y 1100°C. El control de la activación requiere ajuste de temperatura, haciendo posible la difusión del vapor hacia dentro de la masa. La estructura del poro puede variar de acuerdo con la cantidad de vapor y con la temperatura necesaria para producir el carbón con una porosidad dada.

En el proceso de activación química, se utilizan productos que deshidratan, como el $ZnCl_2$ o H_3PO_4 , para sacar el agua de los carbohidratos del material original. La carbonización ocurre cerca de 400°C hasta 500°C y la activación ocurre en ausencia de aire desde 500°C hasta 700°C (Masschelein, 1992).

Según AWWA (1990), dos de las características más importantes de un carbón activo son la distribución del tamaño de los poros y el área superficial. Los fabricantes proporcionan datos que normalmente incluyen el área superficial BET, que es la superficie interna de un carbón activo y se expresa en m^2/g . Esta superficie puede ser determinada de acuerdo con la teoría de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller, de donde viene la denominación BET, haciendo medidas de las características de saturación del carbón con un único compuesto, como el nitrógeno bajo presión. Con todo, no existe garantía de que la superficie interna total esté disponible para la adsorción de compuestos orgánicos en el agua.

Los carbones activos usados en los tratamientos de agua presentan una superficie interna entre 500 y 1500 m^2/g . De acuerdo con Masschelein (1992), la eficiencia de un adsorbente no está necesariamente directamente relacionada a la superficie interna, pero los buenos carbones en grano deben alcanzar cerca de 1000 m^2/g . La AWWA, ASCE (1997) reporta que los carbones usados para adsorción en aplicaciones para el agua potable presentan un área superficial mínima de 650 m^2/g , con el área superficial típica en el orden de 1000 m^2/g .

Choi et al. (2005) mostró que el volumen del poro es más importante para la capacidad de adsorción que el área específica. Para Masschelein (1992), la estructura del poro parece ser el parámetro más importante para la adsorción que la superficie interna total. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros pueden ser clasificados en función del diámetro como:

Macroporos	$d > 50,0 \text{ nm}$
Mesoporos	$2,0 \text{ nm} \leq d \leq 50,0 \text{ nm}$
Microporos secundarios	$0,8 \text{ nm} \leq d \leq 2,0 \text{ nm}$
Microporos primarios	$d < 0,8 \text{ nm}$

Se distinguen dos tipos diferentes de estructura de poro de interés (Figura 6.1): el tipo cilíndrico (por ejemplo, los carbones activos obtenidos de las cáscaras de coco) y el tipo cónico (carbones minerales). El tipo cónico es más eficiente para adsorciones simultáneas de grandes y pequeñas moléculas, mientras el tipo cilíndrico es frecuentemente ineficiente cuando ocurren obstrucciones en la entrada con moléculas grandes o partículas coloidales, considerando el mismo volumen de poro para ambas las estructuras (Masschelein, 1992).

“El carbón activo está disponible en dos formas diferentes: en polvo y granular. Las propiedades de adsorción del GAC (carbón activo en grano) y del PAC (carbón activo en polvo) son fundamentalmente las mismas, porque ellas dependen de los tamaños de los poros, del área superficial interna de los poros y de las propiedades superficiales independientes del tamaño de las partículas. Cada marca de PAC o GAC, comercialmente disponible, posee propiedades de fabricación más convenientes para aplicaciones particulares. Al lado de la capacidad de adsorción y de la selectividad en la eliminación, estas propiedades incluyen la capacidad de aguantar una reactivación térmica y de resistir a las pérdidas por fricción durante el transporte y manipulación” (AWWA, ASCE, 1997).

En Europa y Estados Unidos, el carbón usado en polvo se dosifica en seco para el carbón seco o bombas medidoras para verter el carbón en forma de lodo. En plantas de

tratamiento convencional, el PAC es usualmente añadido a la entrada de la planta o en el afluente del filtro, o en ambos (AWWA, ASCE, 1997).

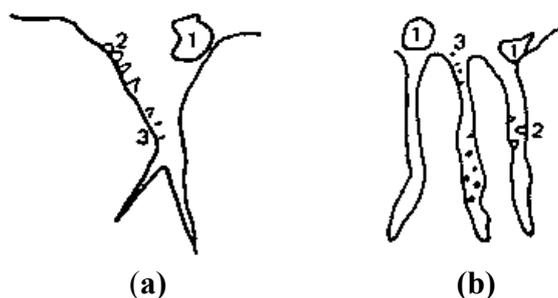


Figura 6.1 – Estructura del poro (esquemática). a) Tipo cónica; b) Tipo cilíndrica; 1 – Molécula coloidal o polimérica; 2 – Moléculas grandes adsorbidas (por ejemplo: detergentes, colorantes, compuestos húmicos); 3 – Moléculas pequeñas adsorbidas (por ejemplo: solventes, yodo). (Masschelein, 1992).

“El carbón en polvo se presenta en forma de partículas comprendidas entre 10 y 50 μm , y generalmente se utiliza en combinación con los tratamientos de clarificación. Inyectado de forma continua en el agua junto a reactivos de floculación, se introduce en los flóculos y seguidamente se extrae del agua con ellos. Para esta extracción, se recomienda a veces recurrir a una filtración directa, si bien es preferible utilizar un decantador de recirculación de fangos o, mejor aún, de lecho de fangos. Con estos aparatos se aumenta notablemente el tiempo de contacto entre el agua y el carbón y, por lo tanto, se consigue una mayor aproximación al equilibrio” (Degrémont, 1979).

El CAG puede ser usado en sistemas de tratamiento pequeños en residencias, como grifos individuales, o para grandes volúmenes en unidades comerciales, como el tratamiento de agua para el sistema de abastecimiento comunitario. La elección cuidadosa del tipo de carbón se basa en los contaminantes específicos presentes en el agua y en las recomendaciones del fabricante. Las condiciones específicas del local pueden afectar el porcentaje de la eliminación utilizando estas técnicas, como por ejemplo la presencia de contaminantes que compiten. Hace falta el análisis de la fuente de agua para asegurar una eliminación adecuada. Para el CAG, las aguas superficiales pueden requerir prefiltración. El PAC es más aplicable a aquellos sistemas que ya poseen una serie de procesos incluyendo el tanque para la mezcla, la precipitación o la sedimentación y la filtración (EPA, 2001).

En tratamiento de agua potable, se utiliza la adsorción con carbón activo para eliminar compuestos orgánicos, sabor y olor, y compuestos químicos orgánicos sintéticos del manantial del agua, como: detergentes; colorantes de síntesis solubles; disolventes clorados; fenoles y derivados hidroxilados; derivados aromáticos, sustituidos o no, especialmente derivados clorados o nitrados (Degrémont, 1979). En los Estados Unidos, el uso del carbón activo en tratamiento de agua se dirige principalmente a la eliminación de compuestos que causan sabor y olor, pesticidas y otros contaminantes orgánicos (AWWA, ASCE, 1997). Según informe de la AWWA (1990), aproximadamente el 25 por ciento de 645 empresas de servicios públicos de los Estados Unidos, incluyendo las 500 mayores, usaron el carbón activo en polvo (PAC) en 1977. En 1986, el 29 por ciento de las 600 mayores empresas de servicios públicos estaban usando el PAC. Mientras el uso era

predominantemente para el control de olor, ocurría también la eliminación de otros compuestos. Además del carbón activo en polvo, actualmente se está prestando más atención al carbón activo granular (GAC) como una alternativa al PAC.

El tratamiento con carbón activo granular (CAG) remueve los contaminantes por procesos de adsorción física y química. Los contaminantes se acumulan dentro de los poros y la mayor eficiencia se alcanza cuando el tamaño de los poros es ligeramente mayor que los del material a ser adsorbido. Los parámetros de calidad del agua como la materia orgánica disuelta, pH y temperatura pueden afectar significativamente la eficiencia de eliminación por CAG. Para el tratamiento del agua potable con CAG, hace falta reducir la cantidad de carbono orgánico total del agua, utilizando, como paso preliminar, el proceso de coagulación/filtración antes del tratamiento con CAG propiamente dicho (EPA, 2001).

Conforme EPA (2001), el CAG es el mejor proceso para la eliminación de los alquilfenoles y de los alquilfenoles etoxilados del agua potable. Los resultados de los ensayos con columnas de GAC realizados por Choi et al. (2005) también mostraron que la adsorción con el carbón activo granular puede ser la mejor solución para la eliminación del nonilfenol. Choi et al. (2005) estudiaron carbones de los siguientes orígenes: carbón, madera y coco; y todos eliminaron el nonilfenol con eficiencia. Para ellos, el volumen del poro puede ser el factor más importante para la adsorción del nonilfenol, pero la carga superficial y el pH también son importantes debido a interacciones eléctricas.

Los investigadores Fukuhara et al. (2006) consideran que la capacidad de adsorción de disruptores endocrinos, como la estrona, con carbón activo en polvo, probablemente es alta (Fukuhara et al., 2006). Bratby (2004) mostró una eficiencia de eliminación de los esteroides sexuales con carbón activo del agua superior al 90 por ciento.

El carbón activo ciertamente no es un remedio para todos los problemas de abastecimiento de agua; no obstante, para Masschelein (1992) es una de las mejores técnicas para la eliminación de productos orgánicos disueltos y químicos potencialmente tóxicos, que pueden causar problemas de sabor y olor.

Con todos estos datos, el carbón activo es un adsorbente importante para la presente investigación, objetivando la eliminación de los dos disruptores endocrinos estudiados, y es de esperar una contribución a un mejor conocimiento sobre la calidad del agua cuando se utiliza el carbón activo.

6.2 - ADSORCIÓN

6.2.1 – Introducción

Adsorción es un término usado para describir la existencia de una concentración o acumulación de una sustancia en la interficie entre dos fases, como un líquido y un sólido, o entre un gas y un sólido. La molécula que se acumula, o adsorbe, en la interfaz se llama adsorbato, mientras el adsorbente es el sólido donde la adsorción ocurre (AWWA, 1990; Masschelein, 1992).

De acuerdo con AWWA (1990), la adsorción de moléculas puede ser representada como una reacción química:



Donde “A” representa el adsorbato, “B” el adsorbente, y “A.B” los compuestos adsorbidos. Fuerzas químicas como los puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de van der Waals pueden retener los adsorbatos en la superficie del adsorbente hasta que la condición de equilibrio se establezca. Esta condición de equilibrio ocurre cuando, en una reacción reversible, la tasa de reacción de ida (adsorción) es igual a la tasa de reacción reversa (desorción).

La capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente, pues cuanto mayor sea esta superficie, mayor número de fuerzas residuales no equilibradas estarán disponibles para la adsorción (Ramalho, 1996). El carbón activo está preparado con una gran área superficial. De esta manera, él es un adsorbente efectivo en donde los contaminantes químicos se pueden adherir (AWWA, ASCE, 1997).

El área superficial específica se define como la porción del área superficial total disponible para la adsorción. El sólido, más finamente dividido y más poroso, presenta una mayor capacidad de adsorción por unidad de masa del adsorbente sólido. Las cinéticas de adsorción, relacionando las superficies externas de las partículas, es fundamental para el uso de las características de adsorción del carbón activo (Masschelein, 1992).

Las fuerzas de adsorción se producen por las atracciones intermoleculares en los poros más pequeños. Estas fuerzas hacen que las moléculas grandes y pequeñas de contaminantes disueltos se condensen y se precipiten desde la solución hacia adentro de los poros a escala molecular. (AWWA, ASCE, 1997).

La adsorción ejerce un papel importante en la modificación de la calidad del agua. Los adsorbentes de interés, en el tratamiento del agua, son el carbón activo; las resinas de intercambio iónico; sílice gel; diatomeas; dióxido de manganeso; resinas adsorbentes; óxidos de metal; hidróxidos y carbonatos; alúmina activa; arcillas; y otros sólidos que están en suspensión o en contacto con el agua. A pesar de que se pueden usar muchos materiales como adsorbentes en el tratamiento del agua, el carbón activo es el más eficiente (AWWA, 1990; Masschelein, 1992).

El carbón activo puede ser usado para adsorber agroquímicos, cianotoxinas en general, además de moléculas orgánicas que causan sabor y olor, color, mutación y toxicidad (AWWA, 1990; Di Bernardo y Dantas, 2005).

Según Di Bernardo y Dantas (2005), no se puede generalizar que cualquier tipo de carbón (en polvo o granular) adsorberá cualquier sustancia orgánica indeseable del agua, pues la masa molecular de la sustancia está directamente relacionada al tamaño de los poros de los granos del carbón activo. Por eso, es imprescindible la realización de ensayos de laboratorio, para obtener el conocimiento previo de las principales características de los diferentes tipos de carbón activo y hacer la selección apropiada del carbón activo, visando la eliminación de sustancias específicas.

6.2.2 – Clasificación de la adsorción

La adsorción puede ser clasificada como adsorción física o química (Masschelein, 1992).

6.2.2.1 – Adsorción física

En la adsorción física, las fuerzas que actúan entre el compuesto adsorbido y el adsorbente son las fuerzas de Van der Waals. Durante el proceso, las energías liberadas (entre 8 y 21 KJ/mol) caen en el campo de los procesos controlados por difusión. En la adsorción física no existe energía de activación, como existe en la adsorción química, pero pueden intervenir fuerzas electrostáticas (Masschelein, 1992).

Según Ramalho (1996), la adsorción física (o de Van der Waals) tiene lugar cuando se coloca la superficie de un sólido en contacto con una solución, debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido. Las moléculas, en el interior del sólido, están totalmente rodeadas por moléculas similares y por lo tanto sujetas a fuerzas equilibradas, como indican las flechas de la Figura 6.2. Como las moléculas en la superficie están sometidas a fuerzas no equilibradas y estas fuerzas residuales son suficientemente elevadas, ellas pueden atrapar moléculas de un soluto que se halle en contacto con el sólido.

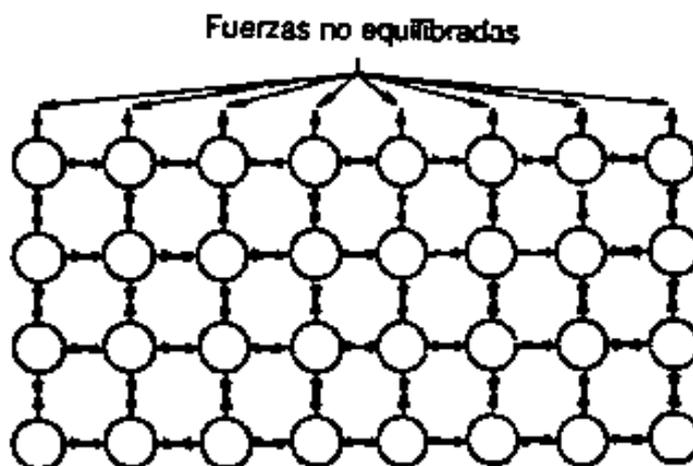


Figura 6.2 – Representación de fuerzas en un sólido (Ramalho, 1996).

6.2.2.2 – Adsorción química

En la adsorción química ocurren modificaciones en las estructuras moleculares, pues existe unión química entre el adsorbente y la sustancia adsorbida. Durante el proceso, el calor liberado está entre 40 y 200 kJ/mol, resultando en energía de activación. De esta manera, para altas temperaturas, la adsorción química tiene lugar más rápidamente (Masschelein, 1992).

Una buena ilustración de la adsorción química, es la importante función del pH en la afinidad de los ácidos y bases orgánicos débiles por el carbón activo. La capacidad de adsorción del carbón activo es relativamente alta cuando el pH está en el rango donde la molécula está en la forma neutra. Cuando el pH está en el rango donde las especies están ionizadas, la afinidad por el agua es mucho mayor y la capacidad de adsorción del carbón activo por lo tanto es mucho menor. Por ejemplo: el fenol ha sido adsorbido por el carbón activo a pHs menores que 8, donde el fenol no está ionizado. Si se eleva el pH a 10 o más, donde la molécula es aniónica, el fenol puede ser desorbido (AWWA, 1990).

Los procesos de adsorción física y química son exotérmicos, así las temperaturas más bajas favorecen cuantitativamente la adsorción, de acuerdo con el principio de Le Chatelier-Van't Hoff (Masschelein, 1992).

6.2.3 - Aspectos cinéticos de la adsorción

Mirando la eliminación de compuestos orgánicos por adsorción física, algunas etapas son importantes, y cada una de estas etapas puede afectar la tasa de eliminación, como expuesto en los Subtítulos 6.2.3.1 a 6.2.3.3 (AWWA, 1990).

6.2.3.1 - Migración en solución

En la migración, el soluto debe ser transportado hasta la superficie del adsorbente. Esta fase normalmente es rápida, pero depende del tamaño de la partícula, así como de la agitación de la solución (Masschelein, 1992).

6.2.3.2 - Capa de difusión

En la etapa de la capa de difusión, en la cinética de la adsorción, el soluto se debe difundir a través de la capa de contorno, fija a la superficie de la partícula adsorbente. La velocidad del transporte de masa a través de la capa de difusión está relacionada con el tamaño de la partícula, pues es directamente proporcional a la superficie externa del adsorbente (Masschelein, 1992; AWWA, 1990).

6.2.3.3 - Difusión interna o difusión en el poro

Después de pasar a través de la capa de contorno hidrodinámico, la sustancia adsorbida a la superficie de una partícula debe ser transportada al centro activo de adsorción, en los poros del adsorbente. Así existe difusión en la partícula y en los poros (Masschelein, 1992; AWWA, 1990).

Después del transporte a un sitio disponible, se forma un vínculo de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Este paso es muy rápido para la adsorción física, por tanto la etapa de transporte de la capa de difusión controlará la velocidad en que las moléculas serán eliminadas de la solución. Pero, si la adsorción es acompañada por una reacción química, que cambia la naturaleza de la molécula, esta reacción química puede ser más lenta que el paso de difusión y controlar la velocidad de eliminación del compuesto (AWWA, 1990). La Figura 6.3 muestra un esquema del aspecto cinético de la adsorción de un constituyente orgánico por el carbón activo.

En el proceso de potabilización del agua, en reactores de flujo turbulento, la tasa de eliminación de algunos tipos de moléculas, es controlada por una combinación de la capa de difusión y la difusión en el poro. Inicialmente, la capa de difusión puede controlar el proceso; después de que algunos adsorbatos se acumulen dentro de los poros, quien puede controlar el proceso es el transporte en el poro. Los modelos matemáticos del proceso de adsorción normalmente incluyen ambos pasos (AWWA, 1990).

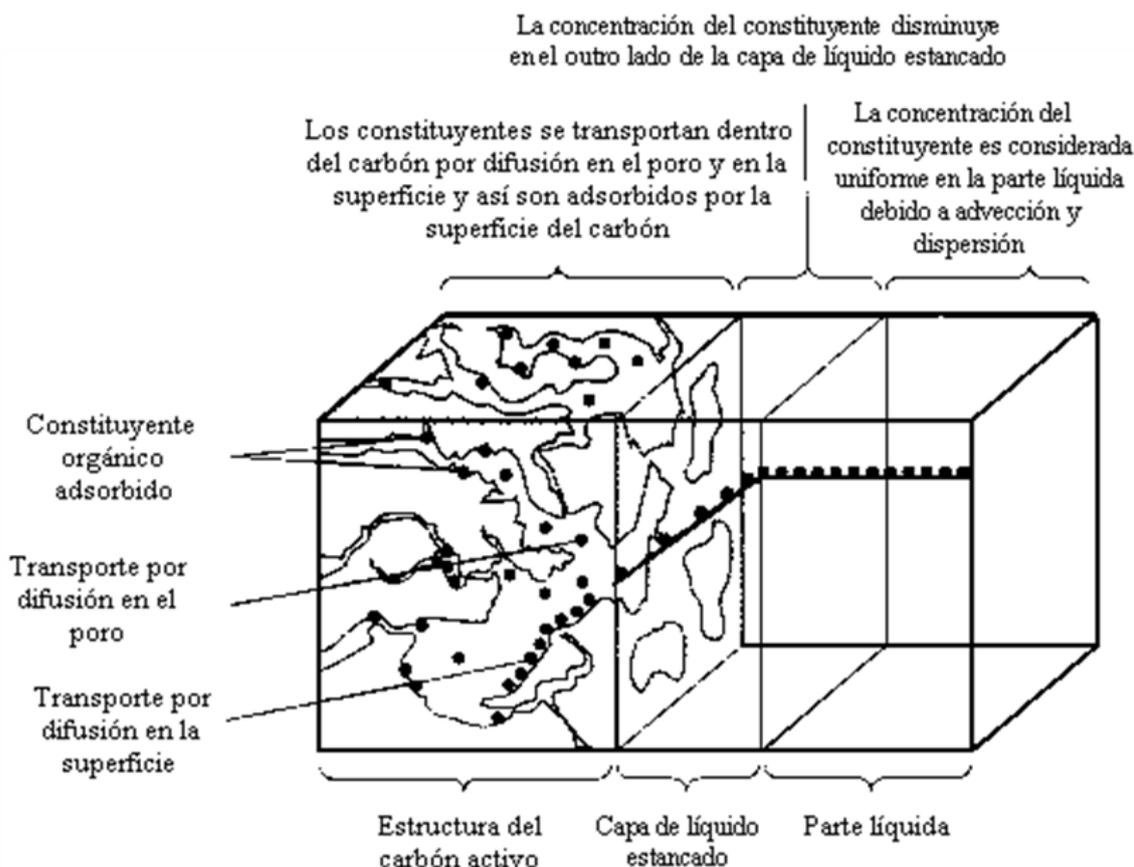


Figura 6.3 – Esquema de la definición de la adsorción de un constituyente orgánico por un carbón activo (Metcalf & Eddy, 2003).

6.2.4 - Características de adsorción - isotermas

Las isotermas de adsorción describen las relaciones de equilibrio entre adsorbente y adsorbato. El equilibrio de adsorción se establece cuando ocurre el equilibrio dinámico entre la concentración del contaminante remanente en la solución y la concentración presente en la superficie del sólido (Ramalho, 1996). En el equilibrio, a temperatura constante, se llama isoterma de adsorción la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente “q” frente a la concentración de equilibrio del adsorbato en solución “C” (AWWA, 1990).

La isoterma proporciona información muy importante, como la variación en la capacidad de adsorción de diferentes tipos de compuestos orgánicos, las diferencias entre carbones activos, y la magnitud de los efectos competitivos. Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que él puede acumular (AWWA, 1990).

Los parámetros considerados como los más importantes para evaluar la capacidad de adsorción de un determinado tipo de carbón y que afectan las isotermas son: número de yodo, índice de azul de metileno, distribución de los tamaños de los poros, área superficial de los poros y la superficie química (Di Bernardo y Dantas, 2005; AWWA, 1990).

La cantidad máxima de adsorción es proporcional a la cantidad de área superficial accesible al adsorbato dentro de los poros. Las áreas superficiales están en el rango de pocos cientos a más de 1500 m²/g, pero no toda el área es accesible a los adsorbatos acuosos. Un área superficial es grande cuando posee un volumen de microporos relativamente grande (poros menores que 2 nm de diámetro, “d”, y consecuentemente una gran capacidad de adsorción para pequeñas moléculas. Una superficie que presenta un volumen grande de macroporos (d > 50 nm) normalmente está directamente correlacionada a la capacidad de adsorción para grandes moléculas. Cuando la superficie presenta el volumen del poro en el rango de tamaño intermedio (poros de transición, 2 < d < 50 nm), la importancia está en el transporte rápido de los adsorbatos a los poros pequeños (AWWA, 1990).

Brunauer, Emmett y Teller propusieron la determinación de la superficie específica de los poros por la isoterma de adsorción de las moléculas de nitrógeno. Esta superficie específica es el área de los poros por gramo de carbón (m²/g). Por haber sido propuesto por ellos, siempre se menciona el término BET-N₂ para este parámetro. El mejor indicador de la potencialidad para el uso de un cierto tipo de carbón activo, es la isoterma de adsorción para un compuesto específico a ser eliminado del agua (Di Bernardo y Dantas, 2005).

Las características de adsorción deben ser consideradas tanto para el carbón activo en polvo cuanto en grano (Masschelein, 1992). Además de estas características de adsorción, los efectos del pH, de la temperatura y de otras variables sobre el proceso de adsorción pueden ser obtenidos de los datos de isotermas en ensayos discontinuos de laboratorio (Ramalho, 1996).

Para realizar la medida de la isoterma, el carbón granular debe ser pulverizado, especialmente cuando se debe determinar la capacidad de adsorción de compuestos de grand peso molecular. La pulverización no afecta la superficie total disponible para la adsorción (AWWA, 1990).

Las características importantes del adsorbato con respecto a la adsorción son: solubilidad, estructura molecular, peso molecular, polaridad y saturación con hidrocarburo (Metcalf & Eddy, 2003). Cuando la solubilidad del adsorbato disminuye, la adsorción sobre el GAC en el agua normalmente aumenta. La solubilidad de una molécula puede disminuir cuando esta molécula se vuelve mayor, debido a la adición de grupos hidrófobos como los -CH₂- . Con el aumento del tamaño de la molécula, puede ocurrir la exclusión de las moléculas de algunos poros. En este caso, la capacidad de adsorción puede disminuir con la disminución de la solubilidad, pues con el aumento del tamaño molecular, la tasa de difusión dentro de las partículas del carbón activo disminuye, especialmente cuando el tamaño molecular se aproxima del tamaño del diámetro del poro de la partícula. Se puede decir que la cantidad de adsorción de una molécula es una función de su afinidad por el agua y por el adsorbente (AWWA, 1990).

Hace falta un pre-tratamiento para eliminar sustancias inorgánicas como el hierro, el manganeso y las sales o precipitados de calcio, pues ellos pueden interferir en la adsorción, si se depositan en el adsorbente (AWWA, 1990).

Los parámetros utilizados como medida de la concentración total de sustancias que están presentes, como: el carbón orgánico total (COT), el carbón orgánico disuelto (COD), la

demanda química de oxígeno (DCO), halógenos orgánicos disueltos (DOX), la absorbancia UV y fluorescencia, pueden ser usados para se determinar las isotermas de adsorción para mezclas heterogéneas de compuestos (AWWA, 1990).

La forma de la isoterma dependerá de la cantidad relativa de los compuestos en la mezcla, pues estos compuestos pueden cambiar extensamente en su afinidad por un adsorbente. Por ejemplo, isotermas con la forma mostrada en la Figura 6.4 pueden esperarse si algunos de los compuestos no son adsorbibles y algunos son más fuertemente adsorbibles que los demás. Los compuestos no adsorbibles producen una isoterma vertical para valores bajos de “ C_e ”. Los compuestos débilmente adsorbibles pueden ser eliminados del agua solamente con grandes dosis del adsorbente, que presentará un valor de rendimiento relativamente bajo para “ q_e ”, mientras que los compuestos fuertemente adsorbibles pueden ser eliminados con pequeñas dosis de adsorbente y grandes valores de rendimiento del “ q_e ”. Las isotermas para una mezcla heterogénea de compuestos será una función de la concentración inicial y la fracción de la mezcla que es adsorbida (AWWA, 1990).

Las isotermas de adsorción pueden definir el equilibrio de adsorción. Los modelos más usados para la descripción del equilibrio de adsorción en el campo del tratamiento de agua con carbón activo son las ecuaciones de las isotermas de Langmuir y Freundlich (Masschelein, 1992).

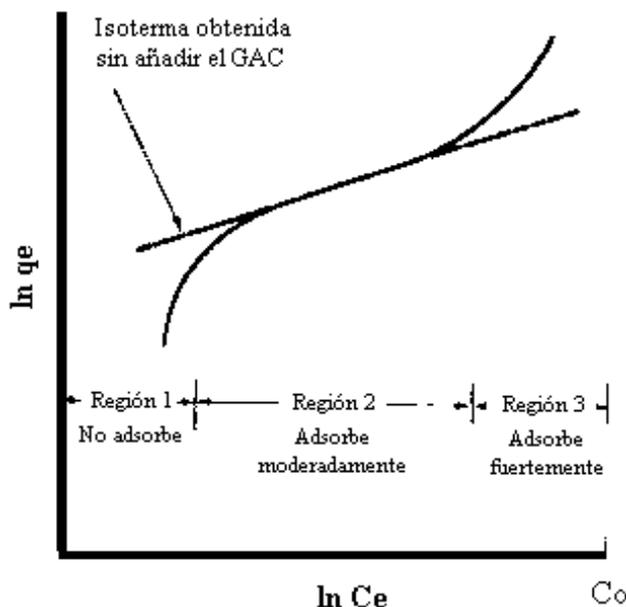


Figura 6.4 – Isoterma no lineal para una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos (Fuente: Randtke, S. J. y Snoeyink, V. I., “Evaluating GAC Adsorptive Capacity”, J. AWWA, vol. 75, n° 8, 1983, p. 406, citado por AWWA, 1990).

6.2.4.1 - Isoterma de Langmuir

Langmuir hizo la suposición de que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente cuando desarrolló la isoterma (Ramalho, 1996). El modelo de la isoterma de Langmuir es dado por las siguientes fórmulas (Masschelein, 1992):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e} \quad [6.5]$$

o

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} b C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \quad [6.6]$$

o

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad [6.7]$$

donde la “ q_e ” es la cantidad de compuestos adsorbidos por unidad de masa de carbón activo (g/m^3 o mol/m^3) en equilibrio con la concentración residual “ C_e ”; “ $q_{\text{máx}}$ ” es la cantidad de compuestos orgánicos por unidad de masa de carbón, formando una monocapa completa en la superficie y representa el máximo valor de “ q_e ” que puede ser encontrado cuando “ C ” es aumentado; y “ b ” es la constante relacionada con la energía de adsorción y aumenta cuando la fuerza de adsorción aumenta. Los valores de “ $q_{\text{máx}}$ ” y “ b ” pueden ser determinados de una gráfica de $1/q_e$ frente $1/C_e$ de acuerdo con la forma lineal de la ecuación de Langmuir (Masschelein, 1992; AWWA, 1990).

La isoterma de Langmuir puede ser expresada en la forma normal (Figura 6.5a) o en la forma lineal (Figura 6.5b) (Masschelein, 1992).

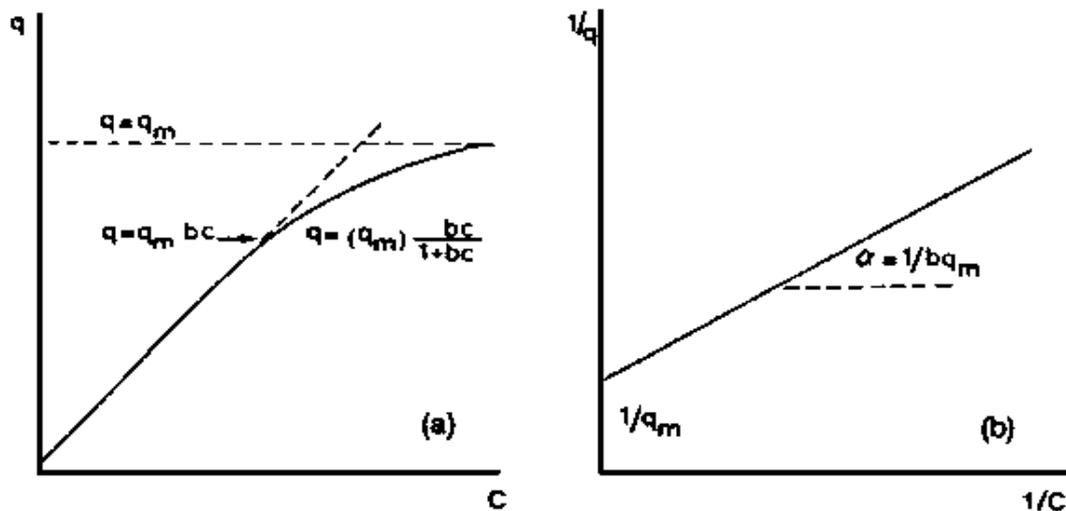


Figura 6.5 – Isotermas de adsorción de Langmuir (esquemático) (Masschelein, 1992)

La ecuación de Langmuir normalmente no describe los datos de adsorción con precisión como la ecuación de Freundlich, probablemente debido a suposiciones hechas por Langmuir en el desarrollo de sus isotermas, tales como: superficie homogénea del adsorbente, mientras, en realidad, la naturaleza de la superficie es heterogénea; no consideración de las interacciones, y en cambio existen interacciones entre las moléculas adsorbidas; además de otros factores. Así, los valores de “ $q_{\text{máx}}$ ” y “ b ”, determinados

experimentalmente, frecuentemente no son constantes en todo el rango de concentración de interés. (AWWA, 1990).

6.2.4.2 – Isoterma de Freundlich

“La ecuación de Freundlich describe con precisión muchos datos de adsorción. Es una ecuación empírica, que fue posteriormente desarrollada por Halsey y Taylor en base a la teoría de adsorción. Es muy usada y tiene la forma (AWWA, 1990):

$$q = kC^{1/n} \quad [6.8]$$

donde:

- k = Constante característica determinada empíricamente y está relacionada a la capacidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente;
- n = Constante característica determinada empíricamente, depende de las características de adsorción;
- q = Cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (mg del adsorbato por g de adsorbente o moles del adsorbato por g de adsorbente); y
- C = Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L o mol/L).

Se obtiene una linealidad de la ecuación en la forma log (Masschelein, 1992):

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad [6.9]$$

Según AWWA (1990), la constante “k”, en la ecuación de Freundlich, está relacionada primeramente a la capacidad del adsorbente para el adsorbato, y “1/n” es una función de la fuerza de adsorción. Para valores fijos de “C” y de “1/n”, el mayor valor de “k” corresponde a la mayor capacidad de “q”. Para valores fijos de “k” y de “C”, los menores valores de “1/n” corresponden a un fuerte vínculo de adsorción. Cuando “1/n” se hace muy pequeño, la capacidad tiende a ser independiente de “C”, y la gráfica de la isoterma se aproxima a la horizontal; el valor de “q” entonces es esencialmente constante, y la isoterma es llamada irreversible. Si el valor de “1/n” es grande, el vínculo de adsorción es débil, y el valor de “q” cambia notablemente con cambios pequeños en “C”. Masschelein (1992) muestra que el valor de “n” es normalmente menor que la unidad (por ejemplo, entre 0,3 y 0,7) y muestra las gráficas típicas en la Figura 6.6.

Para AWWA (1990), no se puede aplicar la ecuación de Freundlich para todos los valores de “C”. Ellos afirman que con el aumento de “C”, el valor de “q” aumenta solamente hasta que el adsorbente se aproxima a la saturación. En la saturación, “q” es una constante, independiente de posteriores aumentos en “C”, y la ecuación de Freundlich no se puede aplicar por más tiempo. Además, ellos también afirman que no existe la seguridad que los datos de adsorción se ajustarán a la ecuación de Freundlich sobre todas las concentraciones menores que la saturación. Por esta razón, para rangos de concentración que no han sido

ensayados, se debe tener cuidado sobre el campo de aplicación de la ecuación (AWWA, 1990).

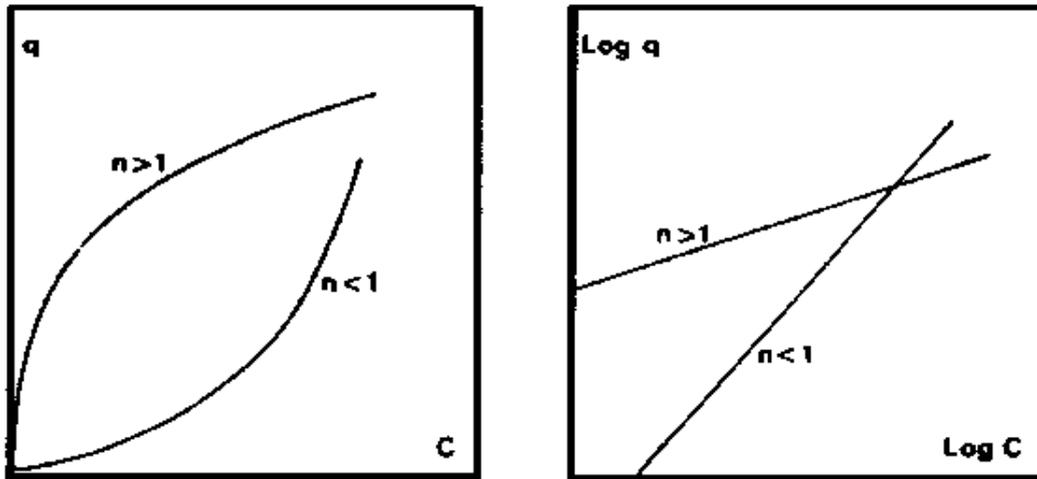


Figura 6.6 – Isotermas de adsorción de Freundlich (esquemático) (Masschelein, 1992).

Un modelo de isoterma empírico con tres parámetros, que combina ciertas características deseables de los modelos de Langmuir y de Freundlich tiene la forma:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C \gamma} \quad [6.10]$$

donde “ γ ” es la constante relativa al compuesto orgánico específico. La isoterma de adsorción de Freundlich, a pesar de ser empírica, es la ecuación que generalmente mejor se ajusta a los datos experimentales en el tratamiento de agua (Masschelein, 1992).

6.2.4.3 – Isoterma de adsorción de BET (Brunauer, Emmet y Teller)

El modelo BET o isoterma de adsorción de BET supone que las capas de moléculas se adsorben en la parte superior de moléculas previamente adsorbidas. Cada capa se adsorbe de acuerdo con el modelo de Langmuir. El nombre BET es debido a las iniciales de Brunauer, Emmet y Teller que desarrollaron este modelo. La isoterma de BET se expresa mediante la siguiente ecuación (Ramalho, 1996):

$$q = \frac{b k C_e}{(C_s - C_e) [1 + (k - 1) C_e / C_s]} \quad [6.11]$$

donde:

- b = Constante que representa el cubrimiento en monocapa por unidad de peso de adsorbente (mg de adsorbato/g de adsorbente);
- k = Constante que se relaciona con la energía de adsorción;
- C_s = Concentración de soluto a saturación en todas las capas; y
- C_e = Concentración de equilibrio del soluto (mg/L).

6.2.5 - Ensayo con isoterma

La isoterma se determina para encontrar el equilibrio entre una cantidad definida de carbón y concentraciones variadas de un producto a ser adsorbido. La granulometría del producto no debe tener influencia en el equilibrio de adsorción, pero la velocidad de adsorción se reduce con el material grueso. Así, para ensayos con carbón en polvo, se puede usar el producto comercial tal como viene, mientras que el carbón granular debe ser molido para pasar por lo menos el 95% en el tamiz de número 325 del patrón americano de 44 μm de abertura (Masschelein, 1992).

Para AWWA (1990), las isotermas no son una función de la concentración inicial, y no hace falta tomar precauciones para evitar la volatilización. Pero, según la ASTM D3860-98 (2003), la muestra de agua que contiene constituyentes volátiles debe ser filtrada bajo presión con gas nitrógeno para disminuir las pérdidas. Cuando se alcanza el equilibrio, los datos se analizan determinándose:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad [6.12]$$

donde:

- q_e = Cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón (mol/g; masa/g);
- C_0 = Concentración inicial (mol/L; masa/L);
- C_e = Concentración de equilibrio (mol/L; masa/L);
- V = Volumen de la solución (L); y
- m = Masa del carbón (g) (AWWA, 1990).

Los datos pueden ser representados, haciendo “ $\ln q_e$ ” frente “ $\ln C_e$ ”, para determinar los parámetros de Freundlich (AWWA, 1990).

La capacidad de adsorción de un carbón dado se estima de los datos de la isoterma como se indica a continuación. Si se trazan los datos de la isoterma, la curva resultante será como se muestra en la Figura 6.7. Considerando esta Figura 6.7, se estima la capacidad de adsorción del carbón trazando una línea vertical desde el punto en el eje horizontal, correspondiendo a la concentración inicial “ C_0 ”, y extrapolando la isoterma para interceptar esta línea. El valor de “ $q_e = (x/m)_{C_0}$ ” para el punto de intersección puede ser leído desde el eje vertical. El valor de “ $(q_e)_{C_0}$ ” representa la cantidad de constituyente adsorbida por unidad de peso de carbón cuando el carbón está en equilibrio con la concentración inicial del constituyente “ C_0 ”. La condición de equilibrio generalmente existe en la región superior del carbón, durante un tratamiento con columna, y por lo tanto representa la capacidad última del carbón para un rechazo particular (Metcalf & Eddy, 2003).

La Tabla 6.1 muestra las constantes isotérmicas para algunos disruptores endocrinos, conforme EPA (2001).

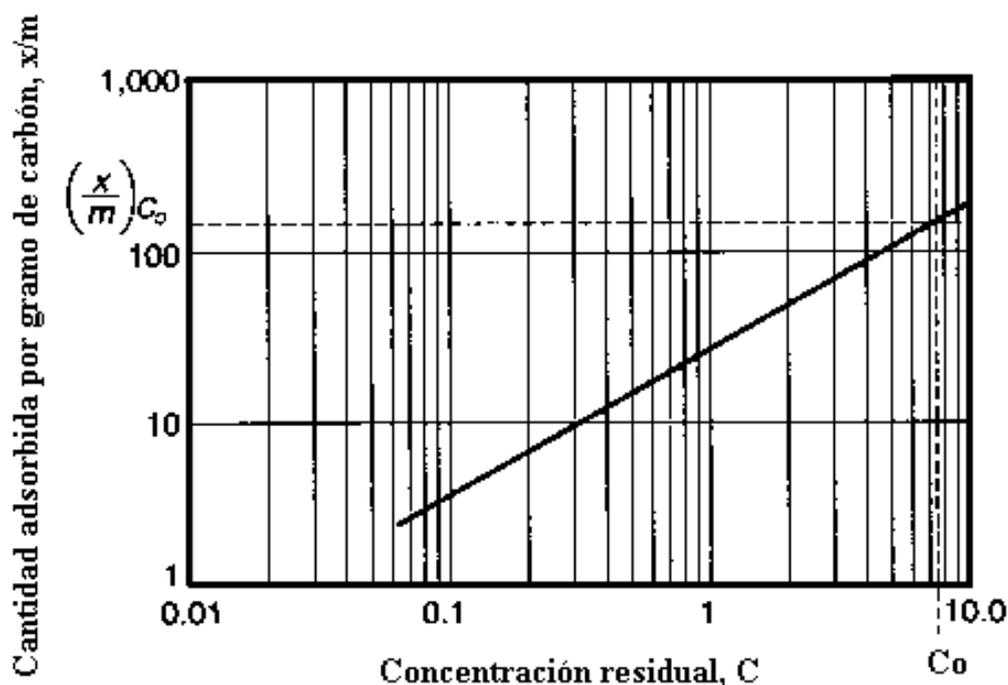


Figura 6.7 – Isoterma de adsorción típica del carbón activo (Metcalf & Eddy, 2003).

Tabla 6.1 – Constantes isotérmicas para los disruptores endocrinos seleccionados (EPA, 2001).

Sustancia Química	Constantes Isotérmicas (valor de K)	1/N	Valor Calculado $\mu\text{g/gm (L}/\mu\text{g})^{1/n^*}$
<i>Alpha-endosulfan</i>	194	0,50	6,135
<i>Beta-endosulfan</i>	615	0,83	1,990
<i>Endosulfan sulfate</i>	686	0,81	2,548
<i>DDT</i>	332	0,50	10,499
<i>DDE</i>	232	0,37	18,000
<i>Diethyl phthalate (DEP)</i>	110	0,27	17,037
<i>Diethylhexyl phthalate (DEHP)</i>	11,300	1,50	8,308
<i>PCB – 1221</i>	242	0,70	1,922
<i>PCB – 1232</i>	630	0,73	4,067
<i>Nonilfenol</i>	250	0,37	19,406

* cualquier valor superior a 200 es considerado económicamente posible.

6.2.5.1 - Interpretación de las isotermas de adsorción

Por el trazado de las isotermas de adsorción, una gran cantidad de datos puede ser considerada para la evaluación de los carbones activos (Figura 6.8), posibilitando determinar si una purificación particular puede o no puede ser realizada (Masschelein, 1992).

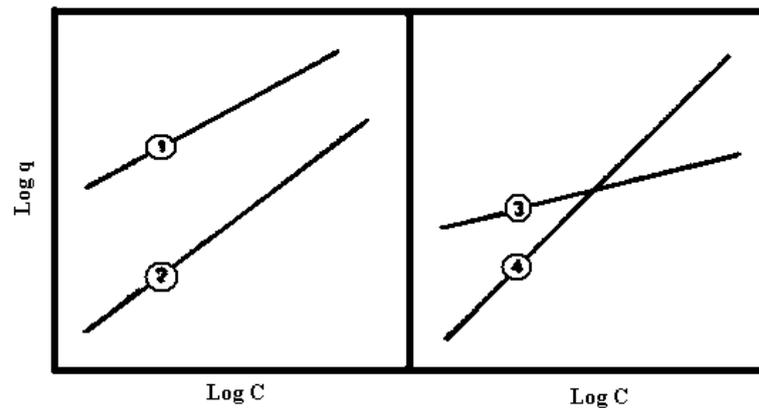


Figura 6.8 – Isotermas de Freundlich (esquemático) (Masschelein, 1992).

Considerando la Figura 6.8, sobre la gama completa de las concentraciones estudiadas, el valor “q”, o la carga del carbón (1) es mayor que la del carbón (2). La isoterma del carbón (2) comparada con la del carbón (1) es menor e indica menos adsorción que el carbón (1). Una isoterma con una grande inclinación, como la curva (4), indica que normalmente el carbón es mejor preparado para columnas u operaciones con filtro que para el uso en la forma de polvo. En contraposición, un carbón con un menor valor de “1/n”, como lo de la curva (3) comparado con la curva (4), revela una menor dependencia de concentración para la adsorción y debe ser más apropiado para tratamiento con mezcla, como por ejemplo, usando carbón activo en polvo. Para la mayoría de los carbones, el valor de “1/n” está entre 0,3 y 0,7. La adsorción de una sustancia se considera menos eficiente si “n < 1”. La isoterma de adsorción puede ser usada para la determinación de la dosis necesaria para alcanzar la concentración mínima para una dada sustancia en un dado carbón (Masschelein, 1992).

Las isotermas son útiles para la determinación de la aplicabilidad del GAC. Suponiendo que todo el GAC llegara al equilibrio con la concentración del afluente, y que la capacidad obtenida, haciendo la extrapolación de los datos de la isoterma para la concentración inicial sea buena, se podrá usar los datos de la isoterma para obtener una estimación grosera de la carga de carbón, de la vida de la carga y de los volúmenes de agua a tratar. Como ejemplo, tenemos que el volumen de agua, que puede ser tratada por unidad de carbón, puede ser calculado por la ecuación que se indica a continuación, considerando que “(q_e)₀” es la masa adsorbida en mg/g cuando “C_e = C₀”; “Y” es la vida de la carga, o sea el volumen de agua que puede ser tratada por unidad de carbón; y “C₁” es la concentración de compuestos no adsorbidos cuando semejantes sustancias están presentes y es cero para un compuesto fuertemente adsorbido que presenta una curva con ruptura abrupta (AWWA, 1990).

$$Y = \frac{(q_e)_0 (mg / gGAC)}{(C_0 - C_1) mg / L} \cdot \rho_{GAC} (g / L) \quad [6.13]$$

donde:

- C_e = Concentración de equilibrio;
- C₀ = Concentración en el afluente;

C_1 = Concentración media del efluente a la salida de la columna; y
 ρ_{GAC} = Densidad aparente del GAC.

La tasa de uso del carbón activo (CUR), o sea, la relación de carbón activo que es consumido, puede ser estimada por la siguiente ecuación:

$$CUR(g / L) = \frac{(C_0 - C_1)(mg / L)}{(q_e)_0(mg / g)} \quad [6.14]$$

Pero, de acuerdo con AWWA (1990), existen muchas limitaciones en el uso de los datos de la isoterma para estimar la tasa de uso del carbón activo, como por ejemplo el considerar que esta aproximación es válida solamente para columnas en serie o para columnas muy largas, donde se puede asumir que todo el carbón activo en la columna está en equilibrio con la concentración del afluente; falta de considerar el efecto de la actividad biológica; y, cuando ocurren competiciones, este efecto en el ensayo de laboratorio normalmente no es el mismo que el experimentado en una columna, porque las moléculas tienden a separarse en la columna de acuerdo con su fuerza de adsorción. Los efectos competitivos entre compuestos orgánicos naturales pueden ser mucho mayores en la columna que en los ensayos de laboratorio, pues en la columna, el GAC está expuesto a más tipos de compuestos orgánicos diferentes que en los ensayos de laboratorio (AWWA, 1990).

6.2.5.2 - Factores que afectan la isoterma de adsorción

6.2.5.2.1 - Temperatura

La temperatura tiene un efecto en la tasa de adsorción y en la concentración de equilibrio. El efecto se esquematiza en la Figura 6.9 y es frecuentemente descuidado en experimentos realizados a la temperatura de investigación en el laboratorio. Por razones económicas, la temperatura en la que la adsorción ocurre es la temperatura del agua bruta (Masschelein, 1992).

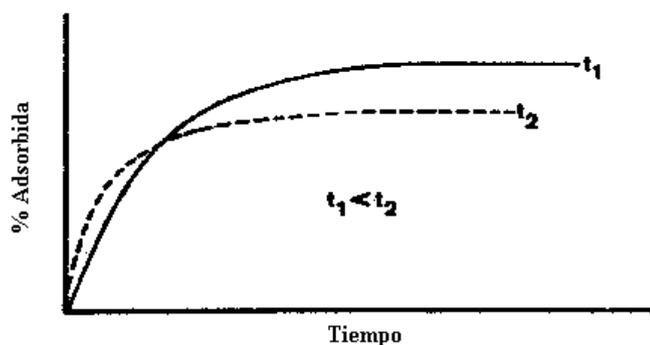


Figura 6.9 – Efecto de la temperatura en la adsorción (Masschelein, 1992).

6.2.5.2.2 – pH

El pH algunas veces tiene un efecto significativo en las características de adsorción, presentando un efecto relevante cuando se adsorben sustancias ácidas (Masschelein, 1992). Una explicación sucinta se expone en el Subtítulo 6.2.2.2.

6.2.5.2.3 - Adsorción competitiva

La adsorción competitiva es importante en el tratamiento del agua potable debido a que la mayoría de los compuestos que se quiere adsorber coexisten en la solución con otros compuestos adsorbibles. La extensión de la competición en el carbón activo depende de la fuerza de adsorción de las moléculas que están compitiendo, o sea, de sus afinidades de adsorción, de las concentraciones relativas, del tamaño de las moléculas que están siendo adsorbidas y del tipo de carbón activo (AWWA, 1990; Metcalf & Eddy, 2003).

Se puede cambiar el equilibrio de adsorción por interacciones entre las sustancias presentes; pudiendo, incluso, ocurrir algunas veces la elución de compuestos adsorbidos. El desplazamiento de un fenol adsorbido con p-nitrofenol en solución es un ejemplo típico de este fenómeno (Masschelein, 1992).

Debido a esta competición, puede ocurrir el desplazamiento de compuestos previamente adsorbidos, resultando que la concentración de un compuesto puede ser mayor en el efluente de la columna que en el afluente. Esto puede requerir una mayor cantidad de carbón activo u otro adsorbente para eliminar una cierta cantidad de un compuesto de interés en la mezcla de compuestos adsorbibles (AWWA, 1990).

6.2.6 - Desorción

La desorción existe porque la adsorción de muchos compuestos es reversible. La desorción puede ocurrir debido al desplazamiento por otros compuestos o por disminución en la concentración del afluente. Ambos fenómenos pueden ocurrir simultáneamente. Los compuestos orgánicos volátiles son muy susceptibles al desplazamiento, porque ellos son débilmente adsorbidos y difunden rápidamente (AWWA, 1990).

La desorción puede ocurrir durante el lavado. De acuerdo con AWWA (1990), la desorción no ocurrirá si las moléculas son adsorbidas irreversiblemente o si ellas son removidas por mecanismos de destrucción, como la biodegradación, en lugar de adsorción.

6.3 – PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO O PROPIEDADES DE ADSORCIÓN

Las principales características del carbón activo dependen del origen del material empleado (vegetal, animal o mineral) y del tipo de activación (física, química o plasma). Diversos factores tienen influencia en la eficiencia de adsorción, tales como: superficie específica, tamaño y estructura de los poros, volumen del poro y reactividad de los diferentes componentes del material (Di Bernardo y Dantas, 2005; Choi et al., 2005; AWWA, 1990). Las características del adsorbato que influyen en la adsorción son: el tamaño, solubilidad, la masa molar y grupos funcionales de las moléculas. Además de estos factores, la conductividad, pH, temperatura, carbono orgánico disuelto, turbidez, metales disueltos etc. son las características del agua que ejercen influencia en la adsorción (Di Bernardo y Dantas, 2005).

Algunos parámetros se usan para describir la capacidad de adsorción del carbón activo, entre ellos:

6.3.1 - Número de yodo y número de melaza

El número de yodo mide la cantidad de yodo que será adsorbido bajo un conjunto de condiciones específicas. Este número es la masa de yodo adsorbida (en mg) por 1 g de carbón desde una solución 0,02 N (AWWA, ASCE, 1997; AWWA, 1990) y normalmente correlaciona bien con el área superficial disponible para pequeñas moléculas (AWWA, 1990).

Según AWWA, ASCE (1997), el número de melaza es la medida que compara el color (densidad óptica) del filtrado de un carbón activo patrón con el color de un filtrado del carbón que es investigado. El número de melaza o índice de decoloración correlaciona bien con la capacidad del carbón activo adsorber moléculas grandes, pues se relaciona con la capacidad del carbón activo para adsorber compuestos coloreados de peso molecular grande de la solución melaza (AWWA, 1990).

El número de yodo y el número de melaza sirven para describir la cantidad de poros pequeños y grandes de una muestra de carbón activo. Así las actividades características de los diferentes carbones pueden ser comparadas usando adsorbatos de referencia patrón, como el yodo y la solución melaza (AWWA, ASCE, 1997).

El ASTM D4607 indica el procedimiento para la determinación del número de yodo del carbón activo. El estándar del American Water Works Association (AWWA) indica que el número de yodo mínimo debe ser de 500 mg/g de carbón (AWWA, ASCE, 1997). En Brasil, la EB-2133 de la ABNT – Asociación Brasileña de Normas Técnicas (1991) especifica el valor de 600 mg/g como límite mínimo de yodo para carbones que serán utilizados en estaciones de tratamiento de agua (ETA) (citado por Di Bernardo y Dantas, 2005). Algunos sistemas de tratamiento de agua utilizan los números de yodo y de melaza para determinar cuando se debe sustituir el carbón (AWWA, ASCE, 1997).

6.3.2 – Índice de fenol – índice de azul de metileno

El índice de fenol expresa la cantidad de carbón activo, en solución acuosa, necesaria para disminuir la cantidad de fenol desde 100 a 10 mg (Di Bernardo y Dantas, 2005).

El índice de azul de metileno (IAM) está relacionado con el área superficial de los poros mayores de 1,5 nm y da una indicación de la capacidad del carbón activo para adsorber moléculas con dimensiones similares a la del azul de metileno. Se expresa en mg de AM por g de carbón activo (Di Bernardo y Dantas, 2005).

En el Brasil, este índice (IAM) no es mencionado, pero en Marruecos, el límite mínimo de adsorción del azul de metileno establecido es de 180 mg/g (Di Bernardo y Dantas, 2005).

6.3.3 - Peso del carbón – densidad aparente

Densidad aparente es el peso del carbón en el aire. Para un filtro de dimensiones conocidas, la densidad determina el peso (o masa) del GAC requerido para que el filtro se llene. El estándar AWWA describe los equipos y procedimientos para los ensayos para determinar la densidad aparente. De acuerdo con la especificación del estándar, la densidad aparente mínima del GAC debe ser igual a 0,25 g/cc. (AWWA, ASCE, 1997).

La densidad aparente es importante tanto para nuevos sistemas con GAC como para sistemas existentes. La cantidad inicial del carbón activo es típicamente especificada por el volumen o por el peso. Para la primera instalación, el volumen se especifica para el carbón lavado, escurrido y colocado (AWWA, ASCE, 1997).

6.3.4 – Masa específica aparente y masa específica de los granos

La masa específica aparente (MEA) es igual a razón entre la masa de la muestra de carbón activo por el volumen total de carbón. La MEA depende del material utilizado para la producción del carbón y oscila entre 350 y 500 kg/m³ para el GAC y entre 350 y 750 kg/m³ para el PAC. La masa específica del carbón mojado, que incluye el volumen de los granos o partículas de carbón y el volumen de vacíos entre los mismos, oscila desde 1.300 hasta 1.500 kg/m³ (Di Bernardo y Dantas, 2005).

La masa específica de los granos (MEG) es igual a razón entre la masa de los granos y el volumen de los granos. El volumen de los granos no incluye el volumen de vacíos entre ellos. Este valor generalmente oscila entre 0,6 y 0,8 kg/m³ (Di Bernardo y Dantas, 2005).

6.3.5 - Contenido de humedad

El contenido de humedad del GAC no deberá exceder del 8%, de acuerdo con el patrón de AWWA (AWWA, ASCE, 1997).

6.3.6 - Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión es una propiedad que describe la durabilidad del carbón y se expresa en términos de número de abrasión. Cuanto mayor el número de abrasión, más resistente el carbón es para la abrasión. El carbón activo es expuesto a la abrasión durante el embarque, la instalación, el lavado y la regeneración. La abrasión puede generar finos indeseables o carbón triturado. El aumento de los finos puede resultar en incremento de las pérdidas por el filtro, aumentando la degradación de la calidad del agua (AWWA, ASCE, 1997).

6.3.7 - Contenido de ceniza

El contenido de ceniza refleja la pureza del carbón. Conforme el patrón B604 de la AWWA, la ceniza soluble en agua dentro del carbón no debe exceder al 4%. La ceniza encontrada en el carbón activo puede contener calcio, magnesio, hierro y sílice. Estos contenidos pueden formar precipitados en áreas abastecidas por agua dura (AWWA, ASCE, 1997).

6.3.8 - Tamaño de la partícula

AWWA define el tamaño efectivo del GAC como el tamaño de la abertura a través de la cual solamente el 10% de una muestra representativa del material del filtro podrá pasar (AWWA, ASCE, 1997). Normalmente, el carbón activo granular (GAC) posee granos con tamaños oscilando desde 0,42 hasta 2,4 mm, con el coeficiente de desuniformidad oscilando desde 1,5 hasta 2,0, lo que favorece la estratificación durante el lavado con agua. El carbón activo en polvo (PAC) posee granos con tamaños comprendidos entre 0,01 y

0,10 mm. El 90% de los granos que pasan (en masa) en la curva de distribución granulométrica son menores de 0,044 mm (Di Bernardo y Dantas, 2005).

Las tasas de adsorción pueden ser muy influenciadas por el tamaño de la partícula del carbón en polvo. El compromiso es encontrar un PAC fino con la mayor tasa de adsorción y con la capacidad de ser eliminado a través de la filtración (Masschelein, 1992). Para el GAC, el tamaño de la partícula usada en un filtro también afecta la pérdida de presión, la capacidad de filtración y los requerimientos para la tasa de lavado (AWWA, ASCE, 1997).

El efecto del tamaño de la partícula afecta la tasa de adsorción en columna, considerando la tasa para encontrar el equilibrio en la determinación de la isoterma. Si la tasa de adsorción es controlada por la difusión intra-partícula, el tiempo para llegar al equilibrio con una solución a una concentración dada en una columna se aproxima al de un ensayo de laboratorio. Disminuyendo el tamaño de la partícula, el tiempo requerido para encontrar el equilibrio decrecerá. Partículas menores aumentan la caída de presión a través del carbón y necesitan de menores tasas de lavado. Sobre todo, menores partículas de GAC alcanzan el equilibrio más rápidamente que las partículas grandes, debido a la menor distancia que los compuestos orgánicos se deben difundir para encontrar el centro de la partícula. La mayor relación área superficial/volumen de las partículas menores de GAC también permite que el equilibrio de adsorción se encuentre más rápidamente. Por tanto, el tamaño de la partícula de carbón debe ser la menor posible para mejorar la eficiencia de adsorción y para minimizar el tamaño de la columna requerida (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997).

6.3.9 – Coeficiente de uniformidad

El coeficiente de uniformidad es la razón entre el tamaño de la abertura que pasará el 60% de una muestra representativa del material del filtro y el tamaño de la abertura que pasará solamente el 10% de la misma muestra.

AWWA recomienda un valor de 2,1 como coeficiente de uniformidad máximo después de lavar y escurrir un filtro de GAC. Considerando dos tipos de GAC que poseen el mismo tamaño efectivo, aquel que presente el mayor coeficiente de uniformidad (por ejemplo, 1,7 a 2,4) tendrá un mayor número de finos en las capas superiores de una carga estratificada y partículas mayores en las capas inferiores. Los coeficientes de uniformidad típicos para el GAC producidos en los Estados Unidos son menores o iguales a 1,9 (AWWA, ASCE, 1997).

6.4 – CARBÓN ACTIVO EN POLVO (PAC)

El PAC se hace de una larga variedad de materiales, incluyendo la madera, el lignito y el carbón. Normalmente el PAC es caracterizado por el número de yodo (especificado por el patrón AWWA el valor mínimo de 500 mg/g de carbón), el número de melaza y el número de fenol. Su densidad aparente oscila desde 0,36 hasta 0,74 g/cm³, dependiendo del tipo de materiales y del proceso de fabricación (AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997). En Brasil, según la especificación de la EB-2133 de la ABNT – Asociación Brasileña de Normas Técnicas (1991), citado por Di Bernardo y Dantas (2005), el límite mínimo de yodo para carbones que serán utilizados en estaciones de tratamiento de agua (ETA) es de 600 mg/g.

El PAC disponible comercialmente posee del 65% al 95% de partículas que pasan por un tamiz de malla 325 (44 μm) (AWWA, ASCE, 1997). Un parámetro importante es la distribución del tamaño de la partícula, porque, según AWWA (1990), las partículas menores de PAC flocculan más rápidamente que las partículas grandes. Najm et al (1990), citados por AWWA (1990), mostraron el efecto del tamaño de la partícula del PAC en la adsorción para un tanque con reactor de movimiento continuo, en ausencia de partículas flocculadas y de competición, en un tiempo de contacto dado.

Junto a la distribución del tamaño de la partícula y de las isotermas de adsorción típicas, otros parámetros como: la superficie interna (500 hasta 800 m^2/g), el contenido de agua (< 10% de humedad), y la densidad aparente (400 hasta 550 g/L) también deben ser especificados para la aplicación del carbón activo en el tratamiento de agua (Masschelein, 1992).

Plantas de tratamiento de aguas superficiales usan el PAC cuando hay la necesidad de controlar el sabor y el olor o eliminar productos químicos orgánicos del agua, con la opción de poder usarlo todo el tiempo (AWWA, ASCE, 1997). El PAC puede ser añadido de dos maneras: como un polvo seco o como un fango (AWWA, 1990).

La forma de aplicación del carbón activo en polvo (PAC) es añadirlo al agua, mezclarlo por un corto periodo de tiempo, y eliminarlo. Mientras el PAC esté en contacto con el agua ocurre la adsorción de moléculas (Masschelein, 1992). Las partículas del carbón, dispersas en agua, pueden ser consideradas mayores que la materia en suspensión. Así, cuando se añade el PAC antes del proceso de tratamiento, él se puede agrupar con el floculo en el pre-tratamiento o puede ser removido desde los filtros durante la limpieza de los mismos (AWWA, ASCE, 1997).

En plantas convencionales de tratamiento de agua, los puntos comunes para la aplicación del PAC son: la entrada de la planta, la mezcla rápida y el influente del filtro. La inyección del PAC en el flujo continuo de un contactor de fangos que precede la mezcla rápida, posibilita una adsorción rápida de las partículas pequeñas del PAC, y entonces es incorporado al flóculo, en la mezcla rápida, para su posterior eliminación por sedimentación y filtración (AWWA, 1990).

Por otro lado, el PAC añadido en la mezcla rápida se puede incorporar a las partículas flocculadas, siendo un factor que puede reducir la tasa de adsorción, pues el adsorbato que debe ser adsorbido por el carbón activo, debe primeramente difundirse a través de la parte del flóculo circundante a la partícula del PAC y después difundirse dentro de la partícula para poder ser adsorbido (AWWA, 1990).

La inyección durante la fase de flocculación del tratamiento puede actuar como un promotor para anticipar la coagulación, como se ilustra en la Figura 6.10 (Masschelein, 1992).

Si el PAC se añade al efluente de la sedimentación o en el afluente del filtro, la operación del filtro debe ser cuidadosa, pues el PAC, que posee partículas muy pequeñas de carbón, puede pasar por el filtro y causar agua negra y reclamación de los consumidores. Algunos sistemas de tratamiento de agua añaden el carbón en dos o más puntos de aplicación, de la siguiente forma: añadiendo una parte del carbón en la entrada del agua y la otra parte, en

una dosis menor, se añade antes de la filtración para eliminar los compuestos residuales que causan sabor y olor (AWWA, ASCE, 1997).

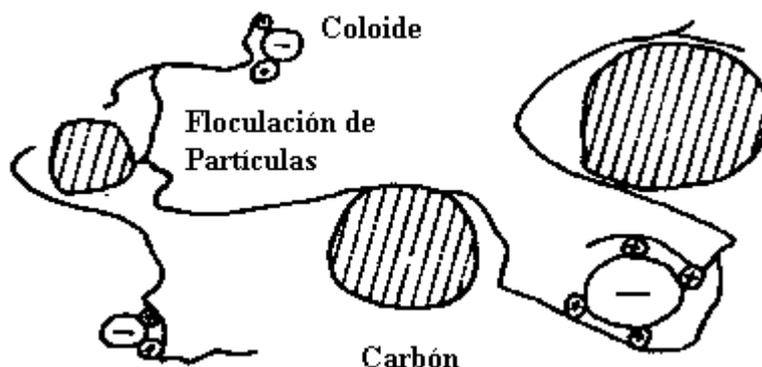


Figura 6.10 – Carbón como una ayuda en la floculación (Masschelein, 1992)

Para la selección del punto de aplicación del PAC, se debe considerar:

- El tiempo de contacto entre el PAC y los compuestos orgánicos en el manantial de agua. Este tiempo depende de la capacidad del carbón para permanecer en suspensión (normalmente, un tiempo de contacto mínimo de 15 minutos es suficiente para la mayoría de los compuestos de sabor y olor);
- Antes de que el PAC haya tenido un tiempo de contacto adecuado con el manantial de agua, las superficies de las partículas del PAC no deben ser tapadas con coagulantes u otros tratamientos químicos en el agua;
- El PAC no debe ser añadido al mismo tiempo con el cloruro o permanganato de potasio porque el PAC adsorberá estos productos químicos;
- Observar la mejor localización para añadir el PAC, que normalmente es la entrada de la planta, o la tubería del agua del manantial o un reactor dedicado a la mezcla rápida de los componentes químicos. Aplicando el PAC en la entrada del proceso de tratamiento de agua permitirá el mayor tiempo de contacto posible antes de la aplicación de otros compuestos químicos. Si el PAC es añadido más tarde, en los procesos de tratamiento, podrá haber interferencia por otros productos químicos, como coagulantes y el cloruro y la dosificación debe ser mayor, considerando el corto tiempo de contacto (AWWA, ASCE, 1997).

En la Tabla 6.2 se presentan los sitios posibles de aplicación de la suspensión del PAC y algunas ventajas y desventajas importantes sobre cada punto de aplicación. Dependiendo de la existencia de uno o más contaminantes y de la interferencia de otras características del agua bruta, el tiempo de contacto mínimo puede cambiar desde cerca de 10 minutos hasta 2 horas (Di Bernardo y Dantas, 2005).

La interacción entre el PAC y otros productos químicos del tratamiento de agua debe ser evitada tanto para una mejor adsorción del carbón activo como para el ahorro de los demás productos químicos. Por ejemplo, la mezcla del PAC con el cloruro disminuye la capacidad de adsorción del carbón activo para los compuestos seleccionados, así como el PAC añadido a un manantial de agua supersaturado con CaCO_3 u otros precipitados, o después del ablandamiento con la cal, puede llevar al revestimiento de la partícula del PAC y una correspondiente disminución en la eficiencia de la adsorción. Además de todo eso, el

carbón activo reduce químicamente las sustancias como el cloro libre o combinado, el dióxido de cloro, el ozono y el permanganato de potasio, y la demanda de estos químicos puede ser substancialmente mayor (AWWA, ASCE, 1997).

Tabla 6.2 – Sitios de aplicación de la suspensión del PAC (Di Bernardo y Dantas, 2005; AWWA, 1990; AWWA, ASCE, 1997).

Sitio de aplicación	Ventajas	Desventajas
Tomada del agua	Tiempo de contacto relativamente largo; mezcla eficiente.	Algunas sustancias que serian eliminadas por coagulación, floculación, sedimentación (o flotación) y filtración pueden ser adsorbidas, resultando mayor consumo de PAC.
Llegada del agua bruta en la ETA	Mejor control de la dosis que en el caso anterior.	Mismas desventajas del caso anterior; recomiéndase un pre-sedimentador que anteceda la coagulación.
Unidad que precede la mezcla rápida	Excelente mezcla para el tiempo de contacto diseñado; no sufre la interferencia de coagulantes; posible tiempo de contacto adicional durante la floculación y la sedimentación.	Una nueva base y un nuevo mezclador deben ser instalados; algunas competiciones pueden ocurrir entre moléculas que, de otra manera, serian removidas por la coagulación.
Unidad de mezcla rápida en la ETA	Mezcla eficiente y tiempo razonable de contacto.	Posible reducción en la tasa de adsorción por la interferencia del coagulante; tiempo de contacto a veces insuficiente para eliminar ciertas sustancias; sustancias que serian coaguladas pueden ser eliminadas (como los ácidos húmicos).
Cámara de adsorción	Diseñada para el tiempo de contacto necesario, determinado en ensayos de laboratorio.	Costo más elevado que en las alternativas anteriores.
Después de la decantación (o flotación)	Uso eficiente del PAC.	Aumento de la carga de sólidos retenidos en los filtros y reducción de la duración del ciclo de filtración.
Entrada del filtro	Uso eficiente del PAC	Posible pérdida del PAC a través de los filtros y consecuente distribución a la población.

El PAC debe ser añadido de una manera que asegure su contacto con todo el flujo. La adición a otros sitios diferentes de los indicados aquí puede no encontrar este objetivo. Además del punto de aplicación, también es necesario un tiempo de contacto suficiente. El tiempo requerido es una función importante de las características y concentración de la molécula a ser adsorbida. Un tiempo de 15 minutos es suficiente para moléculas como las de dimetilfenol (peso molecular = 122; “Co” = 90 mg/L, dosis de carbón = 250 mg/L), si la mezcla es buena, en ausencia de competición y de interferencia de partículas floculadas (AWWA, 1990).

Las cinéticas de adsorción y la capacidad a equilibrio dependen del tipo del PAC usado. Cuando el peso molecular aumenta, la tasa de difusión disminuye. Como los suministros comerciales de PAC pueden contener un largo porcentaje de partículas mayores que las del tamiz de número 325, se requerirán mayores tiempos para llegar al equilibrio. Así, estos valores deben ser tomados solamente como una estimación grosera. En el caso de no llegar al equilibrio en el tiempo de contacto previsto, se puede aumentar la dosis del PAC para compensar (AWWA, 1990).

La dosis de PAC se obtiene por ensayos de “jar test”. En estos ensayos, es importante adoptar unos parámetros que se correspondan lo más posible con los que serán encontrados en planta a gran escala, como por ejemplo: una tasa de mezcla que no permita al PAC asentarse; la dosis química, la mezcla rápida, y el tiempo de sedimentación. Con estos ensayos, se puede trazar la gráfica del porcentaje eliminado o la concentración final del contaminante frente a la dosis, lo que permite determinar la cantidad requerida a ser dosificada. Se debe considerar esta dosis solamente como una estimación de la dosis para la planta a gran escala debido a las muchas diferencias entre el tratamiento en “jar test” y en planta. Además de estimar la dosis, pueden ser necesarios algunos ensayos de laboratorio y ensayos piloto para determinar el mejor polímero para evitar que el PAC entre en el filtro (AWWA, 1990).

La dosis mínima necesaria para la adsorción de una sustancia cualquiera, puede ser estimada utilizando la ecuación que se indica a continuación, considerando que el equilibrio del PAC con la sustancia orgánica que se pretende eliminar ocurre durante el periodo de tiempo fijado (Di Bernardo y Dantas, 2005):

$$Dosis_{PAC\ min} = \frac{C_0 - C_e}{q_{e,max}} \quad [6.15]$$

donde:

$Dosis_{PAC\ min}$ = Dosis mínima del PAC (mg/L);
 C_0 e C_e = Concentraciones del contaminante en el influente y en el efluente, respectivamente (mg/L); y
 $q_{e,max}$ = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

Se puede escribir la ecuación [6.15] como:

$$\frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \quad [6.16]$$

o

$$\frac{V}{m} = \frac{q_e}{C_0 - C_e} \quad [6.17]$$

donde el término “V/m” se define como el volumen específico y representa el volumen del líquido que se puede tratar con una cantidad dada de carbón (Metcalf & Eddy, 2003) y “ $q_e = KC_e^{1/n}$ ” (AWWA, 1990).

La dosificación del PAC depende del tipo y de la concentración de los compuestos orgánicos presentes. Para el control del sabor y del olor, la dosis común puede cambiar desde 2 hasta 20 mg/L, pero, considerando episodios severos de sabor y olor o derramamiento de compuestos químicos orgánicos, la dosis puede llegar hasta 100 mg/L (AWWA, ASCE, 1997).

La capacidad del filtro para retener el carbón es un factor limitante en la dosificación máxima del PAC. Otro factor limitante para la dosificación es la tasa de aumento en la pérdida de carga en el filtro, que puede aumentar con el aumento de la dosificación del PAC. Una opción es utilizar polielectrólitos para retener el PAC, en el caso de la dosificación máxima no sea suficiente para eliminar la cantidad de contaminantes presentes, pero esta práctica requiere una supervisión cuidadosa (AWWA, 1990).

Algunas precauciones se requieren para utilizar el PAC. Según AWWA, ASCE (1997), el carbón en polvo es potencialmente explosivo. Entonces, si existe la posibilidad de contacto con el PAC, los motores deberán ser a prueba de explosión. Otro cuidado es en el almacenamiento, pues el PAC puede adsorber compuestos orgánicos, incluyendo gases que pueden reducir su eficiencia. En realidad, el carbón debe ser almacenado separadamente, en un área climatizada. Otra recomendación es que todas las partes metálicas en contacto con el carbón deben ser de acero inoxidable 316”, debido a que el PAC húmedo es altamente corrosivo (AWWA, ASCE, 1997).

La principal característica del PAC que lo diferencia del GAC es el tamaño de la partícula. Además del tamaño de la partícula, el GAC se caracteriza por una gran superficie interna y por pequeños poros, mientras el PAC está asociado a una menor superficie interna y a grandes poros (Di Bernardo y Dantas, 2005; AWWA, ASCE, 1997).

Las principales ventajas para la utilización del PAC son el bajo costo de inversión y la capacidad para cambiar las dosis del PAC cuando hay cambios en la calidad del agua. La última ventaja es especialmente importante para sistemas que no requieren un adsorbente durante todo el año (AWWA, 1990). Las instalaciones para el uso del PAC son menos caras, si se comparan a las columnas de GAC; su aplicación puede cambiar con la necesidad y no hay costos de regeneración del carbón; pero, la eficiencia de adsorción del PAC es menor que la del GAC, pues las columnas reciben agua filtrada como influente y la producción de lodo (masa seca), con el PAC, es mayor (Di Bernardo y Dantas, 2005).

6.5 – CARBÓN ACTIVO EN GRANO (GAC)

La tendencia en la aplicación del carbón activo para el tratamiento de agua potable es filtrar a través del GAC, principalmente si el manantial de agua bruta es altamente contaminado (Masschelein, 1992), pues el GAC tiene una excelente capacidad de

adsorción para muchas sustancias indeseables, y él puede ser regenerado (algunas veces se llama reactivación) cuando es necesario (AWWA, 1990).

El GAC debe ser considerado seriamente para el abastecimiento de agua en las siguientes situaciones: cuando están presentes en el agua compuestos olorosos o químicos orgánicos sintéticos peligrosos para la salud; cuando hace falta prevenir la entrada, en el agua final, de compuestos orgánicos de vertidos, o en situaciones que requieren el control de *trihalomethanos* (AWWA, 1990).

Los filtros de GAC son columnas o capas que permiten una mayor capacidad de adsorción y mayor facilidad en el control del proceso cuando son comparados con el PAC. El mayor costo del GAC es compensado por la mejor eficiencia, principalmente cuando es importante la eliminación de compuestos orgánicos de manera continua (AWWA, 1990).

La Tabla 6.3 da las especificaciones típicas para el carbón activo granular (Metcalf & Eddy, 2003) y la Figura 6.11 ilustra las tres opciones básicas para localización de la etapa de tratamiento con el GAC, tanto para plantas de tratamiento de agua nuevas como para las existentes, descritas a continuación:

- Adsorción en la prefiltración, delante del proceso de filtración convencional (adsorción con prefiltro);
- Adsorción en la pos-filtración, después del proceso de filtración convencional (adsorción con post-filtro);
- Filtración/adsorción, combinando filtración de agua y filtración con GAC dentro de un único proceso (filtro-adsorción) (AWWA, ASCE, 1997).

Tabla 6.3 – Especificaciones típicas para el GAC (Metcalf & Eddy, 2003)

Parámetro	Unidad	Valor
Área superficial total	m ² /g	700 – 1300 ^a
Densidad a granel	kg/m ³	400 – 440 ^a
Densidad de la partícula húmeda	kg/L	1,3 – 1,5 ^a
Tamaño efectivo	mm	0,8 – 0,9 ^a
Coefficiente de uniformidad	UC	≤ 1,9
Diámetro medio de la partícula	mm	1,5 – 1,7
Número de yodo	mg/g	850 (mínimo)
Número de abrasión	nº de abrasión	70 (mínimo)
Contenido de ceniza	%	8 (máximo)
Contenido de mezcla	%	4 – 6 (máximo)

^a Depende del origen del material del carbón

A pesar de que el GAC, recientemente, ha sido usado tanto como un sustituto del medio filtrante granular como un proceso adicional al proceso de tratamiento convencional, la opción más convencional, para la mayoría de las aplicaciones, es la adsorción post-filtración, donde se aplica el GAC después que el agua ha recibido el tratamiento completo. Como sustituto del medio filtrante, el filtro con carbón activo es capaz de funcionar de la misma manera que un filtro ordinario (en la eliminación de la materia

suspendida), pero también elimina compuestos orgánicos. Con todo, los Europeos usan los filtros de adsorción con el GAC a la salida de filtros ordinarios (en la mayoría de los casos), precedidos por un proceso de pre-ozonización. En esta opción, el único objetivo del GAC es de eliminar compuestos orgánicos disueltos, productos que producen sabor y olor, pesticidas, otros compuestos orgánicos sintéticos y subproductos de la desinfección. El GAC ha demostrado ser eficiente también en la eliminación del mercurio orgánico. Se puede optimizar el carbón usado y minimizar la frecuencia de regeneración, proporcionando un proyecto eficiente para el GAC (AWWA, ASCE, 1997; Kawamura, 2000).

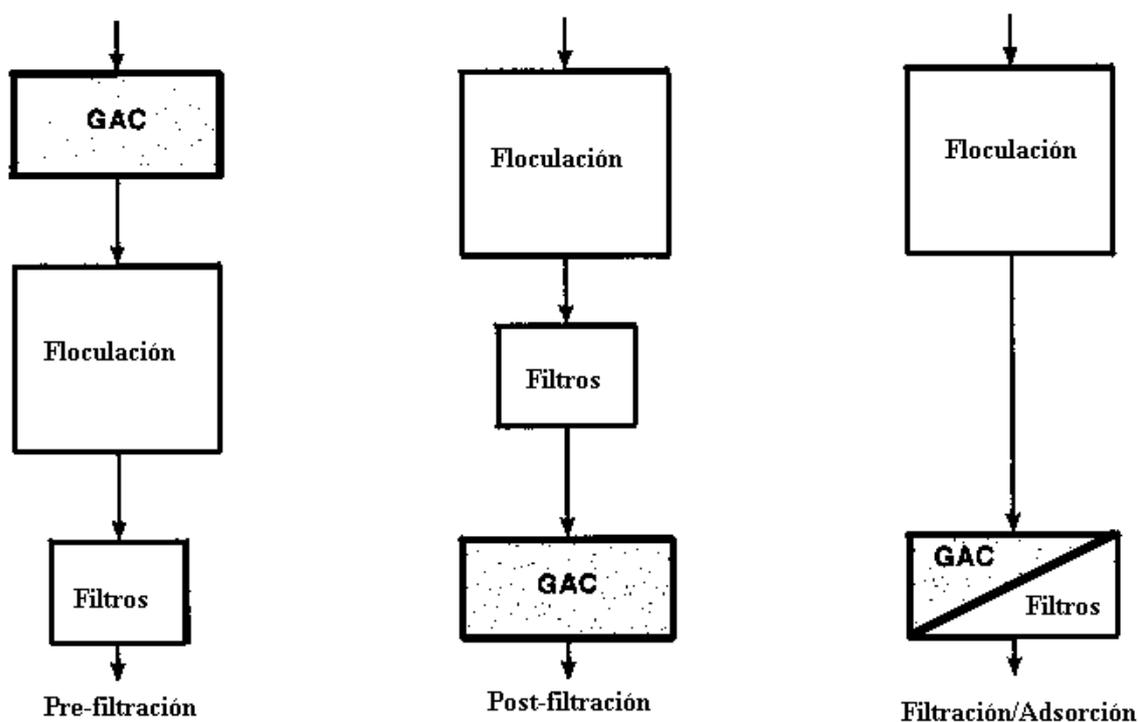


Figura 6.11 – Opciones básicas para la localización del tratamiento con el GAC (AWWA, ASCE, 1997).

El tipo y el nivel del pre-tratamiento antes del filtro de adsorción con el carbón activo granular se determinan por las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos. Para compuestos orgánicos con gran peso molecular, la coagulación y floculación con clarificación son muy eficientes. La mayoría de los compuestos altamente volátiles y los de bajo peso molecular pueden ser eliminados por flujo de aire en las columnas del GAC (Kawamura, 2000).

La actividad biológica es la base de una de las tendencias modernas en la utilización del carbón activo, pues las columnas del carbón activo normalmente contienen un número significativo de bacterias. Un resultado obtenido filtrando el agua en un filtro de carbón fue la reducción de por lo menos el 20% de DBO₅, donde las condiciones generales (pH, temperatura, nutrientes) capacitaron el desarrollo de las bacterias (Masschelein, 1992).

Como una técnica de filtración, el uso del carbón activo es también particularmente efectivo en la eliminación del hierro. Él puede eliminar o disminuir el número de virus y permanece marginal para la eliminación de los metales pesados. Con respecto a la

eliminación del hierro, su contenido en el efluente, después de la filtración con carbón activo, debe ser menor que 0,03 mg Fe/L. Aunque el rendimiento de la eliminación directa de los metales pesados con el carbón activo, puede ser marginal, en cambio puede ser importante en la eliminación de compuestos organo metálicos (Masschelein, 1992).

De acuerdo con Masschelein (1992), cuando la eliminación de productos orgánicos es una preocupación, la capacidad de oxidación se ve significativamente mejorada hasta el punto de poderse obtener valores muy bajos de la demanda química de oxígeno (≤ 2 mg/L) o COT (≤ 1 mg/L). El contenido de fenol puede ser también reducido significativamente, mientras los detergentes son adsorbidos del 70 % hasta el 80% (Masschelein, 1992).

EPA (2001) recomienda el PAC como alternativa adecuada para la eliminación de los compuestos químicos orgánicos sintéticos, pero considera el GAC como la mejor opción para la eliminación de los contaminantes del agua potable. La eficiencia de ambos carbones, en grano y en polvo, para la eliminación de contaminantes específicos, se determina por ensayos de laboratorio.

La gran ventaja para el uso del carbón activo granular es el margen de seguridad incorporada, sin tener que preocuparse por las fluctuaciones en la calidad del agua bruta. Como medidas de seguridad adicionales, cada efluente de filtro puede ser mezclado con otros antes de la distribución (Masschelein, 1992).

Tabla 6.4 – Guía para los filtros de carbón activo (Masschelein, 1992).

Parámetros	Velocidad de Filtración (m/h)	Profundidad de la capa (m)	Tiempo de contacto con el carbón – EBCT (min)
Decloración	25 – 30	2	2 – 4
Eliminación de sabor y olor	20 – 30	2 - 3	6 – 10
Eliminación de Orgánicos	10 – 15	2 - 3	8 – 15
Carbón activo Biológico	8 – 12	2 - 4	15 – 25

6.5.1 - Agotamiento

El agotamiento puede ser definido como el punto, donde la concentración de un contaminante en el efluente excede el requerimiento del tratamiento. Para definir el agotamiento del GAC, normalmente se utiliza como patrón el carbono orgánico total (COT). Como regla general, se decide regenerar o sustituir el GAC cuando la concentración del efluente de un filtro de GAC supera el límite por tres o más días consecutivos (AWWA, ASCE, 1997).

“El agotamiento depende de la calidad del afluente y del carbón activo. El tiempo del comienzo del agotamiento depende del tipo y de la profundidad del carbón, así como de las características específicas del soluto. Las curvas de agotamiento son importantes para el proyecto porque ellas definen la relación entre los parámetros físicos y químicos del sistema de carbón (por ejemplo, caudal, tamaño de la columna, tasa de agotamiento del

carbón), la determinación del número de columnas, su distribución (en serie o en paralelo) y requerimientos del efluente de la planta de tratamiento” (AWWA, ASCE, 1997).

6.5.2 - Diseño de filtros de adsorción con GAC

Los principales factores que debe considerar un proyecto para determinar el volumen requerido de GAC son: el agotamiento, el tiempo de contacto del vertido con el carbón (EBCT), la carga hidráulica, la profundidad del carbón y el número de columnas (AWWA, ASCE, 1997; Metcalf & Eddy, 2003).

Usando el análisis dimensional, se puede simular el comportamiento de un sistema a escala real, con una pequeña planta. Los parámetros sacados de la planta pequeña son considerados iguales, tanto para grandes cuanto para pequeños sistemas (AWWA, ASCE, 1997). Informaciones típicas para el diseño se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 – Valores de diseño típicos para contactores de GAC (Adaptado de Sontheimer et al, 1998, citado por Metcalf & Eddy, 2003)

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Tasa de flujo volumétrica	V	m ³ /h	50 – 400
Volumen de carbón	V _b	m ³	10 – 50
Área de la sección transversal	A _b	m ²	5 – 30
Longitud	D	m	1,8 – 4,0
Fracción de vacío	α	m ³ /m ³	0,38 – 0,42
Densidad del GAC	ρ	kg/m ³	350 – 550
Velocidad aproximada	v _f	m/h	5 – 15
Tiempo de contacto efectivo	t	min	2 – 10
Tiempo de contacto de la columna vacía	EBCT	min	5 – 30
Tiempo de operación	t	día	100 – 600
Volumen del flujo	V _L	m ³	10 – 100
Rendimiento específico	V _{sp}	m ³ /kg	50 – 200
Volumen del lecho	BV	m ³ /m ³	2.000 – 20.000

La carga superficial se define de la misma manera que para los filtros granulares convencionales, y el caudal de agua, que pasa a través del filtro de GAC, se expresa en metros cúbicos por metro cuadrado (m³/m²). Para los filtros de carbón activo en grano, la carga superficial oscila de 5 hasta 24 m³/m²/h, a pesar de que las tasas más usadas oscilan de 5 hasta 15 m³/m²/h (AWWA, ASCE, 1997).

Las siguientes ecuaciones pueden ser utilizadas para calcular la tasa volumétrica y la tasa de uso del carbón, asumiendo que todo el carbón presente en la columna alcanzará el equilibrio con la concentración del adsorbato en el afluente (Di Bernardo, 1993):

$$TV = \frac{q_{eo} \cdot \rho_c}{(C_o - C_e)} \quad [6.18]$$

y

$$TU = \frac{C_o - C_e}{q_{eo}} \quad [6.19]$$

donde:

- TV = Tasa volumétrica (litros de agua tratada por litro de carbón);
- TU = Tasa de uso del carbón (gramos de GAC por litro de agua);
- q_{eo} = Capacidad de adsorción en relación a la concentración inicial (mg/g);
- C_o = Concentración inicial (mg/L);
- C_e = Concentración del efluente (mg/L); y
- ρ_c = Masa específica aparente del GAC (g/L).

Cuando se proyecta una columna de adsorción, se debe tener en cuenta la forma y la inclinación del gradiente de adsorción, pues estos factores dependen de la capacidad del carbón activo para adsorber la impureza. Los datos son trazados colocando en la abscisa el volumen (vacío) del filtro donde el flujo de agua pasará. La Figura 6.12 indica que, comparando la eficiencia de la eliminación del soluto, se puede usar una columna menor para la sustancia “2” que para la sustancia “1” (Masschelein, 1992).

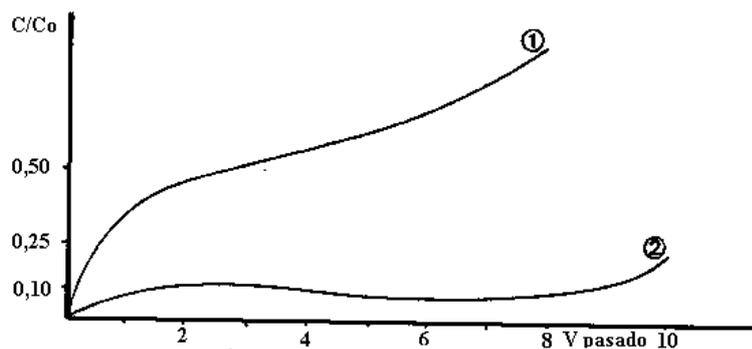


Figura 6.12 – Curva de “break-through” (Masschelein, 1992).

En situaciones reales, normalmente se utiliza la ecuación que se indica a continuación para filtros industriales, plantas piloto e investigaciones de laboratorio (Masschelein, 1992).

$$\log \frac{C}{C_0} = \alpha \int_0^t Q(C_0 - C) dt + \beta = M_t + \beta \quad [6.20]$$

Para el diseño, también son muy convenientes el movimiento de la zona de transferencia de masa (MTZ) y la ecuación EBCT (tiempo de contacto con el lecho de carbón) que serán presentados en los subtítulos 6.5.2.1 y 6.5.2.2 (Masschelein, 1992).

6.5.2.1 – Zona de transferencia de masa (MTZ)

De acuerdo con Masschelein (1992), la columna de carbón debe ser considerada como un proceso de muchas etapas. En la entrada de la columna, el carbón entra en contacto con el líquido contaminado, y al final de la columna con el agua purificada. Entre la entrada y la

salida hay un gradiente de la impureza adsorbida, que se mueve en dirección a la salida cuando el carbón está agotado.

En otras palabras, cuando el agua residual fluye a través de una columna de carbón activo, esta agua se va purificando progresivamente conforme desciende a través de la columna y los contaminantes se separan gradualmente. No hay una línea neta entre el agua purificada y la alimentación. En lugar de esta línea, se forma una zona de transición en la columna, en la cual la concentración de contaminante varía desde un máximo, al final de la zona, hasta prácticamente cero en la parte inicial de la misma. Esta zona se denomina zona de adsorción o zona de transferencia de masa (MTZ) y es la porción activa de la columna (Ramalho, 1996; Metcalf & Eddy, 2003).

Las curvas de ruptura (Figura 6.13) muestran el movimiento progresivo de esta zona de adsorción. La concentración del efluente se indica en la ordenada de la curva de ruptura (en mg/L de DQO o COT, por ejemplo) y la duración del flujo a través de la columna se indica en la abscisa (Ramalho, 1996; Metcalf & Eddy, 2003).

La extensión de la MTZ es típicamente una función de las características del carbón activo y de la carga hidráulica aplicada a la columna. A la medida que las capas superiores del carbón en grano quedan saturadas con material orgánico, la MTZ se mueve hacia abajo de la columna, hasta que ocurra la ruptura, conforme la Figura 6.14. La ruptura ocurre cuando la concentración del efluente alcanza 5 por 100 del valor del afluente. El agotamiento ocurre cuando la concentración del efluente es igual al 95 por 100 de la concentración del afluente. En un agotamiento completo, la concentración del efluente es igual a la concentración del afluente. Una observación importante es que debajo de la MTZ no ocurrirá adsorción dentro de la columna (Metcalf & Eddy, 2003).

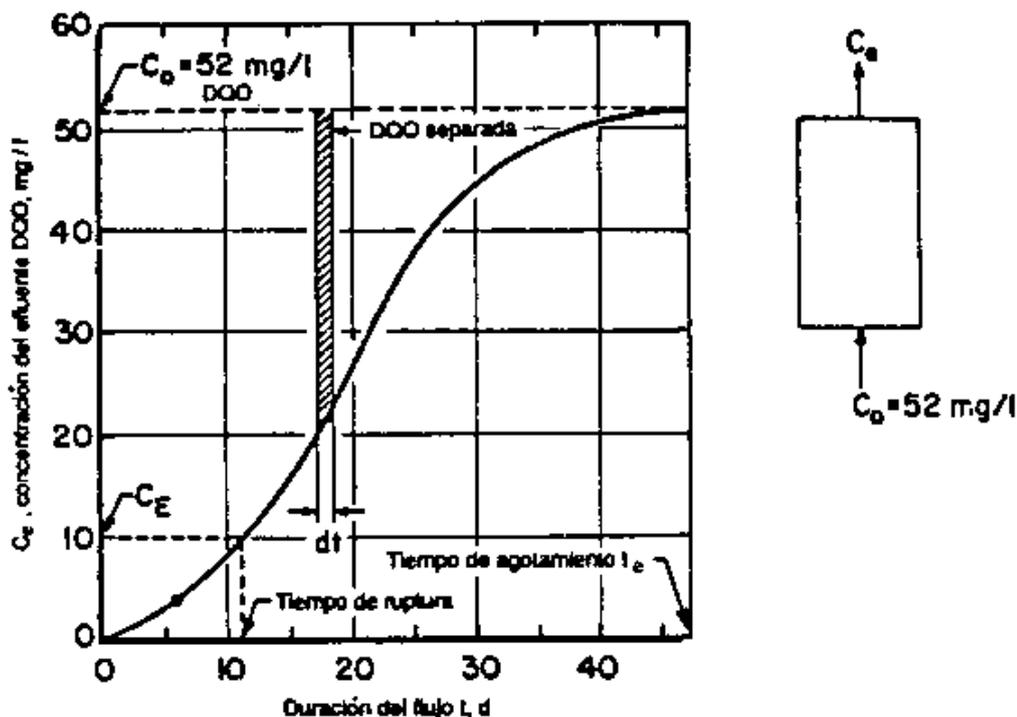


Figura 6.13 – Curva típica de ruptura para adsorción en carbón activo (Ramalho, 1996).

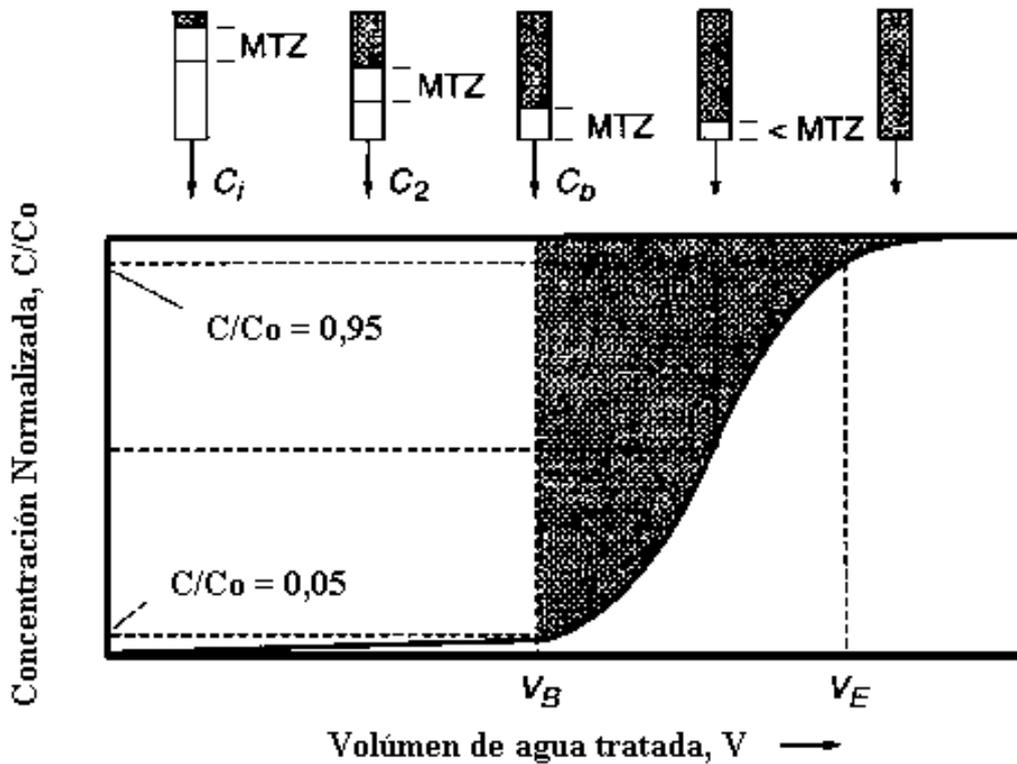


Figura 6.14 – Curva de ruptura típica para carbón activo mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (MTZ) a flujo constante (traducida) (Metcalf & Eddy, 2003).

La longitud total del lecho de carbón puede ser subdividida (Figura 6.15), conforme Masschelein (1992), en una longitud saturada, “ L_s ”, y una longitud no usada, que es la zona de transferencia de masa (MTZ):

$$L_F = L_S + MTZ \quad [6.21]$$

El desplazamiento del frente saturado es constante con respecto al volumen a lo largo de la columna o al tiempo necesario para atravesarla. Así:

$$\frac{L_S}{L_F} = \frac{t_S}{t_{st}} = \frac{V_S}{V_{st}} \quad [6.22]$$

Considerando que el “st” representa el estado estable o estequiométrico del equilibrio de adsorción, tenemos:

$$MTZ = L_F x \frac{t_{st} - t_B}{t_{st}} \quad [6.23]$$

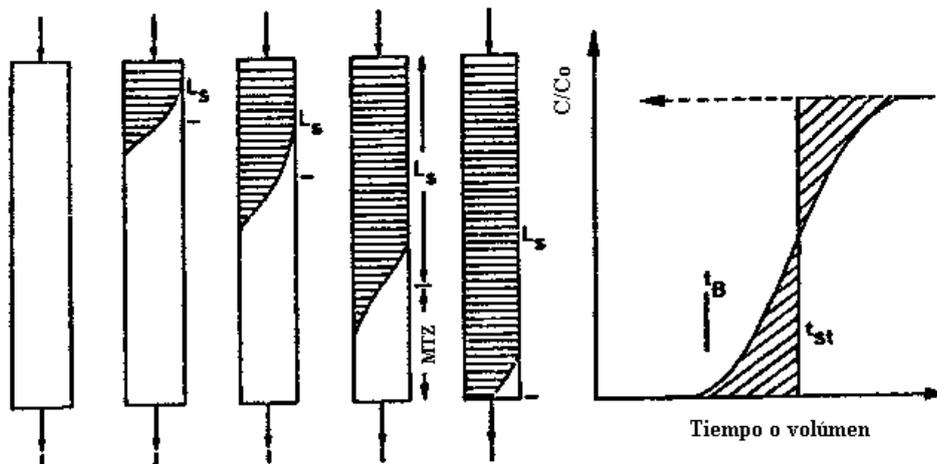


Figura 6.15 – Movimiento de la zona de transferencia de masa (Masschelein, 1992).

6.5.2.2 - Criterio EBCT (tiempo de contacto en la columna)

El tiempo de contacto en la columna de adsorción (EBCT) se define como la razón entre el volumen del filtro (vacío) y el flujo de agua que pasa por el carbón. Otra alternativa para el cálculo del EBCT es dividir la profundidad del GAC por la velocidad lineal del agua fluyendo a través de la columna de carbón. Así, el tiempo de contacto se describe como (AWWA, ASCE, 1997; AWWA, 1990; Masschelein, 1992):

$$EBCT = \frac{V}{Q} \quad [6.24]$$

o

$$EBCT = \frac{L_{Lecho}}{Q/A} = \frac{L_{Lecho}}{velocidad} \quad [6.25]$$

donde:

- V = Volumen del \square carbón o volumen del filtro vacío (m^3);
- Q = Caudal (m^3/h);
- L_{Bed} = Profundidad del lecho de carbón (m); y
- A = Área de la columna (m^2).

Debido a la facilidad de cálculo, normalmente se usa el EBCT en lugar del tiempo de detención, pero se debe tener en cuenta que el EBCT es un tiempo de residencia falso. Para el cálculo del tiempo de retención real, hay que considerar la porosidad del lecho de carbón, que cambia con el tamaño y con el tipo de carbón (AWWA, ASCE, 1997). De esta manera, el tiempo de contacto real es el resultado del EBCT y de la porosidad interpartícula, y esta porosidad está normalmente cerca de 0,4 hasta 0,5 (AWWA, 1990).

El EBCT y el caudal determinan la cantidad de carbón en la unidad de adsorción. Así, se pueden obtener diferentes EBCTs, manteniendo el caudal constante y haciendo cambios en la profundidad de la capa de carbón; o fijando la profundidad y variándose el flujo (AWWA, ASCE, 1997).

El EBCT influencia el tiempo de operación del GAC entre sustitución y regeneración. Largos EBCTs pueden retrasar el agotamiento y mejorar la tasa de utilización del carbón; mientras que pequeños EBCTs pueden adelantar el agotamiento. Los EBCTs, para la mayoría de las aplicaciones en tratamiento de agua, oscilan entre 5 y 25 minutos. Pero, un EBCT práctico está en el rango de 7,5 hasta 10 minutos (AWWA, ASCE, 1997; Kawamura, 2000).

El tiempo de contacto cambia con la granulometría del carbón. Por ejemplo: para granulometría fina, normalmente el tiempo de contacto de 30 minutos es suficiente, mientras que para la granulometría gruesa el tiempo necesario es de 1 hora (Masschelein, 1992).

Para determinar el tiempo de contacto con el objetivo de obtener la máxima eficiencia, deben seguirse los siguiente pasos, siempre a una misma temperatura: 1º) Hacer una mezcla de una alícuota de la solución (por ejemplo, 1 L) con una dosis dada del carbón activo (por ejemplo, 20 mg a 1 g); 2º) Agitar durante 5, 10, 20, 30, 40, 60 y 80 minutos; 3º) Obtener la concentración residual del compuesto indeseado, después de haber filtrado el carbón; 4º) Trazar una gráfica del porcentaje de impureza eliminada frente al tiempo de contacto; y 5º) Ensayar el tiempo de contacto para los varios carbones, en una base comparativa, junto con las isotermas de adsorción. Considerar que los datos de la isoterma no sustituyen los resultados experimentales obtenidos en columna (Masschelein, 1992).

La Figura 6.16 muestra el comportamiento ideal y real de la adsorción de un soluto presente en una solución pasada en una columna; y la Figura 6.17 muestra un EBCT proporcional para fenol (Masschelein, 1992).

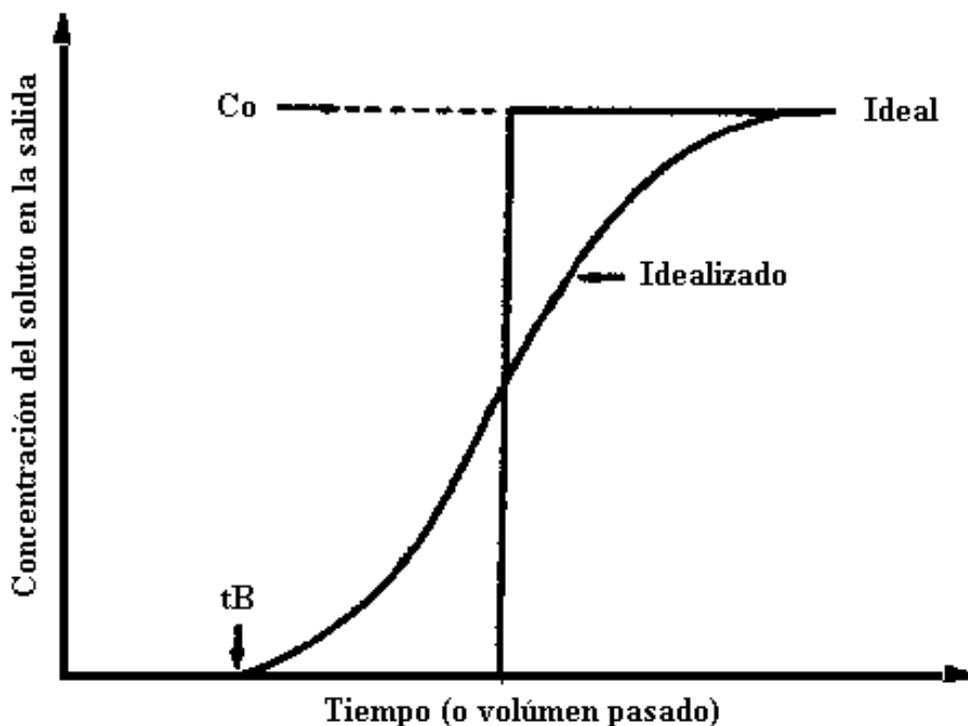


Figura 6.16 – Perfil “break-through” de los filtros de carbón activo (Masschelein, 1992).

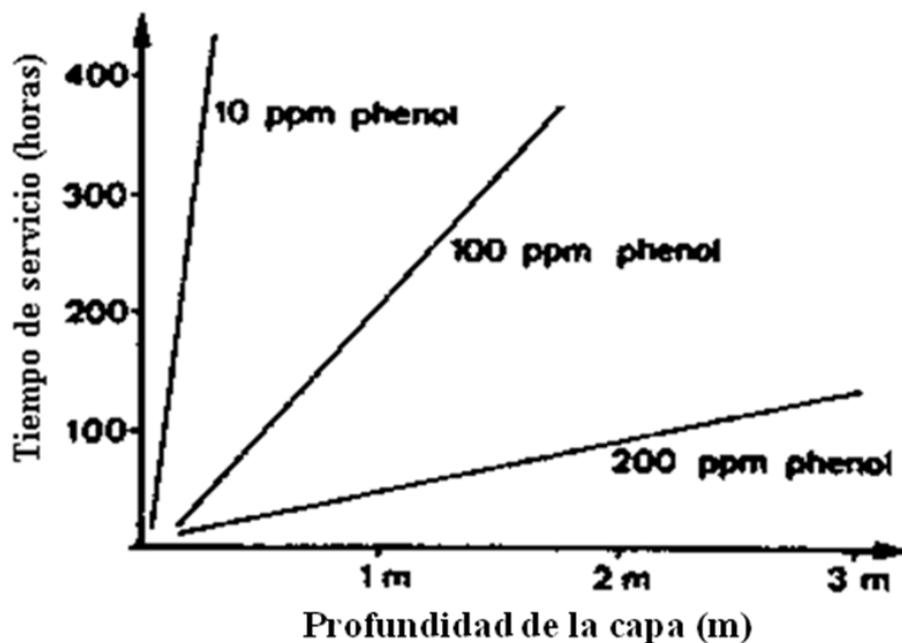


Figura 6.17 – EBCT proporcional para fenol (Masschelein, 1992).

6.5.2.3 – Parámetros de operación de la columna GAC

Se debe seguir las etapas 1 al 6, de acuerdo con Metacalf & Eddy (2003):

1. Cálculo del tiempo de contacto en la columna

$$EBCT = \frac{V_b}{Q} = \frac{A_b D}{v_f A_b} = \frac{D}{v_f} \quad [6.26]$$

donde:

- EBCT = tiempo de contacto en la columna (o lecho), h;
- V_b = Volumen del GAC en la columna, m^3 ;
- Q = Caudal, m^3/h ;
- A_b = Área de la sección transversal de la columna (o lecho) del filtro de GAC, m^2 ;
- D = Profundidad del GAC en la columna, m; y
- v_f = Velocidad lineal aproximada, m/h.

2. Densidad del carbón activo

La densidad del carbón activo se define como:

$$\rho_{GAC} = \frac{m_{GAC}}{V_b} \quad [6.27]$$

donde:

ρ_{GAC} = Densidad del carbón activo granular, g/L;
 m_{GAC} = Masa del carbón activo granular, g; y
 V_b = Volumen del lecho del filtro de GAC, L.

3. Rendimiento específico, expresado en m³ de agua tratada por gramo de carbón

$$\text{Rendimiento específico, m}^3/\text{g} = \frac{Q_t}{m_{GAC}} = \frac{V_b t}{EBCT * m_{GAC}} \quad [6.28]$$

Usando las ecuaciones 6.27 y 6.28, se puede escribir:

$$\text{Rendimiento específico} = \frac{V_b t}{EBCT(\rho_{GAC} * V_b)} = \frac{t}{EBCT \rho_{GAC}} \quad [6.29]$$

4. Tasa de uso del carbón (CUR) expresado como gramos de carbón por m³ de agua tratada

$$\text{CUR, g/m}^3 = \frac{m_{GAC}}{Q_t} = \frac{1}{\text{rendimiento específico}} \quad [6.30]$$

5. Volumen de agua tratada para un EBCT dado, expresado en litros, L

$$\text{Volumen de agua tratada, L} = \frac{\text{masa del GAC para un EBCT dado}}{\text{tasa de uso del GAC}} \quad [6.31]$$

6. Vida de la columna, expresada en días, d

$$\text{Vida de la columna, d} = \frac{\text{Volumen de agua tratada para un EBCT dado}}{Q} \quad [6.32]$$

La profundidad del filtro debe ser aumentada para períodos de trabajo más largos o para mayores concentraciones del soluto. Esta necesidad requiere soluciones prácticas, como: una disposición en serie o una subdivisión del flujo total de agua en algunos sub-flujos (Masschelein, 1992).

6.5.2.4 – Disposición de las columnas

6.5.2.4.1 – Disposición en serie

El proceso de adsorción, utilizando la disposición en serie, es conveniente para adsorción continua, donde una única columna no presentaría la profundidad requerida. En esta disposición, las columnas consecutivas se saturan progresivamente una cada vez, conforme Figura 6.18. Normalmente este arreglo presenta un alto costo de válvulas y tuberías. De

cualquier manera, la posibilidad para la manipulación individual de cada columna permanece abierta (Masschelein, 1992).

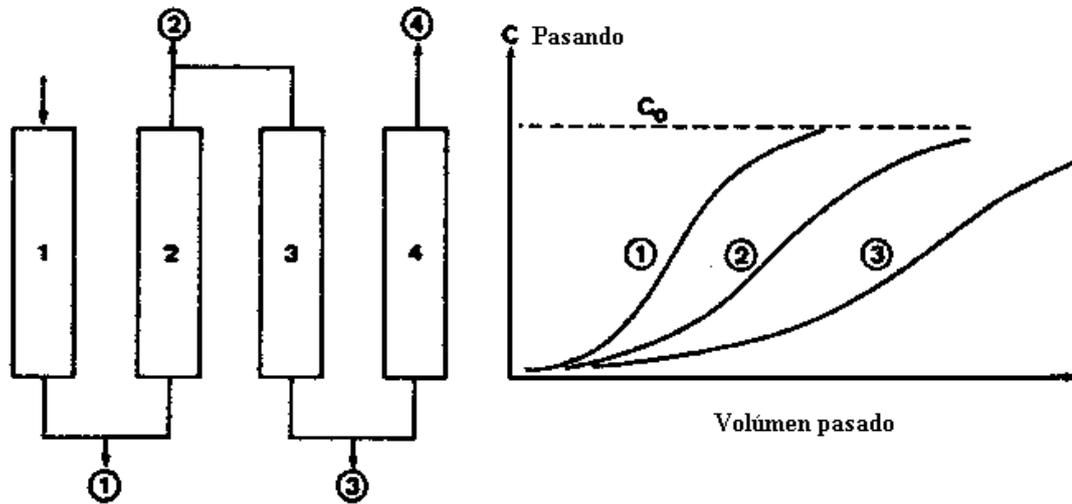


Figura 6.18 – Principios de la disposición en serie (Masschelein, 1992).

6.5.2.4.2 – Disposición en paralelo

Al contrario de la disposición en serie, el arreglo en paralelo (Figura 6.19) no aumenta la profundidad de la columna, pero es muy conveniente para los filtros cambiantes y para la regeneración del adsorbente en un filtro agotado (Masschelein, 1992).

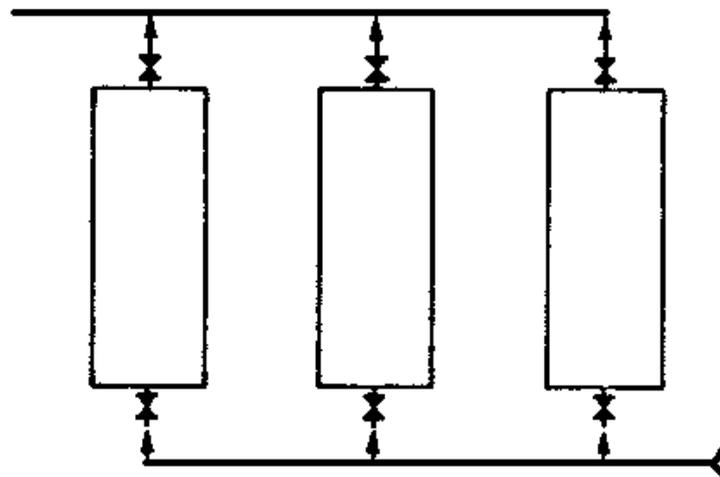


Figura 6.19 – Principio de la disposición en paralelo (Masschelein, 1992).

6.5.3 – Lavado del GAC

El lavado de los filtros de GAC siempre está previsto en los diseños, pues esta etapa es esencial para eliminar sólidos, para mantener las propiedades hidráulicas deseadas del lecho y para controlar el crecimiento biológico. Pero, a pesar de su importancia, el lavado debe ser minimizado, debido a su efecto en la eficiencia de la adsorción (AWWA, 1990).

Durante el lavado, puede ocurrir la mezcla del lecho. Pero, después del lavado, el gran coeficiente de uniformidad de la mayoría de los carbones activos comercializados es responsable de promover la reestratificación del GAC (AWWA, 1990).

6.5.4 – Actividad biológica

La actividad biológica en el GAC posee muchos aspectos benéficos. Uno de estos aspectos es que algunos compuestos específicos pueden ser mejor eliminados por oxidación biológica que por adsorción, como es el caso del fenol, de los compuestos geosmina y metilisoborneol (MIB) que causan olor, del p-nitrofenol, del ácido salicílico, del amonio y, probablemente, de muchos otros compuestos (AWWA, 1990).

6.5.5 – Regeneración y reactivación del GAC

Regeneración es un término que se usa para describir todo el proceso utilizado para recuperar la capacidad de adsorción del carbón agotado. La reactivación del carbón granular utiliza esencialmente el mismo proceso usado para fabricar el carbón activo a partir del material bruto (Metcalf & Eddy, 2003). Para Masschelein (1992), la regeneración involucra dos fases consecutivas: la desorción de la materia fijada en el carbón y la reactivación, restaurando la superficie interna y la estructura de los poros.

Normalmente es rentable regenerar y reutilizar el GAC, teniendo en cuenta que el GAC es caro, comparado con un filtro de arena y antracito (AWWA, ASCE, 1997). Dependiendo de la aplicación, los carbones usados en tratamiento de agua requieren regeneración a partir de los 6 meses hasta los 5 años (AWWA, ASCE, 1997; Kawamura, 2000).

De acuerdo con AWWA, ASCE (1997), los tres métodos más comunes para la regeneración del GAC son el vapor, el térmico y el químico. De los tres métodos, la regeneración térmica es la más ampliamente usada, mientras que las técnicas de regeneración química o a vapor son usadas principalmente en sistemas industriales diseñados para recuperar el adsorbato. En realidad, la regeneración a vapor es un método limitado al carbón que ha sido saturado con un tipo y nivel limitado de compuestos volátiles.

Un sistema de regeneración completo (o un proceso de reactivación) consiste típicamente en un horno, que incluye un sistema de alimentación, un sistema de secado y un proceso de reactivación (AWWA, ASCE, 1997). La Figura 6.20 presenta algunos equipos usados para la reactivación del GAC.

La regeneración térmica es un proceso pirolítico que quema los compuestos adsorbidos. En este proceso, el GAC seco se calienta hasta aproximadamente 815°C, bajo condiciones controladas, y el vapor se usa para impedir que el carbón se encienda. Después de eso, el GAC se apaga con agua y se encamina para la reutilización. Durante el proceso completo, aproximadamente del 10 al 15 por 100 del GAC original se pierde. Todos los hornos usados en la regeneración térmica del GAC son muy caros. Los tipos más comunes son el horno de múltiples pasos, el reactor de lecho fluidificado, el horno rotatorio y el horno de rayos infrarrojos (Kawamura, 2000; Di Bernardo y Dantas, 2005).

En la regeneración térmica, tanto el carbón agotado cuanto el regenerado se transfieren, en forma de lodo, a través de tubería de acero inoxidable, por largas distancias. Para alimentar el horno con el GAC agotado, se usa el transportador tipo tornillo, también de acero inoxidable (Kawamura, 2000).

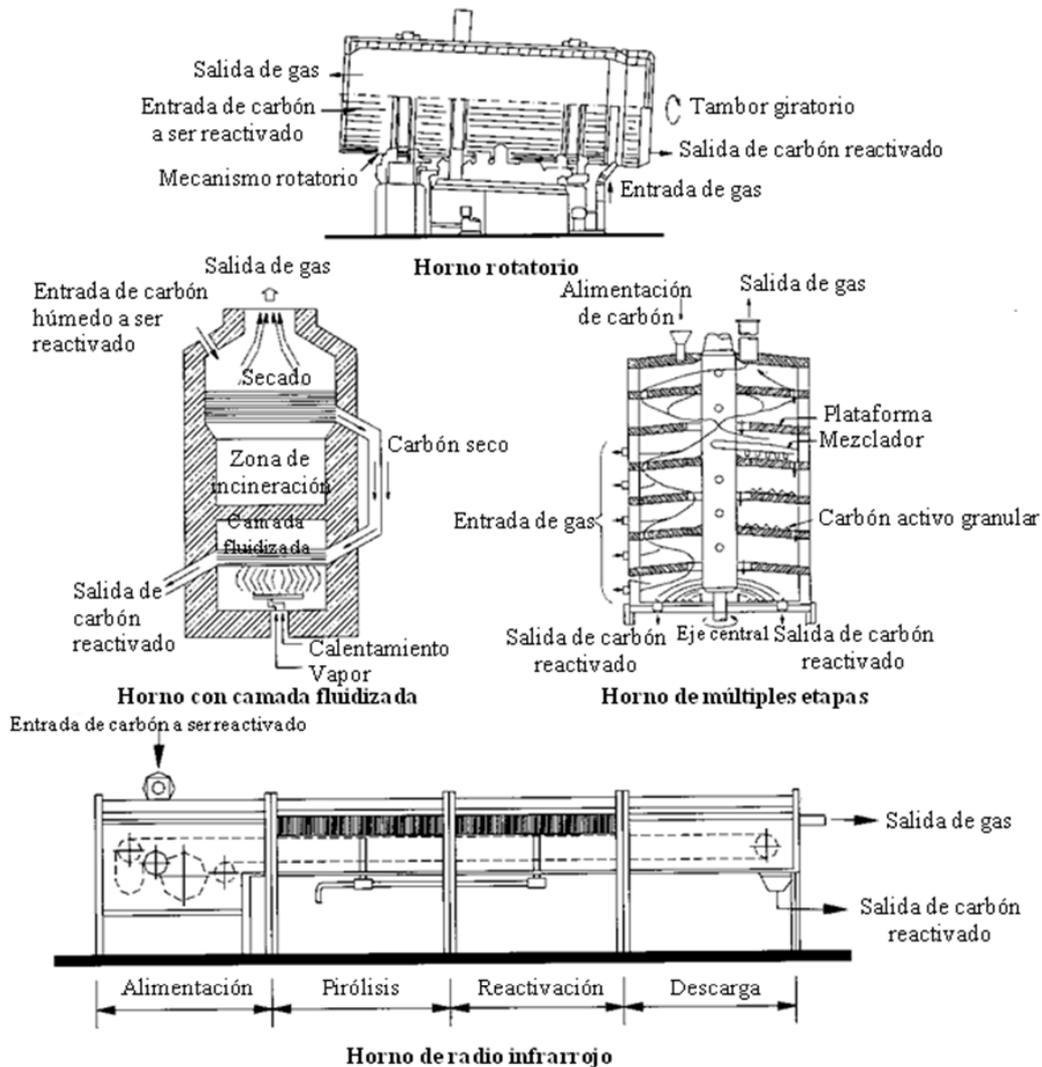


Figura 6.20 – Equipos usados para la reactivación del GAC (Di Bernardo y Dantas, 2005)

En la regeneración química, se usa un solvente para extraer los compuestos adsorbidos, por medio del pH, a una temperatura aproximada de 100°C. Este proceso fue desarrollado por la empresa francesa Degremont y su aplicación aún es muy limitada (Kawamura, 2000).

En la regeneración, las características físicas originales del carbón se recuperan. Con todo, si el carbón ha sido utilizado para la eliminación de fenol, sus características de adsorción se ven disminuidas (Masschelein, 1992).

Los factores importantes que afectan la calidad del producto regenerado, además de lo expuesto anteriormente, son principalmente aquellos que afectan la etapa de oxidación, como: el tipo de gas oxidante, el tiempo y la temperatura de oxidación, la cantidad y tipo

de adsorbato en el carbón, el tipo y la cantidad de sustancias inorgánicas que se acumulan en el carbón, y el tipo de carbón activo (AWWA, 1990).

AWWA, ASCE (1997) recomienda la regeneración del carbón activo de una manera que no contamine el ambiente. Para esto, se deben utilizar limpiadores y dispositivos de post-combustión para minimizar la emisión de partículas y gases, respectivamente. Los dispositivos de post-combustión sirven para oxidar los compuestos orgánicos, y los limpiadores sirven para eliminar las partículas y cualquier especie de producto químico soluble del flujo de gas. Es importante controlar el gas debido a la producción de dioxinas y furanos durante la regeneración. Por esta razón, la primera consideración en el diseño debe ser el control de la calidad del aire local (AWWA, ASCE, 1997).

6.6 – DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS DE CARBÓN ACTIVO

La disposición de los residuos de carbón activo es de gran importancia ambiental, considerando su utilización en el tratamiento de agua potable. El GAC agotado debe ser eliminado, ya que el proceso de adsorción es reversible y la exposición del GAC agotado a la percolación del agua de la lluvia, por ejemplo, puede llevar a la lixiviación de los compuestos adsorbidos y posiblemente a la contaminación del suelo y del agua subterránea. Quizás la mejor solución para el GAC agotado sea la destrucción térmica de los compuestos adsorbidos por regeneración térmica o la combustión del GAC. El PAC agotado puede dar problemas de lixiviación similares a los del GAC si es desechado en tierra (AWWA, 1990).

6.7 – ANTECEDENTES

Existen muchos estudios disponibles sobre la presencia de los disruptores endocrinos en cuerpos de agua, como en ríos, lagos y agua residual, pero se han realizado pocos estudios para evaluar su evolución durante el tratamiento del agua (Snyder et al., 2003, citado por Choi et al., 2005). Algunos de estos estudios, encontrados en la bibliografía, referentes a la eliminación de los disruptores endocrinos, principalmente el nonilfenol y la estrona, usando el GAC y/o el PAC como tecnología de tratamiento, se presentan en este subtítulo.

Con el objetivo de obtener datos fundamentales sobre la eliminación de disruptores endocrinos del grupo alquilfenol (AP) por adsorción, Iwasaki et al. (2002) prepararon siete carbones con área específica oscilando desde 513 hasta 1828 m²/g de cáscara de coco y construyeron las isotermas de adsorción para los alquilfenoles con cadenas conteniendo desde 5 hasta 9 carbonos. La cantidad de APs adsorbidos para 10 µg/L fue mayor para los AP con una cadena lineal de 5 hasta 7 átomos de carbono, comparada con los APs con cadenas ramificadas de 8 hasta 9 átomos de carbono. Ellos concluyeron que todos los APs fueron altamente adsorbidos por todos los carbones, menos por el carbón que presentaba la menor área superficial específica.

Para investigar la adsorción de nonilfenoles (NPs), Iwasaki et al. (2002) también hicieron experimentos con cuatro carbones activos fabricados de diferentes materiales. Estos experimentos han indicado que el carbón activo hecho de cáscara de coco tiene un alto poder de adsorción, incluso para concentraciones muy bajas de nonilfenol (1µg/L), debido a su menor diámetro del poro.

Kim et al. (2007) investigaron la eliminación de varios disruptores endocrinos, entre ellos la estrona, durante algunos procesos de tratamiento de agua potable y de agua residual, tanto en escala piloto como a escala real. Ellos encontraron que los métodos de tratamiento convencional de agua potable fueron relativamente ineficientes para la eliminación de estos contaminantes, mientras que el GAC presentó una eficiencia de aproximadamente el 99% en la eliminación de los DEs.

Fukuhara et al. (2006) determinaron la capacidad de adsorción de la estrona (E1) y del 17β – estradiol (E2), en agua pura y en agua de río, por ocho tipos de carbones activos, con varias distribuciones de tamaño de poro, con objetivo de reducir la contaminación del ambiente acuático. Para esto, ellos construyeron las isotermas de adsorción, basadas en el modelo de Freundlich, habiendo encontrado, para la concentración de equilibrio igual a $1 \mu\text{g/L}$ de E1 y de E2, en agua pura, los rangos de $25,6 - 73,5 \text{ mg/g}$ para E1 y de $21,3 - 67,6 \text{ mg/g}$ para el E2. Para 1 ng/L de E2 en agua de río, el rango encontrado fue de $0,14 - 0,20 \mu\text{g/g}$ y para el efluente secundario de la planta de tratamiento de agua residual fue de $0,28 - 1,0 \mu\text{g/g}$, para la misma concentración de equilibrio del E2 (1 ng/L). Ellos analizaron la diferencia de la cantidad de los contaminantes adsorbida por el carbón activo con base a la hidrofobicidad de los disruptores endocrinos; del área superficial específica y del diámetro medio del poro del carbón; de la diferencia de la capacidad de adsorción y de las tasas de sustancias presentes juntamente con los analitos estudiados. Ellos concluyeron que la capacidad del carbón activo por adsorber la E1 fue 8% mayor que para el E2, debido a su mayor hidrofobicidad, y que hubo una reducción de la adsorción de E2 en el agua del río y en la planta de tratamiento de agua residual, de cerca de 1 millón de veces, debido a una gran cantidad de sustancias presentes compitiendo con la adsorción del E2.

Zhang y Zhou (2005) utilizaron varios adsorbentes, entre ellos el carbón activo en grano (GAC), para adsorber la E1 y el E2 del agua. Ellos observaron que la cinética de adsorción dependió del adsorbente y del compuesto presente; y que el GAC presentó una alta capacidad de adsorción para los dos disruptores endocrinos, con una constante de adsorción máxima de 9290 mL/g para la E1 y de 12200 mL/g para el E2. Ellos pudieron concluir que la adsorción fue afectada por las condiciones ambientales, principalmente por la concentración de adsorbente y por la presencia de tensioactivos o ácidos húmicos. Con el aumento de la cantidad de adsorbente, hubo una disminución en la capacidad de adsorción, debido a la presencia de coloides, que se pueden unir a los disruptores endocrinos. La presencia de tensioactivos o ácidos húmicos disminuyó la capacidad de adsorción del GAC, probablemente porque los tensioactivos mejoran la solubilidad de los contaminantes en el agua y los ácidos húmicos tienen la capacidad de unirse a ellos. Ellos también concluyeron que el carbón activo tiene muy buena capacidad para eliminar la E1 y el E2 del agua residual.

Choi et al. (2005) encontraron que la adsorción por el GAC fue eficiente en la eliminación de disruptores endocrinos, como el nonilfenol y el bisfenol-A, presentando altos valores de K_{ow} (hidrofobicidad). De acuerdo con su investigación, el nonilfenol y el bisfenol-A fueron efectivamente adsorbidos por todos los carbones ensayados, incluso los carbones usados anteriormente. Y el nonilfenol fue más adsorbido que el bisfenol-A.

De acuerdo con Chang et al. (2004), el carbón activo en polvo (PAC) puede ser efectivo para eliminar la estrona del agua, dependiendo de la dosis y del tiempo de contacto con el PAC. Ellos concluyeron que la adsorción de la estrona por el PAC puede ser limitada por

la difusión en la película y por la difusión en la superficie interna del carbón, cuyos valores encontrados en este trabajo fueron $1,59 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ y $0,6 \text{ cm}/\text{min}$, respectivamente. Pero, Kim et al. (2002), citados por Choi et al. (2005) investigaron la capacidad de tratamiento de agua para eliminar los disruptores del agua y concluyeron que el PAC no puede ser una alternativa aceptable para la eliminación de los disruptores endocrinos del agua debido a su baja eficiencia en la eliminación. Para un tiempo de 15 minutos de contacto, el PAC eliminó solamente el 25 – 40% de bisfenol-A y de nonilfenol. Por otro lado, en sus estudios, la eliminación de los DEs fue eficiente con el GAC para un tiempo de contacto (EBCT) de 15 minutos.

Nevskaia y Guerrero-Ruiz (2001) estudiaron la adsorción del fenol y del nonilfenol por carbones activos en solución acuosa. Ellos observaron que las moléculas de fenol son adsorbidas físicamente por medio de sus cadenas aromáticas en las superficies de los carbones y los grupos OH no mostraron interferir en el proceso de adsorción. En contrapartida, el nonilfenol mostró interactuar con los grupos ácidos carboxílicos de la superficie del carbón por medio de los enlaces de hidrógeno. Cuando la solución presenta bajas concentraciones de nonilfenol, él se adsorbe como una molécula simple y el grupo nonil no permite la influencia del anillo aromático debido a un impedimento estérico.

Abe (1999) citado por Iwasaki et al. (2002) estimó la capacidad de adsorción de cerca de 70 disruptores endocrinos en carbón activo por su estructura química y demostró que la adsorción por carbón activo es muy efectiva para la eliminación de estos disruptores. El mismo autor muestra que este método de adsorción es efectivo para la eliminación de varios tensioactivos no iónicos.

Paune et al. (1998) evaluaron la implementación del método de filtración con el GAC para obtener mejor calidad del agua potable, determinando la eliminación del nonilfenol y de otros disruptores endocrinos del agua. En esta planta de tratamiento que suministra agua del Rio Llobregat, el tratamiento incluye la pre-cloración, coagulación con policlorosulfato de aluminio, floculación con poliacrilamida, sedimentación, filtración con arena y cuatro columnas de GAC operando en paralelo en escala piloto. La captación y el comportamiento de estos contaminantes en estas columnas piloto eran controladas en pequeñas columnas (100 g de GAC), puestas en serie, antes de cada columna grande. Para la selección del mejor carbón, entre 6 GACs diferentes, se utilizó agua del río Llobregat. La implementación del GAC al sistema de tratamiento mejoró mucho la calidad del agua potable en cuanto a la eliminación de los DEs.

De acuerdo con EPA (2001), la mejor tecnología para eliminar los disruptores endocrinos para potabilizar el agua es el GAC. Ensayos en escala de laboratorio, provando la eliminación del nonilfenol por el GAC, obtuvieron el valor calculado de “k” (coeficiente que sirve para medir la capacidad del GAC eliminar el analito) igual a 19,406 para el agua con pH igual a 7,0; el valor “1/N” igual a 0,37 y el valor “k” obtenido experimentalmente utilizando las isotermas igual a 250. De acuerdo con ellos, el valor de “k” (obtenido de las isotermas) mayor que 200 indica que el proceso es considerado económicamente posible. Pero, condiciones específicas pueden afectar el porcentaje de eliminación por el carbón, como por ejemplo la competición entre los contaminantes.

Tanghe y Verstraete (2001) aplicaron el GAC para eliminar el nonilfenol del agua y constataron que la capacidad de adsorción de este carbón activo para el NP fue de, por lo

menos, 100 mg/g de carbón. De acuerdo con estos datos, ellos concluyeron que un filtro de GAC, a gran escala, es suficiente para eliminar concentraciones importantes de NP (10µg/L) del ambiente. Consecuentemente, existiendo la tecnología de tratamiento con GAC para el agua potable, esta puede proteger al consumidor de la entrada de los microcontaminantes xeno-estrógenos NP en el agua potable.

Delante de estas investigaciones, se puede destacar que el GAC es una opción muy importante para eliminar disruptores endocrinos del agua, mientras que el PAC está extremadamente asociado a la dosis y al tiempo de contacto entre el carbón y el DE. Pero, aún hace falta mayores investigaciones sobre la eficiencia de los tratamientos y los mecanismos de adsorción actuantes, para comprender mejor y poder utilizar esta tecnología para la mejorar de la calidad de las aguas potables.

